National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-37456-4

Canada

À mon oncle qui m'inspire
la force de volonté
et la soif d'apprendre

J'aimerais également remercier tout le personnel de la Ville de Laval et de l'usine de filtration Ste-Rose et tout particulièrement: Messieurs Jean Lavoie, Michel Leclerc, Normand Arcouette, Daniel Duchesne et Madame Chantal Morissette. Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Pierre Brisebois président de la firme Vallée Lefebvre et Associés pour l'intérêt qu'il a montré pour ce projet.

J'exprime aussi mon amitié et une grande gratitude à toute l'équipe de recherche de la Chaire Industrielle, employés et étudiants: Josée Coallier, Patrick Laurent, Souleymane Ndiongue, Benoit Barbeau, Boniface Koudjonou, Jacinthe Maillit, Julie Philibert, Sylviane Désautels, Isabelle Bénard, Shoukofeh Nour Husseinan, Nathalie Facile, Isabelle Myre et Jean-François Baudet.

Je ne saurais oublier le support moral de mon cher George, de mes amis et surtout de mon amie d'enfance Marleine et de ma grande famille: mes parents, mon oncle Joseph Ignace, Rami, Dolly, Rick, Riad, May, Jessica, Rechddi, Rabih, Jessica la grande, Sarah et mon petit frère Roger.

SOMMAIRE

Le suivi du taux de corrosion constitue une partie intégrale et fondamentale de tout programme de contrôle de la corrosion. Les méthodes de mesure standard existantes, bien qu'elles soient précises et reproductibles, sont dispendieuses et requièrent de longues périodes d'exposition. La méthode de polarisation linéaire vient remédier à ces restrictions, c'est l'une des méthodes de mesure électrochimique du taux de corrosion. Cette méthode consiste à appliquer un potentiel de polarisation faible sur des électrodes de mesure, le courant de corrosion mesuré est directement converti en taux de corrosion. Cette méthode, en plus de donner des mesures instantanées et reproductibles, ne requiert pas de longues périodes d'exposition du métal, ce qui n'est pas le cas avec les méthodes de référence (mesure de perte de poids, dissolution des métaux).

La méthode de polarisation linéaire est largement appliquée dans les milieux industriels où les taux de corrosion sont élevés, comme le milieu pétrolier. Son application dans le domaine de l'eau potable s'avère limitée à cause de la faible conductivité (haute résistivité) et de la faible corrosivité de celle-ci. En effet, comme toutes les méthodes de mesure électrochimique, la méthode de polarisation linéaire requiert un électrolyte à conductivité élevée. À ajouter aussi, que cette méthode est limitée aux métaux subissant de la corrosion uniforme. Son application sur des métaux hétérogènes comme la fonte et l'acier se trouve assez critique.

Le présent projet consiste à valider la reproductibilité de la méthode de polarisation linéaire dans le domaine de l'eau potable et ceci sur des matériaux hétérogènes pouvant subir de la corrosion par piqûres. Les appareils de mesure utilisés pour ces fins sont de type AquaCorr™ fournis par la compagnie Armatek Ltée et fabriqués par Rohrback

Cosasco Systems. Le milieu d'incubation des électrodes est de l'eau filtrée provenant de l'usine pilote Ste-Rose (Ville de Laval). Cette eau a les caractéristiques suivantes: pH ≈ 6,50, alcalinité ≈ 17 mg/l $CaCO_3$, conductivité ≈ 100 µmhos/cm et concentration d'oxygène dissous entre 9 et 11 mg/l O_2.

La reproductibilité des appareils était difficile à démontrer avec des électrodes de fonte grise ayant la même composition que les conduites en fonte présentes dans le réseau de distribution de la Ville de Laval. Des mesures de taux de corrosion effectuées sur ce type d'électrodes exposées dans le même type d'eau ont montré une variabilité interélectrode. La source de cette variabilité n'est pas connue, mais l'hétérogénéité du matériau apparaît comme la source la plus probable. Ainsi, l'acier carbone a été choisi comme matériau d'électrode. C'est un métal ferreux plus homogène que la fonte et assez représentatif. Son comportement vis-à-vis de la corrosion et assez comparable à celui de la fonte grise.

Différentes stratégies de contrôle de la corrosion ont été évaluées, soit par ajustement de l'alcalinité/pH de l'eau, soit par injection d'inhibiteurs (silicates, phosphates). Les résultats ont montré que la méthode de polarisation linéaire est applicable dans le domaine de l'eau potable même avec un métal hétérogène tel que l'acier carbone. Des mesures reproductibles peuvent être obtenues dans une période de temps très courte (3 à 10 jours). Les principaux résultats sont les suivants:

1. La comparaison des mesures de taux de corrosion effectuées dans le même type d'eau a montré une bonne convergence entre les résultats avec un écart type inférieur à 0,4 mpy (millièmes de pouce par année).

2. La comparaison entre les différentes stratégies de contrôle de la corrosion pour une période d'incubation de 14 jours, permet de conclure que:
   - l'ajustement de l'alcalinité à 100 mg/l $CaCO_3$ (avec du bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$)) et du pH à 9,0 (avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH)) a réduit le taux de corrosion de 40 %;
   - l'ajout de silicates de sodium (10 mg/l SiO_2) a réduit le taux de corrosion de 25 %; ce traitement a été testé à deux pH différents (7,7 et 9,0, ajusté avec de la chaux), l'impact du pH avait un effet très minime sur l'efficacité des silicates;
   - les phosphates (2 mg/l PO_4) à pH 7,7 ont été légèrement moins efficaces que les silicates;
   - à pH élevé (9,0, ajusté avec de la chaux), les mesures de taux de corrosion ont montré une chute assez importante de 23 %.

3. Pour toutes les conditions testées, les résultats obtenus avec la méthode de polarisation linéaire ont été comparables aux résultats obtenus avec la méthode de perte de poids.

ABSTRACT

Monitoring corrosion rates is an integral and a fundamental part of every corrosion control program. The existing standard measurement methods, although precise and reproducible, are costly and require long periods of metal exposure. The linear polarization method, which is one of the electrochemical measuring methods of corrosion rate, counteracts these restrictions. This method consists of applying potentially low polarization between two measuring electrodes, the flowing of the measured corrosion current directly converted into a corrosion rate. This method not only provides instant and reproducible measures, it also does not require long periods of exposition of the metal, which is not the case with the reference methods (weight loss measurement, metal dissolution).

The linear polarization method is widely applied in industrial environments where the corrosion rates are high, as in the petroleum industry. Its application in the area of potable water is rather limited because of the low conductivity (high resistivity) of drinking water and of the low corrosion rates. In fact, like all electrochemical measuring methods, the linear polarization method requires a highly conductive electrolyte. This method is also limited to the prediction of corrosion rates for an uniform corrosion. Applying it to an heterogeneous metal such as cast iron is a challenge.

The major objective of this research project was to validate the reproducibility of the linear polarization method applied to an heterogeneous metal immersed in potable water. The instruments of measure used for that purpose are the AquaCorr™ type supplied by Armatek Ltée and made by Rohrback Cosasco Systems. The electrodes incubation environment is the filtered water from the Ste-Rose plant (Ville de Laval). This water has

- The phosphates (2 mg/l PO_4) at pH 7.7 are slightly less efficient than silicates at the same pH.
- A high pH (9.0, adjusted with lime) causes the corrosion rate to drop significantly by 23%.

3. For all the condition tested, the results with the linear polarization method are similar to those obtained with the reference method (weight loss).

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iv
REMERCIEMENTS v
SOMMAIRE iv
ABSTRACT x
TABLE DES MATIÈRES xiii
LISTE DES TABLEAUX xvii
LISTE DES FIGURES xix
LISTE DES ANNEXES xxi

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 3
1.1 Mécanisme de la corrosion 3
1.1.1 Aspect électrochimique de la corrosion dans un milieu aqueux 3
1.1.1.1 Théorie de double couche 5
1.1.1.2 Potentiel d'électrode et série galvanique 6
1.1.1.3 Notion de pile électrochimique 7
1.1.1.4 Diagramme de Pourbaix 10
1.1.1.5 Notion de polarisation - Diagramme d'Evans 12
1.1.1.6 Passivation et formation de film protecteur 14
1.1.2 Aspect morphologique de la corrosion 17
1.1.2.1 Corrosion uniforme 18

CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES 71

2.1 Instrument de mesure du taux de corrosion: Les CORRATER® 71

2.1.1 Application générale 71

2.1.2 Sondes de mesure du taux de corrosion 74

2.1.3 Principe de fonctionnement des appareils AquaCorr™ 75

2.1.4 Conditions d'exploitation des appareils AquaCorr™ 78

2.1.5 Indice de piqûres vs taux de corrosion générale 80

2.2 Les électrodes de mesure 82

2.2.1 Les types d'électrodes disponibles et leur durée de vie 82

2.2.2 Les électrodes de mesure utilisées 82

2.2.3 Conditionnement des électrodes usagées 84

2.3 Milieu d'incubation des électrodes 84

2.3.1 Réacteurs en plexiglas 84

2.3.2 Alimentation des réacteurs et préparation d'eau 86

2.4 Montage expérimental et conditions d'exploitation 88

2.5 Méthode de référence: mesure de perte de poids 89

CHAPITRE 3 RÉSULTATS 91

3.1 Choix du matériel de mesure 91

3.2 Optimisation des conditions expérimentales 93

3.2.1 Choix du milieu d'incubation 93

3.2.2 Choix de la fréquence de mesure optimale 97

3.2.3 Essai sur des électrodes usagées 100

3.3 Impact de la qualité d'eau et de l'ajout d'inhibiteurs sur les mesures de taux de corrosion 103

3.3.1 Reproductibilité des mesures de taux de corrosion dans le même type d'eau 103
3.3.2 Impact des différentes stratégies de contrôle de la corrosion sur les mesures de taux de corrosion 106
3.3.2.1 Impact de l'ajustement de l'alcalinité et du pH 107
3.3.2.2 Impact de l'ajout de silicates 109
3.3.2.3 Impact de l'ajout de phosphates 111
3.3.2.4 Impact de l'ajustement du pH sans ajout d'inhibiteur 113
3.4 Comparaison des mesures de taux de corrosion avec les mesures de perte de poids 115
3.5 Impact de la corrosion sur la qualité d'eau d'incubation 118
3.6 Comparaison des résultats des essais CORRATER® avec ceux obtenus lors des essais d'immersion en bécher 121

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET DISCUSSION 123
4.1 Comparaison de l'efficacité des différentes stratégies de contrôle de la corrosion ... 123
4.2 Synthèse des résultats 125
4.3 Validité des appareils de mesure et du système jar test 130
4.3.1 Reproductibilité des appareils de mesure AquaCorr™ dans le domaine de l'eau potable 130
4.3.2 Limitations du système jar test et modifications proposées 130

CONCLUSION 134
BIBLIOGRAPHIE 136
ANNEXES 146

Tableau 3.6 Comparaison des mesures de taux de corrosion avec les mesures de perte de poids 116

Tableau 3.7 Impact de la corrosion sur les paramètres de qualité d'eau 119

Tableau 4.1 Comparaison de l'efficacité des différentes stratégies de contrôle 123

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Double couche électrique à l'interface métal/liquide 5

Figure 1.2 Pile électrochimique de corrosion (a) Pile de Berger 5 (b) Surface formant un ensemble de piles locales 9

Figure 1.3 Diagramme de Pourbaix simplifié du système fer-eau 11

Figure 1.4 (a) Pile de corrosion en court-circuit (b) Diagramme d'Evans 14

Figure 1.5 Représentation schématique de la passivation 17

Figure 1.6 Courbe de polarisation théorique appliquée sur une surface métallique homogène 28

Figure 1.7 Relation i_{mes} - E_{app} résultante de la méthode de polarisation linéaire 31

Figure 1.8 Variation du taux de corrosion avec le pH (a) Cas du cuivre et du plomb (b) Cas des métaux ferreux 47

Figure 1.9 Effet de la vitesse de circulation de l'eau sur la vitesse de corrosion 53

Figure 2.1 Vue de face d'un appareil AquaCorr™ 72

Figure 2.2 Limites d'opération des appareils AquaCorr™ 73

Figure 2.3 Sonde à deux électrodes (modèle 7012) 75

Figure 2.4 Diagramme du principe de fonctionnement des appareils AquaCorr™ 77

Figure 2.5 Réacteur en plexiglas et sonde CORRATER® 85

Figure 2.6 Montage expérimental au laboratoire 88

Figure 2.7 Mesure cumulative de perte de poids 90

Figure 3.1 Mesures de taux de corosion et de perte de poids - Essai sur des électrodes de fonte grise 92

Figure 3.2 Mesures de taux de corrosion: comparaison entre l'eau ozonée et l'eau filtrée 94
Figure 3.3 Mesures d'indice de piqûres: comparaison entre l'eau ozonée et l'eau filtrée 96
Figure 3.4 Impact de la fréquence de mesure sur les mesures de taux de corrosion 98
Figure 3.5 Mesures de taux de corrosion: comparaison entre électrodes neuves et électrodes usagées 102
Figure 3.6 Reproductibilité des mesures de taux de corrosion dans le même type d'eau 104
Figure 3.7 Impact de l'ajustement de l'alcalinité/pH sur les mesures de taux de corrosion 108
Figure 3.8 Impact du pH sur l'efficacité des silicates 110
Figure 3.9 Comparaison de l'efficacité des silicates et des phosphates 112
Figure 3.10 Impact de l'ajustement du pH sur les mesures de taux de corrosion 114
Figure 3.11 Corrélation entre les taux de corrosion moyen et les pertes de poids (14 jours d'incubation) 117
Figure 3.12 Corrélation entre les taux de corrosion moyen et les pertes de poids (24 jours d'incubation) 117
Figure 4.1 Diagramme des sources d'erreurs de l'ensemble du montage 131

INTRODUCTION

La présente étude consiste à évaluer une méthode rapide de mesure du taux de corrosion des métaux immergés dans de l'eau potable. Elle fait partie d'une étude importante intitulée: "Corrosion interne des réseaux de distribution d'eau: diagnostic et intervention", réalisée dans le cadre du programme de travaux d'infrastructures Canada-Québec.

Dans un réseau de distribution d'eau potable, le suivi du taux de corrosion est un outil essentiel pour mesurer la vitesse de corrosion des métaux composants le réseau, pour étudier l'impact de la corrosion sur la qualité de l'eau et surtout pour sélectionner une stratégie de contrôle de la corrosion. Les méthodes de suivi du taux de corrosion par mesure de perte de poids ou par mesure de dissolution des métaux sont largement utilisées. Quoique précises et reproductibles, ces méthodes requièrent de longues périodes d'exposition. Par contre, les méthodes de mesure électrochimique permettent d'obtenir des réponses reproductibles dans un délai beaucoup plus bref. Le présent projet a pour objectif principal de montrer les qualités de la méthode de polarisation linéaire pour la mesure des taux de corrosion dans les eaux potables . Cette technologie est surtout valable pour les milieux à conductivité élevée et pour des matériaux subissant de la corrosion uniforme.

Les objectifs visés dans ce projet sont les suivants:

- optimiser les conditions d'exploitation des appareils de mesure utilisés (AquaCorr™) dans l'eau potable qui est un milieu de faible conductivité;
- appliquer la méthode de polarisation linéaire sur un matériel hétérogène pouvant subir de la corrosion par piqûres comme la fonte et l'acier;

CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Mécanisme de la corrosion

Telle que définie par la plupart des auteurs, la corrosion est l'attaque destructive d'un métal ou d'un alliage de métaux par réaction chimique ou électrochimique avec le milieu ambiant.

Les facteurs impliqués dans le processus de corrosion peuvent intervenir sur trois niveaux (Shreir 1976a):

- *le métal* - composition, structure atomique, hétérogénéités microscopiques et macroscopiques, propriétés mécaniques, distributions des surfaces anodiques et cathodiques, etc.
- *l'environnement* - nature chimique, concentrations des réactifs, pression, température, vitesse d'écoulement (dans le cas d'un fluide), etc.
- *l'interface métal/environnement* - cinétique des réactions d'oxydo-réduction, nature des produits de corrosion, croissance ou dissolution de la couche protectrice, etc.

1.1.1 Aspect électrochimique de la corrosion dans un milieu aqueux

Le caractère électrochimique de la corrosion dans un milieu aqueux a été longuement étudié depuis plus d'un siècle. En 1830, De la Rive a fait des études sur l'attaque du zinc par l'acide sulfurique. Il concluait que la corrosion est attribuable à un effet électrolytique

1.1.1.1 Théorie de double couche

En milieu aqueux, un métal conductible chargé d'électrons mobiles forme une structure complexe à l'interface métal/liquide. En effet, dans le phénomène d'oxydation du métal, les électrons en excès, libérés à la surface, contribuent à le charger négativement. Des molécules polaires asymétriques de H_2O sont attirées vers le métal formant ainsi une couche à la surface. Cette couche empêche la surface métallique chargée négativement d'être attaquée par les ions positifs de la solution. Ces cations, retenus au voisinage immédiat de la surface métallique sous l'effet des forces électrostatiques, attirent à leur tour des molécules polaires H_2O du milieu. On dit qu'ils sont solvatés et organisés dans une couche externe appelée couche de Helmholtz (Jones, 1996). La double couche formée assure la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. En première approximation, il est possible d'assimiler le système à un condensateur plan diélectrique chargé négativement d'un côté et positivement de l'autre. On accède à la valeur de sa capacité par des mesures d'impédance électrochimique. La figure 1.1 montre le mécanisme de formation de la double couche tel qu'illustrée par Jones (1996).

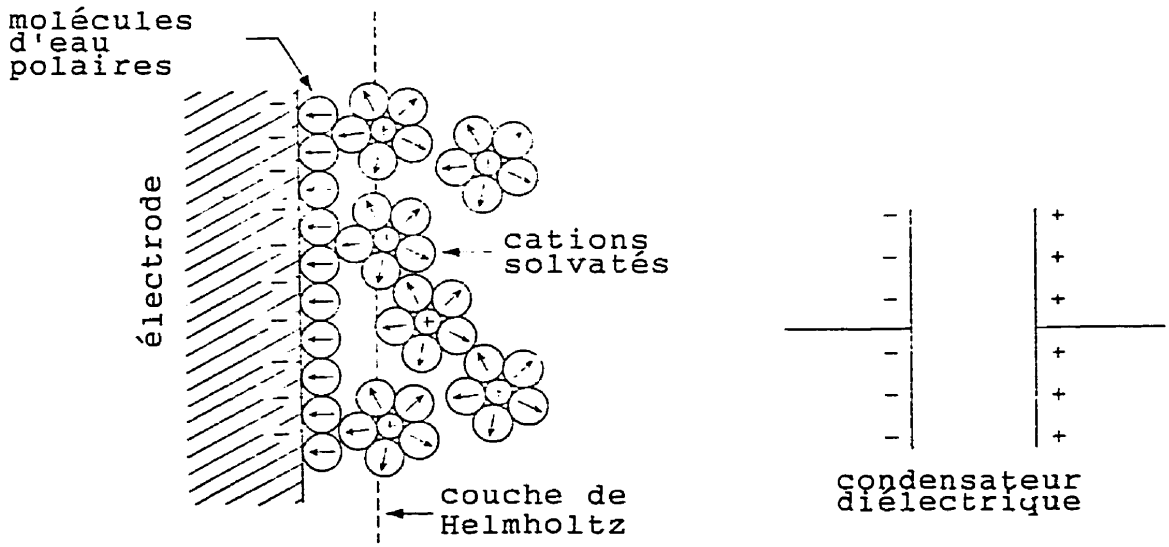


Figure 1.1 **Double couche électrique à l'interface métal/liquide** (adapté de Jones, 1996)

1.1.1.2 Potentiel d'électrode et série galvanique

La double couche électrique formée à la surface du métal correspond à une différence de potentiel entre le métal et la solution que l'on désigne sous le nom de "potentiel d'électrode". La valeur de ce potentiel d'électrode est caractéristique du métal utilisé et dépend également d'autres paramètres tels que la composition et la température de la solution environnante. Selon Snoeyink et Wagner (1996), cette valeur reflète l'étendue du déséquilibre de la réaction d'oxydo-réduction qui s'établit à l'interface métal/liquide, c.à.d. la tendance du métal à se dissocier ou à rester sous forme atomique, selon la réaction réversible suivante:

$$M \underset{réduction}{\overset{oxydation}{\rightleftharpoons}} M^{n+} + ne^{-} \qquad (1.6)$$

Le potentiel d'électrode ne peut pas être mesuré en terme absolu. Il est mesuré par rapport à une autre électrode dont le potentiel propre est fixé par convention. Cette électrode de référence est généralement l'électrode d'hydrogène. Le potentiel d'équilibre d'un métal plongé dans un milieu aqueux est calculé par l'équation de Nernst suivante:

$$E_{H,M/M^{n+}} = E^{0}_{M/M^{+}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(M^{n+})}{(M)} \qquad (1.7)$$

où: E_H = potentiel par rapport à l'électrode de référence d'hydrogène;
$E°$ = potentiel standard d'oxydation (table des constantes électrochimiques);
R = constante des gaz parfaits;
T = température en K;
n = nombre d'électrons transférés;
F = constante de Faraday;
(M^{n+}) = activité de la forme oxydée M^{n+};
(M) = activité de la forme réduite M.

La série de classification des métaux selon leur potentiel d'équilibre est dénommée par série galvanique. Le tableau 1.1 montre une série galvanique où les métaux sont classés

du métal le moins noble (le plus électronégatif donc le plus corrosif) au métal le plus noble (le plus électropositif donc le moins corrosif). La liste présentée au tableau 1 s'applique aux métaux et alliages de métaux exposés dans des eaux naturelles.

Tableau 1.1 Série galvanique de quelques métaux et alliages de métaux (adapté de Schweitzer, 1983 et de Snoeyink et al., 1996)

Extrémité anodique (plus corrosif)
Magnésium
Alliages de magnésium
Zinc
Aluminium
Cadmium
Acier ou fer
Soudure d'étain et de plomb
Plomb
Étain
Nickel
Laiton
Cuivre
Bronze
Tétanium
Monel (70% Ni et 30% Cu)
Soudure en argent
Argent
Graphite
Or
Extrémité cathodique (plus noble)

1.1.1.3 Notion de pile électrochimique

Tel que déjà mentionné, les phénomènes aboutissant à la corrosion des métaux au contact d'un milieu conducteur d'ions (électrolyte), sont régis par des réactions d'oxydo-réductions. Ces dernières sont analogues à celles que l'on rencontre dans les piles.

La formation d'une pile électrochimique nécessite la présence des quatre éléments suivants (Berger, 1984):

- une surface anodique chargée négativement;
- une surface cathodique chargée positivement;
- un milieu conducteur permettant le transfert d'électrons de l'anode vers la cathode (circuit interne);
- un électrolyte permettant le transfert d'ions entre l'anode et la cathode (circuit externe).

Si l'un de ces éléments est absent, la pile électrochimique est incomplète et la corrosion ne se produit pas. La pile électrochimique porte aussi le nom de "pile galvanique" en l'honneur de Luigi Galvani, un physicien italien, qui publia ses études électrochimiques en 1791.

Dans une pile de corrosion, l'anode et la cathode peuvent être séparées et constituer deux surfaces métalliques différentes. Elles peuvent aussi se former sur la même surface métallique, on parle alors de pile locale. Les piles locales se forment sur la même surface métallique sous l'influence d'hétérogénéité, de dissymétries physiques et structurales. Dans ce type de pile, les zones ayant le potentiel le plus électronégatif jouent le rôle de microanodes et les zones ayant le potentiel le plus électropositif jouent le rôle de microcathodes. Uhlig (1970) a présenté la notion de pile locale qui se forme dans un milieu aqueux de la façon suivante: Toute surface métallique forme un ensemble d'électrodes en court-circuit au sein même du métal. Aussi longtemps que le métal reste sec, les courants locaux et la corrosion ne sont pas observés. Mais quand le métal est exposé à l'eau ou à des solutions aqueuses, il forme des piles électrochimiques. Le fonctionnement de ces piles est accompagné de la transformation du métal en produits de corrosion.

La figure 1.2 montre deux exemples de piles électrochimiques. La pile (a), reproduite par Berger (1984), présente le processus de corrosion dans sa forme la plus simple: l'anode constitue le métal 1, soit de la fonte, la cathode constitue le métal 2, soit du cuivre, les deux sont plongées dans un électrolyte. La figure 1.2(b) présente une surface métallique constituée d'un ensemble de piles locales que l'on peut retrouver sur un métal ferreux par exemple. Sur les deux piles, les mêmes phénomènes sont observés: un courant électrique, causé par la différence de potentiel entre les deux électrodes, passe à travers le conducteur métallique (circuit interne) et l'électrolyte (circuit externe). Le phénomène de corrosion prend place afin d'établir l'équilibre entre les métaux et leur milieu. Sur l'anode se produit une réaction d'oxydation on dit que le métal se corrode sur ce site. Simultanément, une réaction non destructive de réduction prend lieu sur la cathode et produit dans la plupart des cas de l'hydrogène (H_2) (Snoeyink et al., 1996).

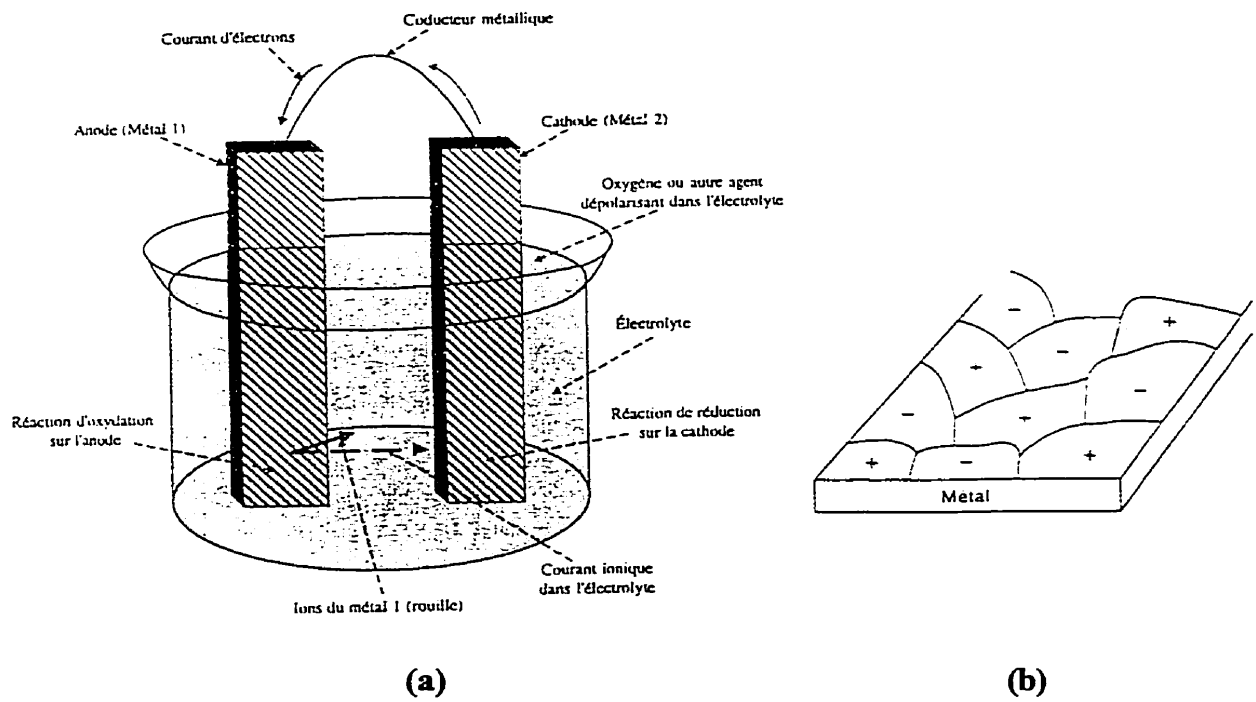


Figure 1.2 **Pile électrochimique de corrosion (a) Pile de Berger** (adapté de Berger, 1984) **(b) Surface formant un ensemble de piles locales** (adapté de Uhlig, 1970)

1.1.1.4 Diagramme de Pourbaix

Marcel Pourbaix a proposé un modèle graphique d'interprétation thermodynamique des réactions de corrosion. C'est le diagramme potentiel-pH appelé aussi diagramme de Pourbaix. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de corrosion, en fonction du pH et du potentiel d'électrode. Ils sont établis généralement à des températures de 25°C, et sont calculés à partir de l'équation de Nernst (Équation 1.7).

Pourbaix a utilisé ces graphiques pour décrire la plupart des systèmes chimiques ou électrochimiques comportant des métaux (Pourbaix, 1975). Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte des différentes réactions chimiques possibles. D'après Jones (1996), en milieu aqueux, un métal M peut réagir anodiquement selon l'une des trois réactions suivantes:

i) *formation de cations:* $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

ii) *formation d'oxydes ou d'hydroxydes:* $M + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^+ + ne^-$

iii) *formation d'anions:* $M + nH_2O \rightarrow MO_n^{n-} + ne^-$

Ainsi le diagramme de Pourbaix sera divisé en trois zones selon la formation de l'un ou de l'autre des produits de corrosion:

i) *zone de corrosion:* où la corrosion du métal est possible avec libération des ions métalliques (M^{n+}) en solution;

ii) *zone de passivation:* où le métal devient résistant à la corrosion, il est protégé par un film protecteur formé par les oxydes et hydroxydes qui sont stables dans cette zone;

iii) *zone d'immunité:* où la corrosion devient impossible, c'est une zone stable thermodynamiquement où les produits de corrosion sous forme réduite sont stables et on dit que le métal est protégé cathodiquement.

La figure 1.3 montre un exemple de diagramme de Pourbaix, soit le diagramme d'équilibre du fer simplifié. Ce dernier représente les conditions théoriques de corrosion, de passivation et d'immunité du fer dans l'eau à 25°C, pour les différents pH mesurés à la surface de l'échantillon.

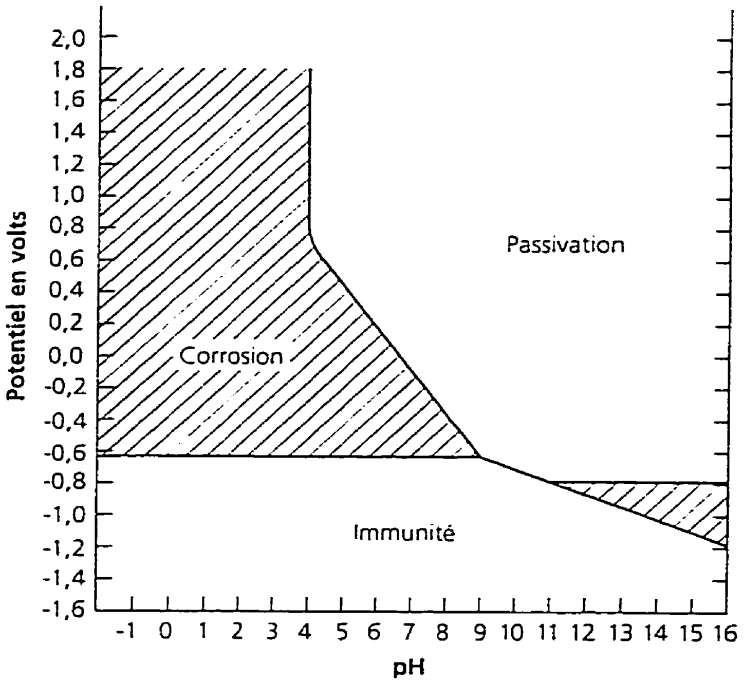


Figure 1.3 Diagramme de Pourbaix simplifié du système fer-eau (tiré de Lamoureux, 1994)

Les diagrammes d'équilibre potentiel-pH peuvent être un outil fort précieux lors des études préliminaires de la corrosion. Selon Fontana (1986), ces diagrammes permettent de:

- prédire la direction spontanée des différentes réactions électrochimiques;
- prédire la nature des produits de corrosion;
- dégager les conditions théoriques pouvant réduire ou inhiber la corrosion.

Cependant, il existe deux limites principales à l'utilisation de ces diagrammes. L'équation de Nernst, qui permet le calcul des limites des zones de stabilité, tient compte de la tension standard E° et des activités des formes oxydée et réduite du métal. Ces calculs ne sont valables que lorsque les activités des espèces réduites ou oxydées sont connues, ce qui est rarement le cas dans la pratique, surtout lorsqu'on est en présence d'un élément complexe comme le fer ou les alliages de métaux. Il faudrait en plus, insister sur le caractère thermodynamique de ces diagrammes. Ceux-ci donnent uniquement des indications sur la possibilité des réactions de corrosion, sans pour autant indiquer la cinétique de ces réactions.

1.1.1.5 Notion de polarisation - Diagramme d'Evans

Pour définir la vitesse des réactions de corrosion, il faut tenir compte du courant qui traverse les éléments locaux. La densité apparente du courant représente l'intensité totale répartie sur la surface entière du métal sans tenir compte de la distribution des anodes et des cathodes sur cette surface (Hömig, 1966). Dans une micropile locale la microanode et la microcathode sont en court circuit et au même potentiel. Le courant résultant qui est la différence algébrique entre le courant anodique et le courant cathodique est appelé courant de corrosion. L'étude pratique de cette micropile est difficile car on ne peut pas isoler l'anode de la cathode pour déterminer leurs potentiels respectifs ainsi que le courant de corrosion. Cependant, lorsqu'on dispose d'une pile où l'anode et la cathode sont distinctes, des mesures deviennent possibles.

Considérons de nouveau la pile reproduite par Berger (1984) présentée à la figure 1.2(a). Cette pile est constituée de deux métaux éloignés dans l'échelle électrochimique. La fonte

constitue l'anode *(A)* et le cuivre constitue la cathode *(C)*. En circuit ouvert, on peut mesurer le potentiel de chacune des électrodes *(E_A et E_C)*. Lorsqu'un courant d'intensité i circule dans la pile, on constate que le potentiel de la cathode diminue et prend la valeur E_{CI} et celui de l'anode augmente et prend la valeur E_{AI}. Autrement dit, l'anode devient plus cathodique et la cathode devient plus anodique et la différence de potentiel entre les deux décroît.

- La différence E_{CI} - E_C = η_C est appelée *surtension cathodique* ou *polarisation cathodique*, elle est négative, car elle consiste à augmenter les charges négatives sur la cathode (Jones, 1996).
- La différence E_{AI} - E_A = η_A est appelée *surtension anodique* ou *polarisation anodique*, elle est positive, car elle consiste à diminuer les charges négatives sur la cathode (Jones, 1996).

En faisant encore varier i, on remarque que pour une certaine valeur i_c de l'intensité, l'anode et la cathode prennent une même valeur de potentiel E_m appelé *potentiel moyen ou mixte*. i_c, *le courant de corrosion* correspond à l'intensité maximale que pourra débiter la pile fonte-cuivre dans le milieu considéré.

La figure 1.4 montre tous les éléments de la pile et les courbes de polarisation avec tous les paramètres définis ci-haut. Le diagramme de polarisation est dénommé diagramme d'Evans en l'honneur de ce dernier. La branche supérieure est la branche cathodique et la branche inférieure est la branche anodique. Le potentiel moyen ou mixte E_m et l'intensité du courant de corrosion i_c correspondent au point d'intersection des deux courbes. Ce diagramme d'Evans est particulièrement utile à cause de sa simplicité pour illustrer les phénomènes fondamentaux de la corrosion. À partir de ce diagramme on peut déterminer si la corrosion est contrôlée anodiquement ou cathodiquement. En effet, les deux courbes

anodique et cathodique ne sont pas toujours symétriques, autrement dit la cinétique des deux réactions anodique et cathodique n'est pas toujours la même. Lorsque la pente ou l'inclinaison de la courbe anodique est plus élevée que celle de la courbe cathodique, une variation légère de la courbe anodique entraîne une variation importante de l'intensité de courant de corrosion, et on dit que la corrosion est contrôlée anodiquement. Dans le cas contraire, on dit que la corrosion est contrôlée cathodiquement.

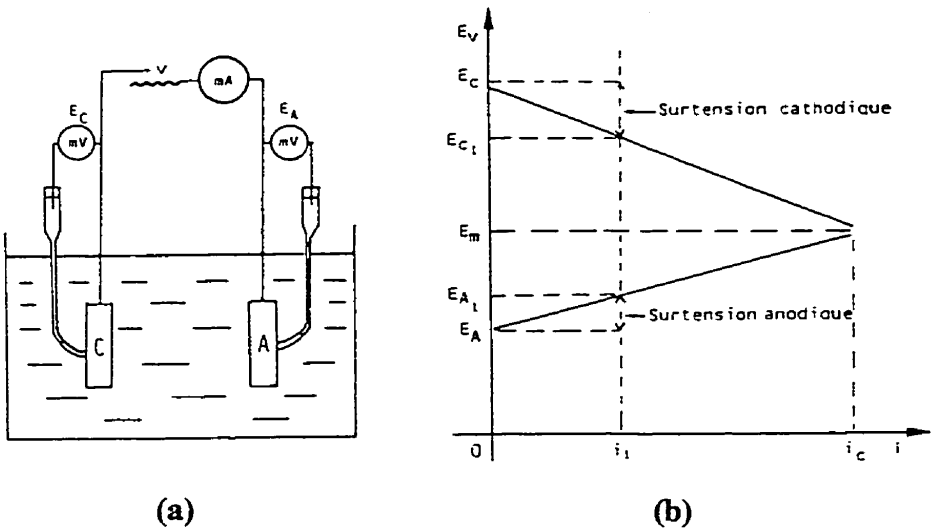


Figure 1.4 **(a) Pile de corrosion en court-circuit (b) Diagramme d'Evans** (tiré de Basalo et al., 1987)

1.1.1.6 Passivation et formation de film protecteur

Il n'existe aucune définition communément acceptée pour la passivation, même si le sujet a été largement discuté depuis plus d'une décennie. Certains scientifiques sont partisans de la théorie de formation d'un film protecteur, tandis que d'autres préfèrent la théorie d'agencement d'électrons. Il est fort probable que ces deux théories se complètent (Lamoureux, 1994).

Uhlig (1970) explique deux points de vue concernant la nature du film de passivation. Le premier précise que le film passif constitue une barrière de diffusion aux produits de réaction, par exemple l'oxyde métallique ou un autre composé qui sépare le métal de son milieu et ralentit la vitesse de réaction. C'est la théorie de *passivité par formation de film d'oxyde*. Le second point de vue précise que les métaux passifs sont couverts d'un film chimisorbé, par exemple de l'oxygène ou des ions passivants. Un tel film déplace les molécules d'eau adsorbées et ralentit la vitesse de dissolution anodique en entraînant l'hydratation des ions métalliques. On peut encore dire que les espèces adsorbées diminuent la densité du courant ionique. C'est la théorie de *passivité par adsorption*.

La figure 1.5 illustre schématiquement le comportement électrochimique typique d'un métal passivant. Cette courbe de polarisation présente la variation de la densité du courant anodique d'un métal passivant en fonction de son potentiel d'oxydation. Au début de la courbe, le métal se comporte comme un métal actif; la densité du courant anodique (donc le taux de corrosion) augmente avec le potentiel jusqu'à atteindre une valeur critique i_{crit}. Cette dernière correspond à un potentiel critique appelé *potentiel de passivation* E_{pp}. Au-delà de ce potentiel une couche passivante d'oxyde se forme, et le métal passe de l'état actif à l'état passif. À ce point la densité du courant diminue brusquement jusqu'à une valeur appelée *densité de courant de passivation* i_{pass}. Le taux de corrosion d'un métal lors de son passage de la phase active à la phase passive, peut baisser d'un facteur de 10^4 à 10^6 (Fontana, 1986; Jones, 1996). À l'état passif, la densité du courant (donc le taux de corrosion) demeure indépendante du potentiel. À la fin du palier, il existe un point à partir duquel la densité du courant augmente de nouveau avec le potentiel, ce point correspond au *potentiel de transpassivation* E_b, et on dit que le métal passe à l'état transpassif. Souvent le film de passivation perd sa stabilité à ce stade et il n'est plus uniforme, dans ce cas, le potentiel de transpassivation est appelé potentiel de piqûre. Sur le plan pratique, on cherche à développer des alliages avec une densité de

courant de passivation E_{pp} suffisamment négatif et un potentiel de transpassivation E_b aussi positif que possible (Landolt, 1993).

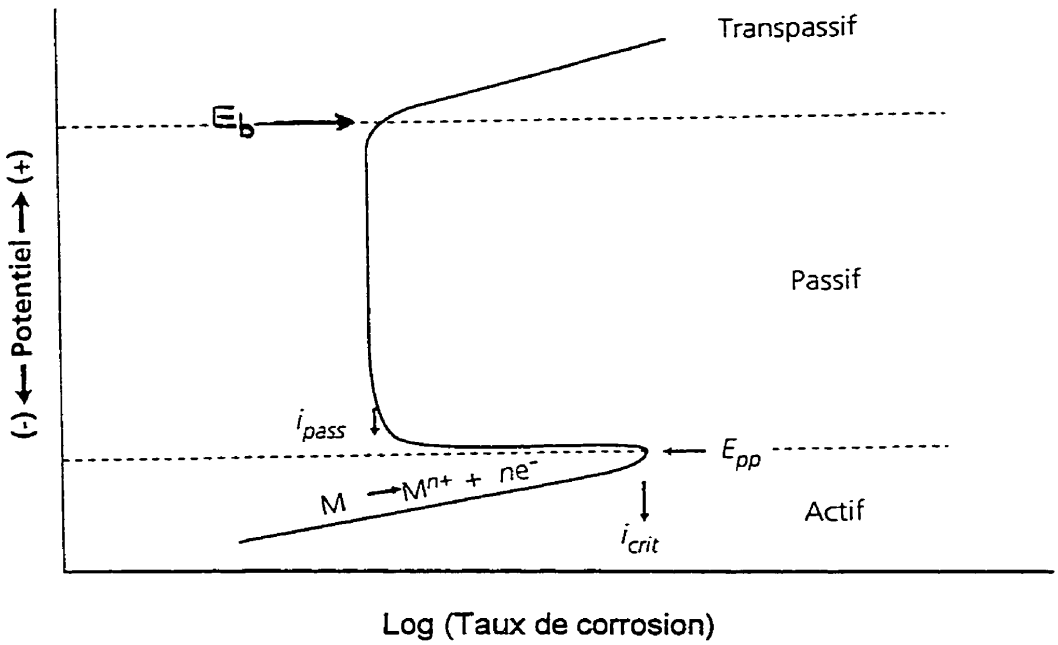


Figure 1.5 Représentation schématique de la passivation (tiré de Lamoureux, 1994)

1.1.2 Aspect morphologique de la corrosion

La corrosion peut se produire sous plusieurs formes. L'aspect morphologique que prend la corrosion dépend de plusieurs facteurs entre autres de la composition du métal en question, des propriétés du film protecteur et des conditions hydrauliques du milieu (Snoeyink et al., 1996). Chaque forme de corrosion peut être identifiée par simple observation visuelle (Bosich, 1972). Les formes de corrosion les plus courantes peuvent être classées de la façon suivante:

- Corrosion uniforme ou générale
- Corrosion galvanique

- Corrosion par piqûres
- Corrosion par crevasse
- Corrosion intergranulaire
- Corrosion-érosion

Dans cette étude, les deux formes de corrosion les plus rencontrées dans un réseau de distribution d'eau sont abordées; soient la corrosion uniforme et la corrosion par piqûres. D'après Snoeyink et al. (1996), la distribution des surfaces anodiques et cathodiques sur une pièce de métal est le facteur déterminant de la forme de corrosion. Si ces surfaces sont microscopiques et très proches les unes des autres et caractérisées par de faibles différences de potentiel, la corrosion se produit uniformément sur la surface entière et on parle de corrosion générale. Par contre, si les surfaces anodiques et cathodiques sont dispersées et la différence de potentiel entre les deux est importante, la corrosion locale par piqûres est favorisée.

1.1.2.1 Corrosion uniforme

Appelée aussi corrosion généralisée, cette forme de corrosion est la plus courante. Elle se développe sur toute la surface du métal et à une vitesse presque identique en tous points. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage sur la totalité de la surface métallique. Cette forme de corrosion est la plus facile à prévoir, elle est aisément mesurable par perte de poids ou en mesurant la diminution de l'épaisseur du métal. La corrosion galvanique est une forme de corrosion généralisée qui se produit entre deux surfaces métalliques différentes.

1.1.2.2 Corrosion par piqûres

Les piqûres constituent une forme d'attaque extrêmement localisée et peuvent aboutir au percement du métal. Quand l'anode, ou la zone anodique, se limite en un seul point, la corrosion s'installe à cet endroit et il en résulte une pénétration profonde de la corrosion.

La corrosion localisée peut être classifiée comme corrosion par piqûres lorsque le diamètre de la cavité formée à la surface est égal ou inférieur à la pénétration (Newman, 1984; Fontana, 1984). Les piqûres représentent une des formes de corrosion les plus destructrices. Elles provoquent la détérioration des équipements par perforation avec seulement un faible pourcentage de perte de poids (Bosich, 1972).

Tout défaut superficiel du métal peut constituer une parfaite amorce de piqûres; les impuretés, les limites des grains métalliques et les entailles constituent des exemples de différences métallurgiques ou mécaniques dans le métal lui-même. Toutes ces imperfections déclenchent la corrosion par formation de piles locales sur la surface métallique. L'accumulation des produits de corrosion dans les piqûres augmentent l'effet de la pile. À ajouter aussi, les ruptures locales de la couche protectrice ou de la couche de passivation sur le métal conduisant à l'apparition de petites zones anodiques. La surface environnante passivée se comporte comme une cathode et avec un rapport défavorable de surface (Hömig, 1966; Jones, 1996). Habituellement, sur une surface donnée, moins il y a de piqûres, plus l'intensité de l'attaque est grande (Bosich, 1972).

Les piqûres sont considérées comme un phénomène autocatalytique. Une fois qu'elles débutent, elles pénètrent dans le métal de plus en plus rapidement et travaillent sous la surface en croissant. Ce qui paraît est minime comparativement à l'action sous-jacente.

1.2 Mesure du taux de corrosion

1.2.1 Suivi de la corrosion: un outil essentiel

Les objectifs visés par un programme de suivi de la corrosion interne dans un réseau de distribution d'eau potable sont à la fois d'ordre sanitaire, esthétique et économique (Reiber et al., 1996). Il s'agit de:

- déterminer la vitesse de corrosion des différents métaux composants le réseau;
- déterminer l'impact de la corrosion sur la qualité de l'eau qui circule dans le réseau;
- étudier les mécanismes chimiques ou autres à l'origine de la corrosion;
- évaluer les différents aspects morphologiques de la corrosion (corrosion générale, par piqûres, etc.)
- sélectionner une stratégie de contrôle de la corrosion

  ⇒ Optimiser les programmes de contrôle de la corrosion.

Les méthodes de mesure du taux de corrosion sont divisés en 4 catégories (Reiber et al., 1996):

1. la mesure de perte de poids
2. la dissolution de métaux
3. la consommation d'oxygène
4. les mesures électrochimiques

Pour choisir une méthode de mesure du taux de corrosion, il faut tenir compte de l'objectif visé du suivi, du coût de la méthode sélectionnée et du temps requis pour avoir une réponse reproductible.

1.2.2 Méthodes de mesure du taux de corrosion

1.2.2.1 Mesure de perte de poids

Cette méthode consiste en une mesure cumulative de la perte de poids d'un coupon métallique à surface définie exposé dans un milieu corrosif pour une période donnée. C'est la méthode de mesure la plus utilisée, elles est applicable pour tous les types de métaux. Pour que cette méthode soit fiable, il est recommandé d'utiliser un nombre suffisant de coupons. Les coupons utilisés doivent posséder des caractéristiques standard de poids, surface, état de surface, etc. Le choix du matériau doit tenir compte des matériaux utilisés dans les réseaux à l'étude. La durée du test doit être suffisante pour développer une corrosion à l'équilibre et/ou une passivation (Reiber et al., 1988)

Le milieu d'incubation des coupons doit être représentatif de l'eau véhiculée dans le réseau réel. Il peut être modifié selon le besoin afin d'étudier l'effet des différentes stratégies de contrôle de la corrosion. De plus, dans la mesure du possible, le régime hydraulique auquel sont soumis les coupons devrait s'approcher ou encore mieux reproduire le régime hydraulique à la surface des conduites. Il est aussi important de considérer le ratio de la surface exposée sur le volume du milieu d'incubation. Ce facteur peut être largement différent de la situation réelle dans le réseau.

Pour fin de comparaison entre différents métaux et différentes conditions, la perte de poids doit être exprimée par unité de surface et par unité de temps d'exposition. Pour ce faire, Shreir (1976b) propose deux hypothèses qui mettent en doute la précision de cette méthode comme méthode de mesure du taux de corrosion:

conditions hydrauliques du milieu. Ces facteurs constituent les principales sources de variabilité des mesures (Reiber et al., 1996).

La mesure du taux de dissolution d'un métal est assumée équivalente aux taux d'oxydation total de ce métal, elle est directement proportionnelle à la perte de poids et/ou au taux de pénétration de surface. De nombreuses expériences (Reiber et al., 1996) ont montré une bonne corrélation entre la mesure de perte de poids et la dissolution des métaux.

Cette méthode donne une idée plus qualitative que quantitative de la corrosion. Elle peut être utile pour étudier l'efficacité des différentes stratégies de contrôle de la corrosion. L'utilisation de cette méthode est limitée pour les surfaces présentant des taux de corrosion élevés comme la fonte et l'acier. Pour les surfaces à taux de corrosion faible comme le cuivre et le plomb, ces mesures sont peu représentatives (Reiber et al., 1996).

La présence de couches protectrices de corrosion peut interférer dans la mesure du taux de dissolution du métal. Ces couches interviennent de deux manières: soit en tant que barrière pour la libération des produits de corrosion, ou en tant que réservoir pour le stockage périodique de métaux oxydés. Tout comme la méthode de mesure de perte de poids, cette méthode de mesure nécessitent des périodes d'exposition assez longues.

1.2.2.3 Consommation d'oxygène

Cette technique de mesure a été initialement utilisée par Werner (1976) pour évaluer le taux de corrosion dans les conduites en acier galvanisées. Elle a été modifiée par Kuch et

al. (1983) qui l'ont appliquée sur des conduites en acier carbone et en fonte. Werner (1992) l'a aussi appliquée aux mesures de taux de corrosion relativement faible du cuivre (Reiber et al., 1996). Ces mesures sont effectuées dans une boucle de recirculation fermée, où les conditions de température, de pression et de débit sont contrôlées. La mesure de consommation d'oxygène est effectuée à l'aide d'une sonde électrolytique. Le taux de consommation d'oxygène qui est directement proportionnel au taux d'oxydation du métal, peut être converti en perte de poids ou en taux de corrosion.

Cette méthode de mesure est basée sur l'hypothèse suivante: la réduction de l'oxygène est la principale sinon la seule réaction couplée à la réaction d'oxydation du métal (Reiber et al., 1996). Cette hypothèse est inadéquate pour la plupart des métaux impliqués dans le domaine de l'eau potable, ce qui limite l'application de cette méthode dans ce domaine.

1.2.2.4 Mesures électrochimiques

Les techniques de mesure électrochimique permettent à la fois de:

- déterminer le taux de corrosion et la cinétique des réactions impliquées dans le processus de corrosion et ceci avec des mesures instantanées convenable au processus de contrôle en continu;
- développer des modèles électriques des surfaces corrodées;
- comparer l'efficacité des différentes stratégies de contrôle de la corrosion.

Ces techniques sont applicables dans la mesure où l'on se trouve en présence de surface subissant de la corrosion uniforme comme le cuivre, le zinc et l'étain. Par contre, elles ne

sont pas toujours applicables sur les surfaces subissant de la corrosion par piqûres comme l'acier doux ou la fonte (Reiber et al., 1990).

Les principales limites d'application des mesures électrochimiques dans le domaine de l'eau potable sont les suivantes (Reiber et al., 1996):

- la faible conductivité de l'eau potable rend la mesure de potentiel de surface difficile;
- la faible capacité tampon et la faible concentration en minéraux de l'eau potable provoquent une différence notable entre les caractéristiques de l'eau mesurées à l'interface métal/solution et celle mesurées dans la solution environnante; ce qui rend difficile de déterminer les conditions chimiques dans le milieu;
- la faible corrosivité de l'eau potable rend la densité des courants de corrosion faible et difficile à évaluer avec précision.

Plusieurs appareils ont été développés et sont utilisés depuis plusieurs années en milieu industriel, principalement à cause de la rapidité de la réponse qu'ils apportent en comparaison avec les méthodes de référence (mesure de perte de poids et dissolution des métaux). Donohue (1984) précise que les méthodes électrochimiques de mesure du taux de corrosion sont plus fiables que les mesures de perte de poids. Les principales méthodes de mesure électrochimique du taux de corrosion sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

1.2.2.4.1 Polarisation par balayage potentiodynamique

Le principe de polarisation a été initialement défini par Wagner et Traude (1938), Stern et Geary (1957) et Butler (1924). Le balayage potentiodynamique consiste à appliquer un

courant sur une surface corrodée bien définie, ce qui conduit à une polarisation des piles locales: l'anode et la cathode ne sont plus en équilibre. L'évolution du potentiel est telle qu'il s'oppose au déplacement de l'équilibre et s'oppose ainsi à l'écoulement du courant (Uhlig, 1970). Le potentiel de la cathode diminue et celui de l'anode augmente ainsi la différence de potentiel entre les deux est réduite (section 1.1.1.5).

La figure 1.6 montre une courbe théorique de polarisation d'une surface métallique homogène. Elle présente les deux courbes élémentaires de polarisation anodique et cathodique. Chacune des courbes représente la fraction du courant associée à la demie réaction d'oxydo-réduction correspondante. La combinaison des deux réactions opposées sur l'anode et sur la cathode est décrite par le modèle mathématique de Butler et Volmer modifié suivant (Benjamin et al., 1990):

$$i_{mes} = i_{corr} \left(e^{2,3 \frac{E - E_{corr}}{B_a}} - e^{-2,3 \frac{E - E_{corr}}{B_c}} \right) \qquad (1.8)$$

où i_{mes} = densité du courant mesuré;
i_{corr} = densité du courant de corrosion;
E_{corr} = potentiel de corrosion;
B_a = constante anodique de Tafel;
B_c = constante cathodique de Tafel.

Au potentiel de corrosion ($E = E_{corr}$) les deux termes exponentiels s'annulent et le courant résultant est égal à zéro. Dès que le potentiel de surface est déplacé de sa position d'équilibre (E_{corr}), les réactions anodique et cathodique ne sont plus balancées. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du potentiel de corrosion, dans un sens ou dans l'autre, l'un des termes exponentiels de l'équation (1.8) prédomine et l'autre devient négligeable et ceci peut être expliqué aussi par l'allure des courbes élémentaires de la figure 1.6:

- sur la courbe anodique il existe un point "a" à partir duquel le courant cathodique devient négligeable et le courant anodique l'emporte, la courbe devient une droite semi-exponentielle; la pente de cette droite est définie par *la constante de Tafel anodique* (B_a);
- par analogie, sur la courbe cathodique, il existe un point "c" à partir duquel le courant anodique devient négligeable et le courant cathodique l'emporte, la courbe devient une droite semi-exponentielle; la pente de cette droite est définie par *la constante de Tafel cathodique* (B_c) (Fontana, 1986; Basalo, 1987).

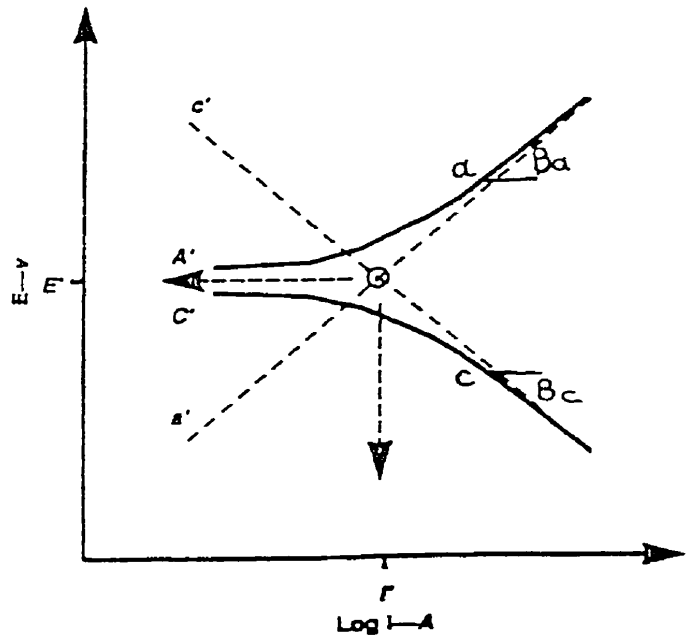


Figure 1.6 Courbe de polarisation théorique appliquée sur une surface métallique homogène (adapté de Reiber et al., 1996)

Une extrapolation linéaire des deux courbes anodique et cathodique nous permet de définir le courant de corrosion (i_{corr}); c'est l'intersection des deux droites résultantes, où les courants anodique et cathodique sont égaux. La densité du courant de corrosion peut être convertie en taux de perte de poids ou taux de pénétration exprimé en millième de pouce par année (mpy) dans le cas de corrosion uniforme.

La méthode de polarisation potentiodynamique est aussi connue sous le nom de méthode d'extrapolation de Tafel, tel que définie par Fontana (1986) et Jones (1996). En pratique, la validité de cette méthode peut être remise en question parce qu'elle s'appuie sur les hypothèses suivantes (Basalo, 1987):

- la surface des microanodes est sensiblement égale à celle des microcathodes;
- les microanodes sont le siège d'une seule réaction d'oxydation et les microcathodes le siège d'une seule réaction de réduction;
- les réactions électrochimiques sont contrôlées par une polarisation d'activation, i.e. les courbes correspondantes peuvent être assimilées à des portions exponentielles.

1.2.2.4.2 Polarisation linéaire

La méthode de polarisation linéaire, a été développée par Stern & Geary. Elle a commencé à être appliquée dans le domaine de l'eau potable depuis deux décennies. Par rapport à la méthode de polarisation par balayage potentiodynamique, elle présente un avantage double: elle n'est pas destructive de la surface du métal et la détermination de la densité du courant de corrosion est beaucoup plus rapide (Basalo, 1987).

Cette méthode peut être utilisée pour suivre au cours du temps l'évolution de la vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage de métaux tout en ne perturbant pas l'état de surface de ce dernier, et ceci par application de potentiel de polarisation faible par rapport au potentiel de corrosion (Reiber et al., 1990).

Schweitzer (1983, 1987) affirme que le principal avantage de la méthode de polarisation linéaire est que les taux de corrosion sont mesurés d'une façon instantanée. Tout

changement dans la température, la pression, la vitesse, la concentration ou le pH peut entraîner une augmentation ou une diminution du taux de corrosion qui est immédiatement mesuré. Une décision d'ajustement peut être prise immédiatement. De la même façon, Uhlig (1970) précise que cette méthode a l'avantage de permettre le calcul instantané des vitesses de corrosion de plusieurs métaux dans une grande variété de milieux et pour différentes conditions d'agitation et de température. Elle peut aussi bien être utilisée pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs ou des dépôts protecteurs que pour détecter les changements de la vitesse de corrosion en fonction du temps.

Cette technique peut être mise en oeuvre en utilisant des sondes de mesure à trois ou à deux électrodes. Au début, la mesure était faite à l'aide d'une sonde à trois électrodes: une électrode de mesure, une électrode auxiliaire et une électrode de référence. Un faible potentiel de polarisation est appliqué entre l'électrode de mesure et l'électrode auxiliaire dans le sens anodique sur l'une et cathodique sur l'autre. Lorsqu'on utilise une sonde à deux électrodes, ces dernières sont toutes les deux des électrodes de mesure, et le potentiel de polarisation est appliqué entre les deux. Le courant résultant de cette polarisation est ensuite mesuré. Une relation linéaire est établie entre la densité du courant mesuré et le potentiel appliqué, d'où le nom de polarisation linéaire. Cette relation montrée à la figure 1.7, n'est linéaire que pour une gamme de voltage variant de -10 à +10 mV par rapport au potentiel de corrosion (Reiber et al., 1996). La pente de la droite résultante est définie par la résistance de polarisation.

Après avoir déterminé la résistance de polarisation, la densité du courant de corrosion est calculé à partir de l'équation de Stern & Geary suivante (Reiber et al., 1996):

Étant donné que les coefficients de Tafel sont constants pour une combinaison de liquide/métal donnée, la densité du courant mesuré (i_{mes}) est proportionnelle à la densité du courant de corrosion (i_{corr}), qui est proportionnelle au taux de corrosion.

Comme toutes les méthodes de mesure électrochimique, la méthode de polarisation linéaire est appliquée dans la mesure où l'on est en présence d'une surface subissant de la corrosion uniforme. Cette méthode a montré sa validité dans le domaine de l'eau potable lors de son application sur des conduites en cuivre et en zinc (Vik, Hallberg, Ferguson, 1987) qui subissent de la corrosion uniforme dans une eau à faible alcalinité.

D'après Fontana (1986), les approximations de la méthode de polarisation linéaire peuvent causer des erreurs de l'ordre de 50 %. Ces grandes erreurs ont lieu seulement dans des conditions environnementales spécifiques. Les trois principales sources d'erreurs de la méthode de polarisation linéaire sont les suivantes:

i) *Résistance de la solution:*

En effet, la résistance de polarisation utilisée dans l'équation de Stern & Geary est la somme de la résistance des deux électrodes polarisées à l'interface métal/liquide et de la résistance de la solution ($2R_p+R_s$). La résistance de la solution R_s constitue une interférence dans le calcul de la densité du courant de corrosion, elle conduit à une surestimation de la résistance de polarisation. Ceci est le cas des milieux de faible conductivité (i.e. de haute résistivité) comme l'eau potable. Cette erreur peut être compensée de deux façons (ASTM G96-90):

- dans le cas d'une sonde à trois électrodes: l'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de mesure à une même distance de l'électrode auxiliaire, l'effet de R_s peut être ainsi réduit de 10 fois;

- lorsqu'une sonde à deux électrodes est utilisée, une technique de mesure d'impédance électrochimique à haute fréquence doit être effectuée. Cela permet une mesure plus précise de la résistance de la solution, ce qui conduit à une meilleure estimation de la résistance de polarisation.

ii) *Constantes de Tafel:*

La méthode de polarisation linéaire ne donne aucune information sur les constantes de Tafel, celles-ci sont déterminées par la méthode de balayage potentiodynamique ou par des tests effectués sur le métal. La principale source d'erreur de cette technique de mesure provient de l'utilisation de constantes non appropriées. Les constantes de Tafel dépendent de plusieurs facteurs entre autres de la qualité d'eau, du régime d'écoulement, de la composition du métal, etc. Donc elles doivent être évaluées dans des conditions représentatives de la situation réelle (Reiber et al., 1996). Rocchini (1993) précise que ces constantes varient souvent avec le temps et qu'elles dépendent des méthodes de polarisation utilisées. Par contre, Fontana (1986) mentionne que la résistance de polarisation linéaire (E_{app}/i_{mes}) est contrôlée principalement par le courant de corrosion et qu'elle n'est pas sensible aux changements des constantes de Tafel. En se basant sur ces informations, il est possible de faire une approximation pour les valeurs de ces constantes soit 0,12 V. C'est la moyenne des valeurs calculées dans tous les systèmes de corrosion rencontrés. Stern et Weisert (1959) mentionnaient que les valeurs expérimentales de B_a varient de 0,06 V à 0,12 V et celles de B_c varient de 0,06 V à l'infini (Jones, 1996). Stern précise que pour une valeur de B_c de 0,06 V et des valeurs de B_a comprises entre 0,06 et 0,12 V, l'erreur sur la valeur du courant de corrosion calculé est inférieure à 20 % (Uhlig, 1970). Par contre, Le Roy (1975) donne plus d'importance à cette source d'erreur, il précise que les erreurs dans les mesures du taux de corrosion peuvent atteindre 50 à 100 % dues à de mauvaises estimations des constantes de Tafel

2. Les dépôts sur les électrodes ou la couche protectrice peuvent affecter les mesures, ils peuvent conduire à une surestimation du taux de corrosion réel, il faut nettoyer les électrodes pour avoir des réponses valides.
3. Des piqûres ou imperfections dans les électrodes peuvent interférer dans les mesures du taux de corrosion générale. L'utilisation d'électrodes usagées n'est pas recommandée.
4. Le taux de corrosion peut être affecté par la vitesse de l'écoulement. Par conséquence, les électrodes doivent être exposées dans un écoulement représentatif des conditions dans le réseau.

1.2.2.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le courant de perturbation est appliqué sous forme sinusoïdale avec une amplitude et une fréquence données. Les résultats fournissent un modèle électrique de la surface corrodée. Elle est actuellement couramment employée pour quantifier les cinétiques de dégradation des aciers peints. Elle permet alors de classer des systèmes de revêtements différents (Béranger et al., 1994). Il est recommandé de valider de telles mesures par des dosages d'ions passés en solution ou par des mesures de pertes de poids.

La plus récente application de cette méthode dans le domaine de l'eau potable a été effectuée par Cordonnier et al. (1997) sur une section de conduite en plomb. L'auteur a validé cette technique de polarisation comme méthode de mesure du taux de corrosion dans le domaine de l'eau potable. Il a montré son utilité dans l'optimisation d'un programme de contrôle de la corrosion tel que l'utilisation des orthophosphates comme inhibiteur de corrosion du plomb.

1.2.3 Unités standards des mesures du taux de corrosion

Pour exprimer l'ampleur ou le taux de corrosion on a pratiquement utilisé toutes les combinaisons des unités du système métrique et du système anglo-saxon en ce qui concerne les poids, les profondeurs, les superficies et les volumes. On a aussi utilisé une grande variété d'intervalles de temps. Cette situation est déplorable et prête à confusion. La comparaison et la compréhension des données de la littérature technique sont difficiles. Vers 1945, Marc Fontana préconisa l'expression "mils par an" ou "millièmes de pouce par année" qui peut être liée aux mesures de perte de poids par la relation suivante:

$$mils\ par\ an\ (mpy) = \frac{534\,W}{DAT} \tag{1.11}$$

où: W = perte de poids (mg);
A = surface exposée (po^2);
D = densité du matériau (g/cm^3);
T = temps d'exposition (heure).

La perte de poids doit être mesurée à ± 0,0001 g près. La surface est calculée à ± 1 %. La durée d'exposition doit être aussi calculée à ± 1 % près.

De bonnes corrélations entre les mesures de perte de poids et les mesures électrochimiques ont été obtenues dans des essais effectués sur des surfaces en cuivre uniformément corrodées. D'après Reiber et al.(1990), il est difficile d'obtenir cette corrélation avec des coupons en fonte ou en acier galvanisé âgés, la corrosion par piqûres de ces surfaces rend les mesures de potentiel de surface et de la résistance de polarisation compliquée. Silverman (1995) a publié des résultats montrant une bonne corrélation linéaire entre les mesures de la densité du taux de corrosion par impédance

électrochimique et les mesures de perte de poids (Annexe A, figure A-3). Schweitzer (1987) a utilisé l'expression du taux de corrosion en mils par an (mpy) afin de classer les métaux selon leur résistance à la corrosion, tel que montré au tableau 1.2.

Tableau 1.2 Classification des métaux selon leur résistance à la corrosion (adapté de Schweitzer,1987)

mpy	Résistance à la corrosion
< 2	Excellente
< 20	Bonne
< 50	Modérée
> 50	Faible

Les autres unités les plus utilisées sont: mmy (millimètres par année), ppy (pouces par année), ppm (pouces par mois), mdd (milligrammes de métal perdu par décimètre carré par jour), etc. Les facteurs de conversion de ces unités sont montrés au tableau 1.3.

Tableau 1.3 Facteurs de conversion des unités du taux de corrosion (adapté de Fontana, 1957)

Unité	Facteur de conversion
mpy	1
ppy	1000
ppm	12100
mmy	39,37
mdd	1,44/densité spécifique

1.2.4 Durée d'exposition des surfaces métalliques

Un choix adéquat du temps d'exposition et du nombre de périodes d'essai est important. La durée d'exposition des surfaces métalliques est déterminée d'après le type et l'objectif de l'essai. Des résultats trompeurs peuvent être obtenus si on ne tient pas compte de ces facteurs. Dans la plupart des cas on utilisera au moins deux périodes d'essai. Cette façon de procéder procure des renseignements sur les modifications du taux de corrosion en fonction du temps et peut mettre en évidence des erreurs de pesées. Au laboratoire, un processus largement utilisé consiste en cinq périodes de quarante-huit heures avec pour chaque période renouvellement des solutions (Bosich, 1972; Fontana, 1986; Schweitzer, 1987).

Dans le cas où l'on peut faire une évaluation préalable du potentiel de corrosion du matériel, on pourrait obtenir des résultats avec une durée minimale d'essai en utilisant la formule suivante comme guide (Bosich 1972; Schweitzer, 1987; Jones, 1996):

$$\textit{Durée de l' essai (heure)} = \frac{2\,000}{\textit{Taux de corrosion (mpy)}} \qquad (1.12)$$

Cette formule est basée sur la règle générale qui veut que plus le taux de corrosion est bas, plus l'essai doit durer longtemps. Un métal à taux de corrosion modéré (10 mpy), requiert une durée d'exposition de 200 h, ou un peu moins que 8 jours. Pour des taux de corrosion faibles (2 mpy), une durée d'exposition de 41 jours est requise. Les durées habituellement requises sont de 7 et 14 jours. Pour les essais en usine, une durée minimum de 14, 30 ou 90 jours et parfois une ou plusieurs années est nécessaire (Schweitzer, 1987).

1.3 Corrosion interne du réseau de distribution d'eau potable

L'importance de l'étude de la corrosion dans un réseau de distribution d'eau potable peut être d'ordre:

- sanitaire: la présence dans l'eau de certains éléments toxiques comme le cuivre et le plomb résultant de la dissolution des matériaux des conduites;
- économique: ceci se traduit par les coûts pour: a) le remplacement des matériaux corrodés; b) l'ajout d'un revêtement protecteur; c) le traitement de l'eau; d) l'ajout d'inhibiteurs de corrosion.
- esthétique: la présence de fer dans l'eau peut en altérer l'apparence ou le goût;
- hydraulique: diminution du diamètre utile et donc de la capacité hydraulique des conduites causée par l'accumulation de dépôts (tubercules) sur les parois internes.

1.3.1 Matériaux composant le réseau de distribution de la Ville de Laval

Le réseau de distribution de la Ville de Laval comprend environ 1 400 km de conduites. Ces conduites sont principalement en fonte grise. La distribution des différents matériaux composant le réseau est présentée au tableau 1.4.

Tableau 1.4 Distribution des matériaux composant le réseau de la Ville de Laval
(Données du Service des travaux publics et de l'environnement urbain, Ville de Laval)

Matériau	Pourcentage
Fonte grise	49,2 %
Fonte ductile revêtue	35,9 %
Béton précontraint	9,5 %
PVC	3,6 %
Acier	1,7 %
Cuivre	0,2 %

Le corps des accessoires tel que les vannes est généralement composé de fonte ductile sans revêtement. La fonte grise, l'acier et la fonte ductile non revêtue sont les trois matériaux qui sont les plus sujets à la corrosion dans le réseau. La corrosion des conduites en fonte et en acier se manifeste sous forme de tubercules, ce qui diminue le diamètre utile de ces conduites. À ajouter aussi que la dissolution de ces métaux dans l'eau conduit à la formation d'eaux colorées. La corrosion du cuivre et du plomb est moins intense, par contre ces métaux dissous contaminent l'eau et engendrent des problèmes d'ordre sanitaire. Suite à ces problèmes et aux plaintes des consommateurs, la Ville de Laval a décidé d'intervenir pour inhiber ou au moins limiter la corrosion interne dans son réseau de distribution. Ce projet a été confié à la Chaire Industrielle en Eau Potable depuis l'année 1996. Il avait pour cible le contrôle de la corrosion de la fonte qui constitue le métal majoritaire du réseau et celui du cuivre et du plomb qui sont des paramètres sanitaires très importants à contrôler. La présente étude qui constitue un volet de ce projet a pour objet de valider la reproductibilité des mesures électrochimiques du taux de corrosion effectuées sur des électrodes de fonte et d'acier carbone. Ainsi, le comportement de ces métaux est traité dans le paragraphe qui suit.

1.3.1.1 Comportement de la fonte et de l'acier

De tout temps, le fer, l'acier et la fonte ont été obtenus à partir de minerai, d'air et d'un combustible; la différence entre ces matériaux étant la quantité de carbone combinée au fer. Ainsi historiquement, l'acier se distingue de la fonte par sa ductilité et sa non-fragilité et se différencie du fer par sa capacité à durcir après un refroidissement rapide. Cela traduit des teneurs en carbone variant de 0,3 à 1,5 %, et pour les aciers doux modernes des teneurs inférieures à 0,05 % (Béranger et al., 1994). Les caractéristiques et

propriétés de l'acier et de la fonte dépendent directement du système binaire fer-carbone où le fer joue le rôle de solvant dans lequel est dissous à l'état solide un soluté, le carbone. La teneur en d'autres éléments mineurs (silicium, manganèse, etc.) reste toujours faible, afin de ne pas modifier sensiblement les caractéristiques fondamentales des alliages binaires. Le tableau 1.5 montre les trois types de métaux ferreux (acier, fonte grise et fonte ductile) avec leur composition chimique typique. Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons de conduite.

Tableau 1.5 Composition chimique de l'acier et de la fonte (adapté de Benjamin et al., 1996 et de Rompré et al., 1997)

Alliage	Composition chimique (%)							
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mg
Fonte ductile	92,66	3,70	2,50	0,45	0,03	0,01	0,60	0,05
Fonte grise	93,18	3,35	2,25	0,55	0,20	0,12	-	-
Fonte grise*	~93,0	3,55	2,1	0,50	0,25-1,1	0,08	0,03	<0,002
Acier	99,12	0,15	0,17	0,50	0,03	0,03	-	-

*: tuyaux recueillis en 1993, 85ème avenue-nord de Lévesque, Chomedey, Laval. contient en plus 0,048% de chrome

Fe: Fer; C: Carbone; Si: Silicium; Mn: Manganèse; P: Phosphore; S: Souffre; Ni: Nickel; Mg: Magnésium.

Tel que montré dans le tableau 1.5, l'acier contient plus de fer et moins de carbone et de silicium que la fonte. La fonte peut contenir des impuretés qui peuvent représenter jusqu'à 18 % de son volume, alors que les impuretés dans l'acier ne dépasse pas 1 % (Benjamin et al., 1996). Ces impuretés jouent un rôle important vis-à-vis de la corrosion de ces métaux, ils amorcent la corrosion par piqûres en rendant la surface du métal moins homogène. D'après Uhlig (1970), un fer relativement pur se corrode à une vitesse beaucoup plus faible qu'un fer ou un acier riche en éléments résiduels tels que le carbone, l'azote, le souffre et le phosphore. La présence de souffre et de phosphore augmente fortement la vitesse d'attaque par les acides. Ces éléments forment des composés qui apparemment ont une faible surtension d'hydrogène; de plus, ils diminuent la polarisation anodique, si bien que la vitesse de corrosion est stimulée à la fois par les sites

- hydroxyde ferreux blanc $Fe(OH)_2$, il est instable vis-à-vis de la magnétite noire Fe_3O_4 et il tend à se transformer en ce corps, il compose la barrière de diffusion de l'oxygène dissous à l'interface métal/liquide, a un pH d'environ 9,5 (Uhlig, 1970; Pourbaix, 1975);
- hydroxyde ferrique brun $Fe(OH)_3$, a un pH presque neutre (Uhlig, 1970);
- oxyde ferrique Fe_2O_3, il peut être hydraté, il est de couleur orange à brun-rouge et compose la plus grande partie de la rouille ordinaire; il existe sous forme d'hématite non magnétique α-Fe_2O_3, ou sous forme magnétique γ-Fe_2O_3;
- oxyde ferrique goethite α-FeOOH "vieillie" et "fraîche".

Tableau 1.6 Principales réactions chimiques impliquées dans la corrosion du fer (adapté de Pourbaix, 1975 et de Benjamin et al.,1996)

Réactions d'oxydation et de réduction		
$Fe^0 \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	(1)	Oxydation du fer métallique
$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	(2)	Oxydation des ions de fer
$3Fe(OH)_{2(s)} \leftrightarrow \mathbf{Fe_3O_{4(s)}} + 2H_2O + 2H^+ + 2e^-$	(3)	Oxydation des hydroxydes ferreux pour former du magnétite
Réactions de précipitation et de dissolution		
$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow \mathbf{Fe(OH)_{2(s)}}$	(4)	Précipitation d'hydroxyde ferreux
$Fe^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow \mathbf{Fe(OH)_{3(s)}}$	(5)	Précipitation d'hydroxyde ferrique amorphe
$Fe(OH)_{2(s)} + 1/2H_2O + 1/4O_2 \leftrightarrow \mathbf{Fe(OH)_{3(s)}}$	(6)	
$Fe^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow \mathbf{FeOOH_{(s)}} + 3H^+ + 1e^-$	(7)	Précipitation de goethite
$Fe(OH)_{3(s)} \leftrightarrow \mathbf{\alpha\text{-}FeOOH_{(s)}} + H_2O$	(8)	
$2Fe(OH)_{3(s)} \leftrightarrow \mathbf{\alpha\text{-}Fe_2O_{3(s)}} + 3H_2O$	(9)	Précipitation d'hématite
$Fe_3O_{4(s)} + H_2O \leftrightarrow \mathbf{3Fe_2O_{3(s)}} + 2H^+ + 2e^-$	(10)	
$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow \mathbf{FeCO_{3(s)}}$	(11)	Précipitation de siderite
$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} \leftrightarrow \mathbf{Fe_3(PO_4)_{2(s)}}$	(12)	Précipitation de vivianite
$(1\text{-}x)\ Fe^{2+} + S^{2-} \leftrightarrow \mathbf{Fe_{1-x}S_{(s)}}$	(13)	Précipitation de sulfide ferreux

d'acier non recouverts dans la même eau. La perte totale en poids de ces spécimens fut comparée; elle était identique. De plus, tout l'oxygène atteignant les aires cathodiques de la surface du fer produisait la même quantité de Fe^{++}. La quantité totale de fer corrodé était la même que les échantillons soient ou non recouverts de cuivre. Witman et Russel concluait qu'aussi longtemps que la diffusion de l'oxygène contrôle le phénomène, toute variation de la composition de l'acier ou de son traitement thermique, n'a pas d'effet sur la corrosion. La concentration de l'oxygène dissous, la température et l'agitation de l'eau seules déterminent la vitesse de réaction. Ceci signifie que, les vitesses de corrosion observées dans un milieu donné sont toutes essentiellement les mêmes, qu'il s'agisse d'acier à fort ou faible carbone ou d'acier faiblement alliés, ou de fer forgé, ou de fonte, ou d'acier laminé au froid. De nombreux laboratoires qui ont effectué des mesures in situ avec différents types de fer et d'acier, confirment la validité de cette conclusion.

1.3.2 Facteurs déterminant de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. La corrosivité d'une solution est une notion qui n'a de sens que par rapport à un métal donné et dans une situation déterminée. Dans le cas de la corrosion interne des réseaux de distribution, les facteurs intervenant sont à la fois liés à la qualité de l'eau véhiculée, à la vitesse d'écoulement de celle-ci, à la température et aux matériaux composants les conduites.

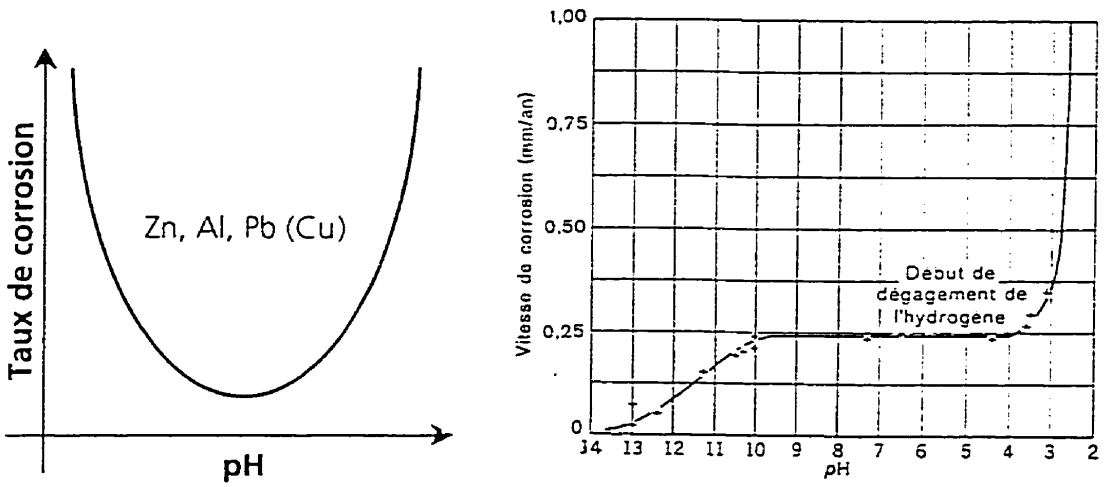
1.3.2.1 Paramètres de qualité de l'eau

Le pH:

Le pH de l'eau est un paramètre excessivement important pour déterminer son caractère corrosif. Les métaux réagissent de façon différente en fonction du pH. La figure 1.8 montre la variation du taux de corrosion en fonction du pH pour les métaux les plus utilisés dans un réseau de distribution. Tel que montré à la figure 1.8(a), le taux de corrosion du plomb et du cuivre augmente considérablement aussi bien dans les milieux acides que dans les milieux alcalins. Tandis que ce taux est relativement faible dans les milieux neutres. En effet, le pH joue un rôle dans la solubilité de ces métaux. À des pH acides et alcalins, les oxydes de ces métaux sont solubles, alors le métal qui se corrode se trouve dépourvu de couche protectrice.

L'influence du pH sur la vitesse de corrosion du fer dans l'eau aérée à température ambiante est présentée à la figure 1.8(b). Du HCl et NaOH ont été utilisés pour ajuster le pH. Dans la plage de pH s'étendant de 4 à 10, la vitesse de corrosion est indépendante du pH et dépend uniquement de la vitesse à laquelle l'oxygène diffuse vers la surface du métal. La principale barrière de diffusion que représente l'hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_2$) est continuellement renouvelée par le processus de corrosion (Uhlig, 1970). Compte tenu du pH de l'eau dans ce domaine, la surface du fer est toujours en contact avec une solution alcaline saturée d'oxyde ferreux hydraté, dont le pH est environ de 9,5. Dans le domaine acide (pH<4), la diffusion de l'oxygène ne contrôle plus le phénomène, la vitesse de corrosion est liée, en partie au moins, à la vitesse de dégagement de l'hydrogène. Le film d'oxyde ferreux est dissous, le pH de la surface diminue, et le fer est plus ou moins en contact direct avec le milieu aqueux. Ceci se traduit par une augmentation du taux de corrosion à ces pH. Au-dessus de pH 10, l'augmentation de l'alcalinité du milieu accroît

le pH à la surface du fer. La vitesse de corrosion diminue car le fer devient très rapidement passif suite à la formation d'une couche de passivation d'oxyde ferrique en présence d'oxygène dissous.



(a) (b)

Figure 1.8 Variation du taux de corrosion avec le pH (a) Cas du cuivre et du plomb (tiré de Lamoureux, 1994) **(b) Cas des métaux ferreux** (tiré de Uhlig, 1970)

Shreir (1976b) précise que le taux de corrosion de l'acier est indépendant du pH lorsque celui-ci est dans le domaine des pH des eaux naturelles i.e. entre 4,5 et 8,5. Par contre, la forme que prend la corrosion varie en fonction du pH. Pour des valeurs de pH entre 7,5 et 9,0, les produits de corrosion tendent à adhérer sur la surface sous forme de tubercules formant ainsi une couche protectrice plus ou moins continue. Cette dernière a tendance à accroître les surfaces cathodiques au dépend des surfaces anodiques. Les zones anodiques qui subsistent reçoivent des densités de courant plus fortes, et en présence de l'oxygène dissous les risques de corrosion par piqûres augmentent. Les conduites en acier peuvent perdre de leur capacité hydraulique suite à la formation de dépôts à des pH

Tableau 1.7 Taux de corrosion de l'acier vs paramètres de qualité de l'eau (adapté de Benjamin et al., 1990)

Type d'eau	Taux de corrosion moyen (mpy)	pH final	Alcalinité (mg/l $CaCO_3$)	Intensité tampon (meq/l unité pH)[1]	I_L[2]	Log ($CO_3^{=}$)[3]
pH = 8,4 (C_T[4] faible)	19,2 ± 0,2	8,0	13	0,016	-1,1	-5,9
pH = 8,0 (C_T faible)	13,3	8,4	20	0,024	-0,5	-5,3
pH = 6,0	10,0 ± 1,2	6,0	10	0,310	-3,2	-8,5
pH = 8,0	8,6 ± 2,2	8,0	20	0,025	-0,9	-5,7
pH = 8,0 (C_T élevé)	2,0 ± 0,9	7,2	400	96,5	-0,4	-5,2

[1] : L'intensité tampon est le nombre de moles par litre de base forte (OH^-) nécessaire pour augmenter le pH d'une solution d'une unité;
[2] : Indice de Langelier;
[3] : Concentration de carbonate dissous en Log;
[4] : Carbone inorganique total dissous.

L'oxygène dissous:

D'après Akimov (1957), l'oxygène dissous joue un double rôle dans les phénomènes de corrosion. D'une part, c'est un excellent dépolarisant qui, en rendant plus positifs les potentiels d'électrodes de la plupart des métaux, notamment du fer, augmente la vitesse des réactions cathodiques, et par conséquent, la vitesse de corrosion; dans ce cas on dit que l'oxygène joue le rôle de *stimulateur de corrosion.* D'autre part, la formation de couche protectrice stable nécessite la présence de l'oxygène; dans ce cas on dit que l'oxygène joue le rôle d'*inhibiteur de corrosion.*

Pourbaix (1975), dans ses études sur l'influence des oxydants sur la corrosion soutient que dans le cas de nombreuses eaux de distribution urbaine, on observe que l'on peut diminuer fortement la corrosion si on élimine l'oxygène dissous; mais on peut parfois diminuer cette corrosion davantage, et même la supprimer entièrement si, au lieu d'éliminer l'oxygène, on ajoute de l'oxygène ou un autre oxydant comme les chromates et nitrites.

D'autres auteurs (Degrémont, 1989) affirment qu'à des concentrations croissantes de 1 à 4,6 mg d'O_2/l, la corrosivité des eaux moyennement minéralisées croît de façon presque linéaire, mais à la saturation, un équilibre s'établit et intervient la formation d'un film mixte protecteur si les présences d'alcalinité et de calcium sont suffisantes. À des concentrations inférieures à 1 mg d'O_2/l, et pour des eaux douces, mais relativement neutres, un état passif de l'acier peut s'établir. D'autre part, l'AWWA (1989) précise que dans le cas des conduites en acier, en fonte grise et en fonte ductile, le taux de corrosion augmente directement avec la concentration en oxygène dissous lorsque celle-ci est entre 2,5 mg/l et la valeur de saturation. L'effet de l'oxygène à des concentrations faibles est minime dans le cas de la corrosion des conduites en cuivre.

D'après Uhlig (1970) et Jones (1996), la corrosion de la fonte et de l'acier à la température ambiante requiert la présence de l'oxygène dissous en milieux neutres à alcalins. L'agitation de la solution augmente le transport d'oxygène dissous. Une distribution irrégulière de l'oxygène dissous sur une surface métallique, crée des régions d'aération différentielle, ce qui provoque de la corrosion localisée. Les régions à adsorption plus élevée en oxygène deviennent cathodiques au dépens des régions anodiques qui se corrodent plus facilement. La théorie de double rôle de l'oxygène dissous a été contredite par Basalo (1987) dans le cas de la corrosion des conduites. Cet auteur soutient que lorsque la concentration en oxygène est élevée, il peut en résulter la contribution de couches passives sur le métal, avec effet protecteur entraînant une diminution de la corrosivité : c'est le double rôle de l'oxygène, mais cela ne se produit que dans des cas bien définis et jamais dans des conduites. Par contre, ce même auteur déclare que dans une eau calcifiante, le précipité calcoferrique est possible et se produit dans des conditions pratiques convenables et la corrosivité diminue. La concentration d'oxygène dissous généralement admise comme étant la plus favorable dans ce cas est d'environ 8 mg d'O_2/l.

La figure 1.9 (a) montre l'effet de la vitesse de circulation de l'eau sur la corrosion des métaux ferreux exposés dans des milieux neutres. La première partie de la courbe est facile à interpréter; à mesure que la vitesse de circulation augmente, la corrosion s'intensifie. Comme la circulation du liquide favorise l'accès de l'oxygène, la dépolarisation et par conséquent la corrosion seront plus intenses. Il est plus difficile d'interpréter la deuxième partie de la courbe indiquant un ralentissement de la corrosion pour des vitesses de circulation assez élevées. Plusieurs hypothèses ont été proposées, mais la plus probable est celle qui admet que le fer passe à l'état passif sous l'action d'une intense circulation d'oxygène; lorsqu'il est fourni en grande quantité, l'action inhibitrice de l'oxygène l'emporte sur l'action stimulatrice (Akimov, 1957). Dans certaines conditions, cette partie de la courbe manque et la corrosion augmente d'une façon continue en fonction de la vitesse de circulation du fluide. C'est notamment le cas des conduites travaillant en régime stable. Au-dessus d'une certaine vitesse de circulation, il se produit une nouvelle et énergique intensification de la corrosion. Le courant liquide se déplaçant rapidement le long de la surface métallique arrache les pellicules protectrices recouvrant le métal. Uhlig (1970) reproduit après Russel, Chapelle et White (1927) la même allure de courbe lors de leurs essais sur des canalisations en acier doux contenant de l'eau de Cambridge (figure 1.9(b)).

L'AWWA (1989) dans Economics of Internal Corrosion Control, affirme que des vitesses de circulation très faibles ou très élevées font augmenter le taux de corrosion des métaux. Il faut que l'eau dans les conduites soit en mouvement continu afin d'assurer un régime turbulent et ainsi la formation d'un film protecteur rigide de carbonate de calcium ou de film protecteur résultant d'ajout d'inhibiteur. Une vitesse d'écoulement de 0,3 à 0,6 m/s (1 à 2 pi/s) est requise pour obtenir un régime turbulent. Des vitesses supérieures à 1,2 m/s (4 pi/s) peuvent provoquer une érosion excessive dans les conduites en cuivre. Des vitesses supérieures à 3,6 m/s (12 pi/s) augmentent beaucoup la vitesse de corrosion des

1.3.3 Contrôle de la corrosion

Plusieurs approches ont été utilisées afin de réduire ou inhiber complètement la corrosion des métaux. Ces méthodes de prévention, qu'elles soient appliquées sur des matériaux neufs ou sur des matériaux déjà en service, sont nombreuses; elles peuvent être classées dans 4 groupes (Orlowski, 1973) :

i) action sur le matériau :
- choix du métal;
- traitement mécanique, thermique ou chimique, etc..

ii) action sur le milieu :
- variation du pH, du degré hygrométrique, de la température, de la vitesse (cas d'un fluide), etc.;
- utilisation d'un inhibiteur de corrosion minéral ou organique.

iii) ajout d'un revêtement sur le métal (enduit métallique, peinture, plastique).

iv) action sur le processus électrochimique de la corrosion :
- protection cathodique;
- protection anodique.

Le choix de la méthode n'est pas toujours facile. En effet, les méthodes de protection ne sont en aucun cas universellement applicables, le choix se fait en tenant des conditions d'une part du milieu environnant et d'autre part des considérations économiques. Ce sont souvent les conditions déterminantes, et l'ingénieur qui s'intéresse à la corrosion doit balancer les facteurs économiques et scientifiques afin de choisir la meilleure solution au problème de corrosion.

Dans un réseau de distribution d'eau potable, l'utilisation des moyens de protection contre la corrosion est limitée par des considérations sanitaires et esthétiques. Il faut aussi ajouter que dans la plupart des cas l'intervention est faite après plusieurs années

À ces deux technologies s'ajoute la méthode d'ajustement par aération pour enlever le CO_2. Cette dernière est utilisée pour des eaux à pH faible et/ou à concentration élevée en CO_2 libre. Elle réduit le rapport $[H_2CO_3]/[HCO_3^-]$, ce qui résulte en une augmentation du pH. La concentration résiduelle typique de CO_2 libre peut être réduite à 5 mg/l CO_2 et moins.

Le tableau 1.9 montre l'effet des différentes méthodes de stabilisation d'eau sur quelques paramètres de qualité d'eau ainsi qu'un exemple d'application pour chacune des méthodes.

1.3.3.2 Ajout d'inhibiteurs

On définit par inhibiteur tout composé chimique, minéral ou organique, qui, lorsqu'il est ajouté en faible quantité dans un milieu corrosif, permet de réduire considérablement la vitesse de corrosion du métal ou de l'alliage immergé. Les mécanismes d'action d'un inhibiteur de corrosion sont complexes; son action est particulière à un couple milieu-métal et dépend de la température et des concentrations d'inhibiteur (Fuvelle, 1988).

La plupart des inhibiteurs de corrosion n'agissent pas sur les composants chimiques de l'eau, mais forment , en général, sur les métaux un mince film protecteur, qui, en supprimant le contact métal-eau, évite la corrosion. Ce film protecteur constitue une barrière bloquant les réactions électrochimiques à l'origine de la corrosion.

Selon leur influence sur la vitesse de l'une ou l'autre des demie-réactions d'oxydo-réduction (anodique et cathodique), on différencie trois types d'inhibiteurs; soient: les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes.

Tableau 1.9 Effets de quelques méthodes de stabilisation d'eau sur la qualité de celle-ci - Exemples d'application
(adapté de Sarapata, 1992 et de Vik et al., 1996)

Stratégie de contrôle	Augmentation de l'alcalinité (mg/l $CaCO_3$) par ajout de 1 mg/l de réactif	Effet sur les paramètres de qualité d'eau						Exemple d'application
		pH	Alc Tot[1]	Alc Carb[2]	CID[3]	Ca[4]	Ca + Mg[5]	
Ajout de Carbonate de sodium (Na_2CO_3)	0,94	+	+	+	+	0	0	Contrôle de la corrosion de conduites en cuivre à Ohio (Cohen et Myers, 1987)
Ajout de Bicarbonate de sodium($NaHCO_3$)	0,59	+	+	0	+	0	0	Contrôle de la corrosion du plomb à New Hampshire (Sarapata, 1992)
Ajout de Chaux ($Ca(OH)_2$)	1,35	+	+	+	-	+	+	Application avec du CO_2 pour contrôler la corrosion du béton armé et du fer en Arabie Saoudite (Leroy, 1983) Contrôle de la corrosion du fer et du cuivre à Arvika en Suède (Hedberg, 1983)
Ajout d'Hydroxyde de sodium (NaOH)	1,25	+	+	+	-	0	0	Application avec du CO_2 pour contrôler la corrosion du fer et du cuivre à Munkfors en Suède (Vik et Hedberg, 1991)
Ajout de $Ca(OH)_2$ et de NaOH		+	+	+	-	+	+	Contrôle de la corrosion du cuivre, du plomb et du fer à Seattle (Reiber et al., 1987) Contrôle de la corrosion du cuivre et du plomb dans plusieurs villes en Anglettere (Sarapata, 1992)
Filtration sur $CaCO_3$ et sur $CaCO_3.MgO$	N/A	+	+	+	+	+	+	Application pour le traitement des eaux de surfaces et des eaux souterraines dans plusieurs régions d'Amérique du Nord et en Europe (Vik et al., 1996)
Dégazage du CO_2	N/A	+	0	+	-	0	0	Application sur des coupons en acier avec réduction importante du taux de corrosion (Mullen, Johansen et Ubdelraman, 1989)

1: Alcalinité totale = $[HCO^-_3] + 2[CO^{2-}_3] + [OH^-] - [H^+]$
2: Alcalinité carbonatée = $[CO^{2-}_3] - [CO_2] + [OH^-] - [H^+]$
3: Carbone inorganique dissous
4: Calcium
5: Calcium + Magnésium = Dureté totale
Symboles: + augmente; - diminue; 0 effet nul

a) Les inhibiteurs anodiques

Un inhibiteur anodique diminue la densité du courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ces inhibiteurs agissent en formant un film protecteur sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction d'oxydation du métal. Parmi ces inhibiteurs, on trouve: les chromates, les nitrites, les phosphates, les molybdates, les silicates, les borates et les benzoates (Degrémont, 1989).

b) Les inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs diminuent l'intensité du courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Ils forment un film protecteur sur les surfaces alcalines cathodiques par la création d'un composé insoluble dans les zones de pH élevé, bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Parmi ces inhibiteurs, on trouve: les sels métalliques et en particulier le zinc, les phosphates et les inhibiteurs organiques (Degrémont, 1989).

c) Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion. Avec le blocage simultané des anodes et des cathodes de corrosion, l'effet de "synergie" des ions associés dans les formulations apporte une protection contre la corrosion supérieure à celle de la somme des actions élémentaires; ceci permet de réduire très fortement les doses de produits. Parmi ces inhibiteurs, on trouve: les chromates-zinc, les polyphosphates-zinc, les phosphates-zinc, les polyphosphates-silicates (Degrémont, 1989).

Électrochimiquement parlant, les inhibiteurs qu'ils soient anodiques, cathodiques ou mixtes, réagissent dans le sens de diminution du potentiel de corrosion. Par contre, les pentes des droites de Tafel (section 1.2.2.4.1) ne sont pas affectées par la présence de

l'inhibiteur, indiquant que le mécanisme des réactions d'électrode n'est pas modifié. La diminution des courants partiels s'explique par un blocage des sites actifs de la surface.

Dans le domaine de l'eau potable, les inhibiteurs que l'on peut utiliser pour contrôler la corrosion sont limités. Seuls les inhibiteurs chimiques non toxiques sont permis, et ceci à des concentrations critiques. Aux États Unis, certains types de phosphates comme le phosphate de zinc ainsi que les silicates sont certifiés par le NSF (National Sanitation Fondation). En Allemagne, les phosphates de sodium et de potassium sont permis à des concentrations inférieures à 5 mg/L (P_2O_5) et les silicates à 40 mg/L (SiO_2).

Dans la littérature, il y a beaucoup d'ambiguïtés concernant l'interaction chimique des inhibiteurs avec leur milieu et le métal et l'évaluation de la composition du film protecteur formé à l'interface métal/liquide (Benjamin et al., 1990). Vik et al. (1996) affirment que les orthophosphates et les silicates forment des films passivants sur les sites anodiques et bloquent ainsi les réactions électrochimiques de corrosion. Dans les paragraphes qui suivent , le comportement et les domaines d'application des phosphates et des silicates sont traités.

1.3.3.2.1 Les phosphates

Les phosphates utilisés comme inhibiteurs de corrosion sont de quatre types:

a) les orthophosphates

b) les polyphosphates moléculaires déshydratés

c) les polyphosphates bimétalliques

d) les mélanges d'ortho et de polyphosphates.

a) Les orthophosphates:

Les orthophosphates les plus communs sont: l'acide phosphorique (H_3PO_4), les phosphates de sodium monobasique, bibasique et tribasique (NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 et Na_3PO_4). Les orthophosphates à base de sodium sont actuellement largement utilisés en Amérique du Nord et en Europe. On trouve aussi des combinaisons d'orthophosphates de zinc ($ZnPO_4$).

D'après Vik et al. (1996), les orthophosphates sont les inhibiteurs de corrosion les plus efficaces et applicables sur une large gamme de métaux. Ils sont utilisés pour le contrôle de la corrosion des métaux ferreux, du plomb et du zinc. Par contre, ils ne sont pas efficaces pour le contrôle de la corrosion du cuivre (Benjamin et al., 1990). Les orthophosphates sont considérés plus efficaces dans des conditions de faible alcalinité (Vik et al., 1996).

Ryder et Wagner (1985) et Hatch (1973) ont rapporté que les orthophosphates sont plus efficaces lorsqu'ils sont appliqués sur des métaux ferreux et ceci à des pH entre 6 et 7,5. À des pH plus élevés, leur efficacité est moindre, mais combinés au zinc, ils assurent une protection efficace. Darren et al. (1996) ont testé l'orthophosphate combiné au zinc à une dose de 3,3 mg/L $PO_4^{=}$ à pH 7,7 sur le plomb. Après 80 jours de l'application de l'inhibiteur, ils ont observé une chute de la concentration du plomb dans l'eau de 5 µg/L. Une réduction du pH de 0,5 unité a été aussi observée.

b) Les polyphosphates moléculaires déshydratés:

Les polyphosphates les plus communément utilisés sont: le tripolyphosphates de sodium ($Na_5P_3O_{10}$), l'hexapolyphosphate de sodium $(NaPO_3)_6$ et autres polyphosphates de sodium et de potassium.

Le mécanisme de l'inhibition réalisée par une solution de polyphosphates de sodium, peut dépendre en partie de la capacité des polyphosphates à interférer avec la réduction de l'oxygène à la surface des métaux ferreux. Cela rend plus facile l'adsorption de l'oxygène dissous et induit la passivité. Plusieurs autres facteurs peuvent intervenir, citons à titre d'exemple la formation d'un film protecteur du type barrière de diffusion aux aires cathodiques. En absence d'oxygène dissous, la corrosion des métaux ferreux est accélérée par les polyphosphates à cause de leur propriété de complexation des ions métalliques. Uhlig (1970) mentionne aussi que les polyphosphates de calcium, de fer et de zinc sont de meilleurs inhibiteurs que les composés à base de sodium sans préciser la raison.

Plusieurs auteurs (Vik et al., 1996) considèrent que le pH de l'eau a un effet important sur l'efficacité des polyphosphates. Hatch (1973) a rapporté que l'efficacité des polyphosphates diminue considérablement lorsque le pH est supérieur à 7, il se forme alors des complexes solubles avec le fer. À des pH inférieurs à 7, Hatch a observé que le film protecteur est formé d'oxydes ou de phosphates et non de polyphosphates. D'après Uhlig (1970), les polyphosphates de sodium passivent efficacement le fer dans le domaine de pH proche de la neutralité en facilitant apparemment l'adsorption de l'oxygène dissous. L'efficacité des polyphosphates dépend aussi de la présence d'ions bivalents comme le calcium pour le contrôle de la corrosion de l'acier. Le ratio Calcium:Polyphosphates doit être au moins égal à 0,2:1 et préférablement 0,5:1 ou plus.

Aux États Unis on a recommandé l'application des polyphosphates à des doses élevées après le nettoyage des conduites de fer (Hatch, 1973). Dans ce cas, le contrôle de la corrosion consiste à masquer le fer dans l'eau ce qui diminue la formation d'"eau rouge".

c) Les phosphates métalliques:

Ce sont les composés zinc-phosphates résultant de la combinaison du zinc avec des ortho ou des polyphosphates dans des pourcentages de 10 à 30 %. Ces composés sont moins solubles que les ortho et les polyphosphates de sodium. Ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion depuis 1950 (Kleber, 1965). En Californie, ils ont été appliqués pour la première fois par Murray (1970) afin de traiter des eaux provenant des puits.

Hatch (1973) a rapporté que le zinc n'affecte pas les propriétés inhibitrices des orthophosphates. Ce qui fait que les conditions optimales pour l'inhibition sont les mêmes pour l'application des orthophosphates avec ou sans zinc. Néanmoins , il a aussi rapporté qu'avec du zinc, on peut diminuer la dose d'orthophosphate et obtenir la même efficacité de protection (Hatch, 1973; Ryder et wagner, 1985).

Le film protecteur formé avec les phosphates bimétalliques est composé de zinc et de phosphates dans des proportions égales, ce qui donne un effet de "synergie". Le zinc forme des composés carbonatés et bloque les sites cathodiques, alors que le phosphate bloque les sites anodiques (Vik et al., 1996). Lorsque les concentrations de zinc sont élevées, la formation d'un film sur la cathode est plus rapide, et par conséquent le contrôle de la corrosion est plus rapide.

Il faut être prudent lors de l'utilisation de ce produit; la précipitation du zinc peut contribuer à une augmentation de la turbidité de l'eau ou à un colmatage des filtres s'il y a lieu.

d) Les mélanges d'orthophosphates et de polyphosphates:

La fraction d'orthophosphates dans les mélanges otho-polyphosphates varient généralement de 5 à 40 %. Dans ces mélanges, les polyphosphates agissent comme agent séquestrant et éliminent les problèmes d'"eau rouge". Les orthophosphates sont plutôt impliqués dans le processus de formation de la couche protectrice à la surface métallique.

Les concentrations efficaces varient entre 0,4 et 1,2 mg/L en PO_4. Une concentration trop faible peut aboutir à la formation d'un film protecteur qui ne recouvre pas complètement les surfaces métalliques. Cela peut provoquer la corrosion par piqûres sur les sites anodiques. La concentration requise pour les mélanges ortho-polyphosphates dépend du pH et de la concentration des ions calcium dans l'eau (Vik et al., 1996). La meilleur protection de l'acier et du cuivre est obtenue lorsque le pH se situe entre 7,2 et 7,8.

Dans le cas des eaux à dureté modérée, les mélanges ortho-polyphosphates sont efficaces pour la protection du cuivre et du plomb. Ryder et Wagner (1985) ont rapporté que les mélanges ortho-polyphosphates sont très efficaces pour la protection du cuivre. Par contre, lorsque ces composés réagissent séparément, ils ne sont plus efficaces.

1.3.3.2.2 Les silicates

Les silicates de sodium sont disponibles sous forme sèche ou en solution. Sous forme sèche, les silicates disponibles sont: Na_2SiO_3, Na_6SiO_7 et $Na_2Si_3O_7$. Ces composés, produits par la fusion de sable siliceux avec du carbonate de sodium, sont faiblement solubles dans l'eau froide. Le produit est un verre amorphe qui peut être solubilisé dans l'eau afin de produire des solutions de silicates. Les solutions de silicates sont produites

Les silicates sont considérés comme inhibiteurs anodiques, ils forment initialement un film sur les aires anodiques. Les silices chargées négativement réagissent avec les cations métalliques libérés lors de l'oxydation du métal, et forment ainsi le film protecteur. Ce film continue à se propager vers les aires cathodiques. Lehrman et Schuldener (1951; 1952) ont étudié le mécanisme de formation du film de silicates à la surface de métaux contenant du zinc, comme le fer galvanisé. Leurs expériences ont montré qu'après un an de traitement continu aux silicates (8 à 12 mg/l SiO_2) un mince film gélatineux s'est formé sur la surface interne de la conduite à l'étude. Ce film est formé de deux couches. La couche adjacente à la surface métallique est blanche et composée principalement d'hydroxydes de zinc et/ou de silicates de zinc avec des traces de carbonates. La couche adjacente à l'eau est plus foncée et contient de gel de silice avec des précipités de Fe_2O_3 et de matières organiques.

La formation du film de silicates nécessite la présence de produits de corrosion (Speller, 1922; Lehrman et Schuldener, 1951; 1952; Schuldener et Sussman, 1960). Lehrman et Schuldener (1951; 1952) rapportent des résultats prouvant cette théorie. Du silicate de sodium est injecté dans des solutions saturées d'hydroxydes de fer, de zinc et de cuivre avec et sans hydroxydes solides. Dans les solutions dépourvues d'hydroxydes solides, on n'a observé aucune consommation de silicates même après 8 semaines d'injection. Par contre, dans les solutions contenant des hydroxydes solides, la concentration des silicates a diminué. La consommation des silicates était plus rapide avec les hydroxydes de zinc, puis les hydroxydes de fer et ensuite les hydroxydes de cuivre. En se basant sur cette étude et sur d'autres expériences, ces auteurs précisent que le mécanisme de formation du film de silicates consiste en deux étapes:

i) Les produits de corrosion chargés positivement (les hydroxydes métalliques) forment la couche de base du film;

ii) les silices chargés négativement sont absorbés par chimi-sorption et forment la couche gélatineuse adhérente à l'eau.

Lorsque le film d'hydroxydes métalliques est recouvert du film de silice, toute déposition subséquente est alors freinée et le film reste mince. Si le film est endommagé, le métal recommence à se corroder sur les aires découvertes et une couche fraîche se forme par réaction avec les silicates présents dans l'eau. Cela justifie l'ajout continuel de silicates dans les eaux du réseau de distribution.

D'après Katsanis et al. (1985), les silicates sont plus efficaces dans les eaux de dureté faible, de pH faible et de concentration élevée en oxygène. Les eaux à dureté élevée nécessitent généralement plus de silicates afin d'obtenir le même degré d'inhibition, puisqu'une partie de la silice peut réagir avec la dureté avant d'avoir la chance d'être absorbée à la surface du métal.

Les vieilles conduites dans lesquelles les tubercules de corrosion sont déjà présents, peuvent relarguer du tartre en grandes quantités. Un problème temporaire d'eau rouge peut alors se produire au début du traitement aux silicates. Il est plus avantageux de nettoyer les conduites avant l'application des silicates (Katsanis et al., 1985).

Des concentrations relativement élevées de silicates sont requises pour les 30 à 60 premiers jours afin de favoriser la formation du film protecteur. La concentration initiale de silicates, soit celle de passivation, devrait se situer à environ 25 mg/l SiO_2 au-dessus de la teneur en silice naturelle présente dans l'eau brute (Katsanis et al., 1985; Silicates National Ltée, 1998). Le temps requis pour assurer la passivation dépend de la quantité de silicates injectée, de la qualité et du débit de l'eau et de la longueur du réseau. Une fois le film protecteur formé, la concentration de silicates peut être réduite graduellement

jusqu'à une dose de maintenance de 8-12 mg/l SiO_2 (Katsanis et al., 1985; Thompson, 1997), dans certains cas jusqu'à une dose de 4-5 mg/l SiO_2.

Lane, Larson et Schilsky (1977) précisent que le traitement aux silicates est l'intervention la plus efficace pour inhiber la corrosion des conduites en acier galvanisé et à base de cuivre dans les systèmes d'eau chaude. Néanmoins, la concentration optimale dépend du pH, des concentrations de Ca^{++}, Mg^{++}, Cl^{-}, $SO^{=}_4$ et de l'alcalinité. Les silicates précipitent avec les ions Ca^{++} et Mg^{++} pour une large gamme de pH.

Afin d'évaluer le degré d'inhibition de la corrosion des conduites en acier suite à un traitement aux silicates, Russel (1926) s'est basé sur la méthode de mesure de la consommation d'oxygène (Schuldener et Sussman, 1960). Il a mesuré la concentration d'oxygène dissous à l'entrée et à la sortie des conduites traitées. Il a trouvé que le taux de corrosion est réduit de 50 % dans les conduites véhiculant de l'eau froide et de 80 % dans les conduites véhiculant de l'eau chaude. Stericker (1938) s'est basé sur des mesures de dissolution de fer. Il a trouvé que le traitement aux silicates diminue le taux de corrosion de l'acier de 73 %. Hudson et Wormwell (1957) ont effectué des mesures de perte de poids sur des coupons en acier installés dans des conduites domestiques. Avant le traitement, des taux de corrosion de 12 à 30 mpy ont été mesurés. Avec un traitement aux silicates à une dose de 15 mg/l SiO_2, le taux de corrosion a diminué à 3,7 mpy. Ceci correspond à une réduction de 82 % du taux de corrosion moyen (Schuldener et Sussman, 1960).

Duffek et Mckinney (1956) ont effectué des essais sur des électrodes en fer. Un traitement de l'eau aux silicates à des concentrations plus élevées de 15 mg/l SiO_2 s'est montré efficace alors qu'un traitement au NaOH ne l'était pas.

1.3.3.2.3 Les mélanges phosphates-silicates

L'utilisation de mélanges de phosphates-silicates comme inhibiteurs de corrosion est de plus en plus courante. Ces inhibiteurs ont le même effet ou même plus que celui des phosphates seuls. La combinaison des silicates avec une quantité réduite de phosphates a un effet de synergie. Les phosphates forment avec les métaux un précipité qui protège la surface métallique, quant aux silicates, ils bloquent les pores et recouvrent une bonne partie des sites anodiques.

CHAPITRE 2 MATÉRIEL EI MÉTHODES

2.1 Instrument de mesure du taux de corrosion: Les CORRATER®

2.1.1 Application générale

Les CORRATER® sont des appareils de mesure électrochimique directe du taux de corrosion. Au laboratoire, nous disposons de cinq appareils de type AquaCorr™. Ces derniers sont fabriqués par la compagnie américaine Rohrback Cosasco Systems et nous ont été fournis par son distributeur Les Contrôles Armatek Ltée. Ils sont actuellement utilisés dans plusieurs domaines industriels surtout dans le domaine pétrolier où de nombreuses solutions corrosives sont utilisées. La reproductibilité de leurs résultats dans le domaine de l'eau potable est encore mise en question. Le principe de fonctionnement des appareils AquaCorr™ repose sur la technique de polarisation linéaire. Ces appareils donnent une évaluation rapide et directe de tout changement dans les conditions du milieu comme l'ajout d'un inhibiteur par exemple. La figure 2.1 montre une vue de face d'un appareil AquaCorr™.

Les caractéristiques des appareils AquaCorr™ sont résumés par les points suivants:

- Ils sont conçus pour être installés au mur.
- Autre que les mesures de taux de corrosion, ils mesurent l'indice de piqûres, la conductivité, la température et le pH, et ceci d'une façon automatique.
- La résistance de la solution (R_s) est compensée automatiquement par l'appareil, (les détails sont expliquées dans la section suivante).

- Cinq conducteurs de courant pouvant être calibrés de 4 à 20 mA permettent neuf mesures assignées à cinq boucles:
  - 2 mesures de taux de corrosion;
  - 2 mesures d'indice de piqûres;
  - 2 mesures de conductivité;
  - 2 mesures de température;
  - 1 mesure de pH.

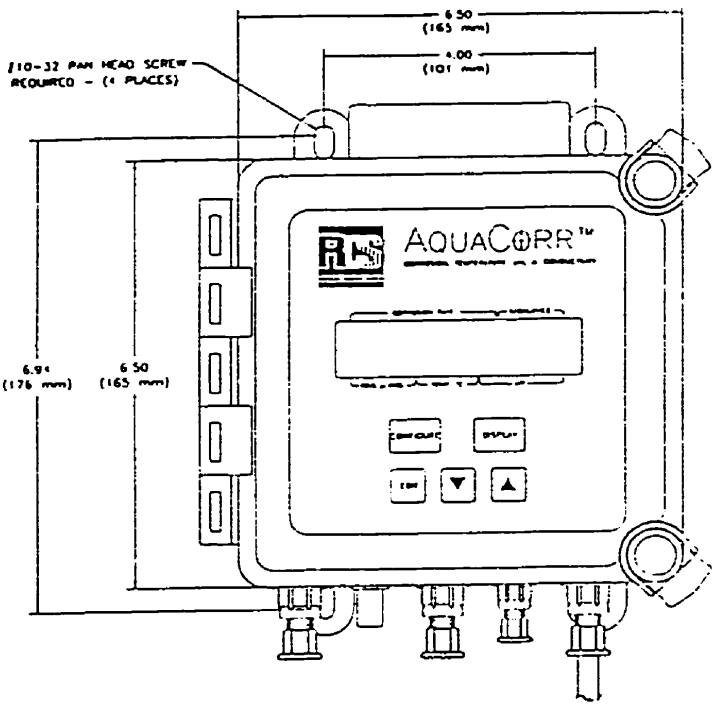


Figure 2.1 **Vue de face d'un appareil AquaCorr™** (tiré de AquaCorr™ User Manual, 1991)

Les plages de fonctionnement de l'appareil avec les limites d'opération sont résumés dans le tableau 2.1. Les limites de fonctionnement des appareils dépendent du taux de corrosion du métal et de la conductivité électrique du milieu à l'étude. La figure 2.2 montre les plages de fonctionnement recommandées. La partie à gauche des courbes désigne la région de fonctionnement des appareils, la partie à droite désigne la région où les mesures par ces appareils ne sont pas valables.

Tableau 2.1 Marges de fonctionnement des appareils AquaCorr™ (adapté de AquaCorr™ User Manual, 1991)

Paramètre	Unité	Plage de mesure	Précision
Taux de corrosion	mpy	0,01 - 1 000	non déterminée
Indice de piqûres	unités de piqûres	0,01 - 1 000	non déterminée
Conductivité	µmhos/cm	10 - 10 000	± 5%
Température	°C	-40 - +260	± 2°C
pH	unité de pH	0 - 14	± 0,05
Durée d'un cycle de mesure	minutes	3 - 10	incrément de 1/2 min
Facteur de conversion*	sans unité	0,50 - 3,00	N/A
Limites d'opération	Conductivité (µmhos/cm) / Taux de corrosion (mpy) > 4		

*: le facteur de conversion est défini dans la section 2.1.4

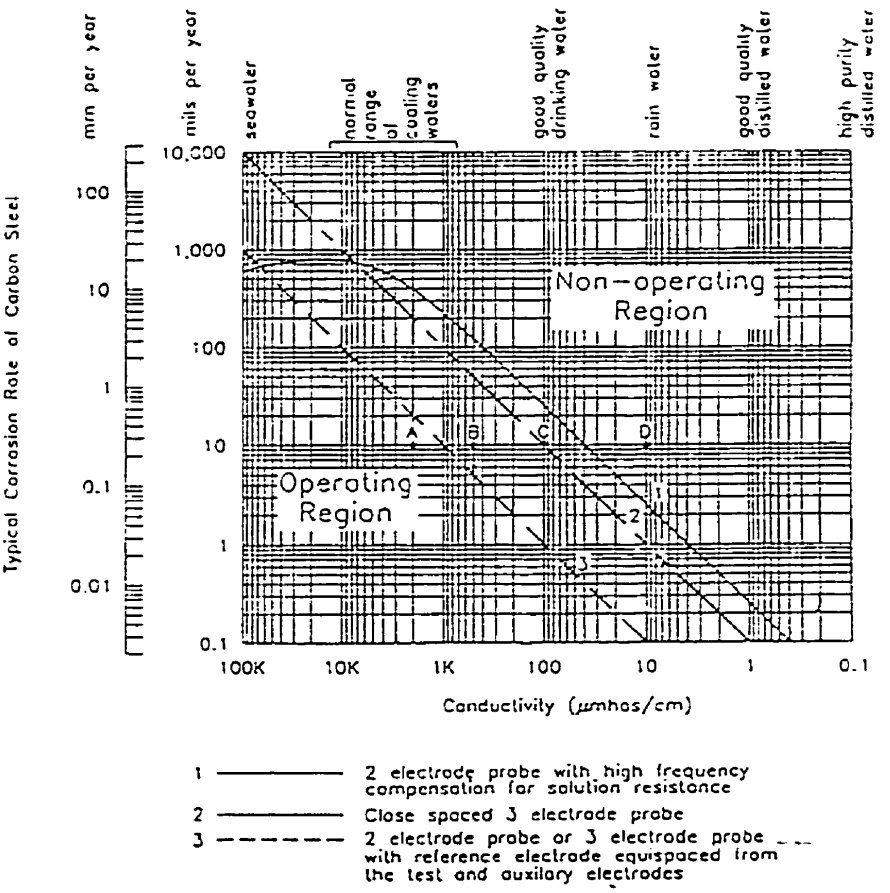


Figure 2.2 Limites d'opération des appareils AquaCorr™ (tiré de AquaCorr™ User Manual, 1991)

l'électrode de mesure, et à distance égale de l'électrode auxiliaire, l'effet de la résistance de la solution est réduit d'un facteur de dix (AquaCorr™ User Manual, 1991).

La sonde à deux électrodes est composée de deux électrodes de mesure, de même dimensions et constituées du même matériau; de préférence un matériau représentatif du métal présent dans le réseau réel. Le potentiel de polarisation est appliqué entre les deux électrodes. Afin de compenser l'effet de la résistance de la solution (R_s), des signaux de polarisation à hautes fréquences sont appliqués, créant ainsi un court-circuit à travers la double couche. Une mesure directe de la résistance de la solution est alors possible. Les sondes de mesure que nous avons utilisées au laboratoire sont à deux électrodes. La figure 2.3 montre le modèle de sonde utilisé (modèle 7012).

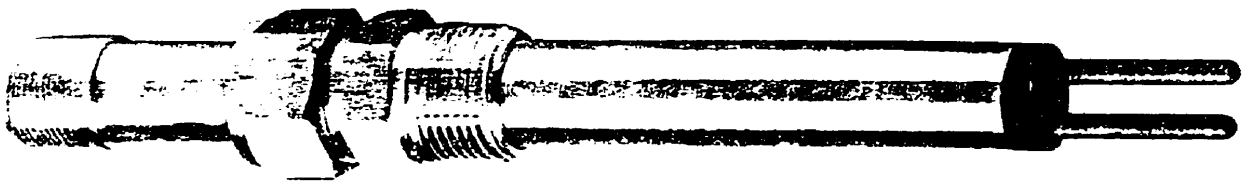


Figure 2.3 **Sonde à deux électrodes (modèle 7012)** (tiré du catalogue de Rohrback Cosasco Systems)

2.1.3 Principe de fonctionnement des appareils AquaCorr™

Le principe de fonctionnement des appareils AquaCorr™ repose sur la méthode de polarisation linéaire. Cette dernière a été traitée en détail à la section 1.2.2.4.2. Dans cette section, les différentes étapes de calcul du taux de corrosion sont décrites. Elles sont résumées dans le diagramme présenté à la figure 2.4. En premier lieu, un potentiel

faible (±10 mV) par rapport au potentiel de corrosion du matériel à l'étude est appliqué entre les deux électrodes de mesure. Ce potentiel provoque une polarisation de l'interface métal/liquide de chacune des électrodes, dans le sens anodique sur l'une et cathodique sur l'autre. Le courant résultant est mesuré après un certain temps d'attente. Ensuite, le potentiel appliqué est inversé (changement de signe), les électrodes changent de rôle (l'anode devient la cathode et vice versa) et un autre courant résultant est mesuré après la même période d'attente. La différence algébrique entre les deux densités de courant mesurées est calculée; c'est *la densité du courant résultant* (i_{mes}). *La résistance de polarisation* (R_p) est ensuite calculée par application de la loi d'Ohm. À partir de R_p, *la densité du courant de corrosion* (i_{corr}) est calculée à l'aide du modèle de Stern & Geary. Finalement, *le taux de corrosion* (C_r) est calculé et affiché par l'appareil, il est directement proportionnel à i_{corr}. Pour les métaux ferreux, le rapport C_r (mpy)/i_{corr} (μA) est égal à 1/11 (Model RCS 9000 Corrater® Corrosion Monitor Users Manual,1992).

Le temps alloué à chaque cycle de polarisation est divisé ainsi: 25 % pour la mesure de la densité du courant anodique, 25 % pour la mesure de la densité du courant cathodique, 25 % pour la mesure de l'indice de piqûres et le reste du temps pour finaliser les calculs et afficher les valeurs finales.

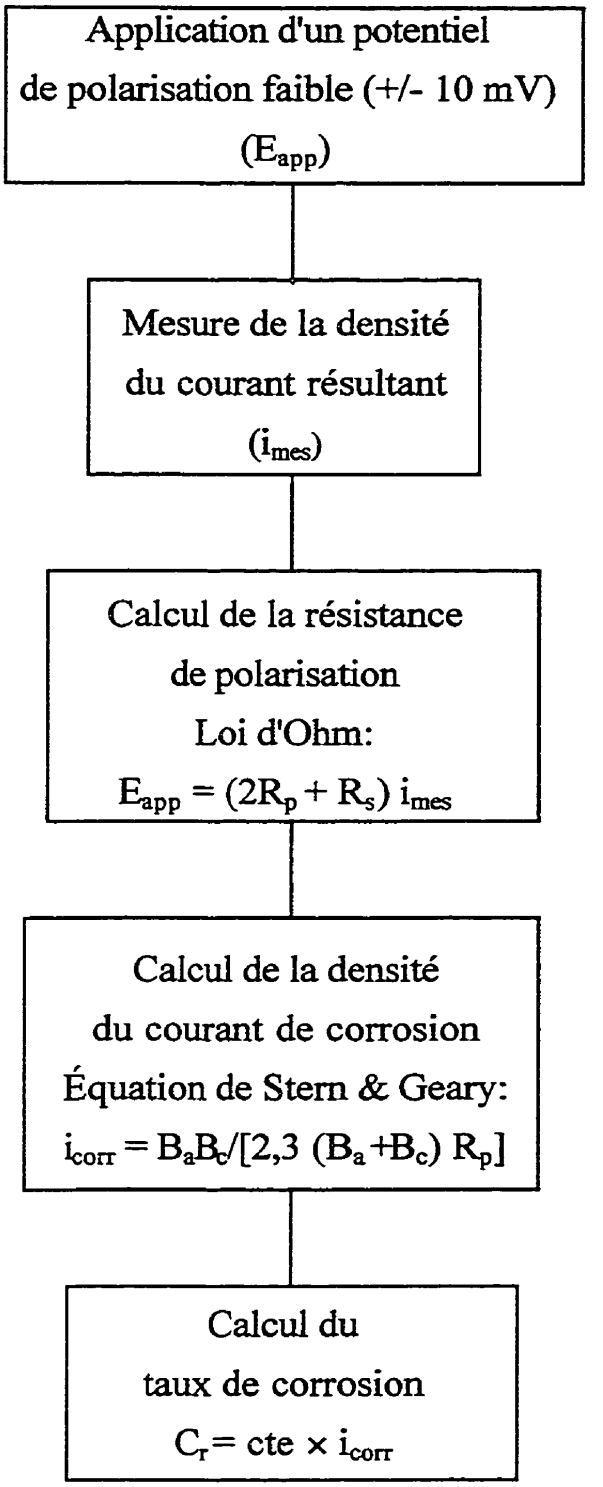


Figure 2.4 Diagramme du principe de fonctionnement des appareils AquaCorr™

précise aussi que les taux de corrosion mesurés pendant les premières heures ou journées d'exposition ne sont pas représentatives. L'établissement d'une surface d'électrode représentative typique due à une passivation, oxydation, dépôts, ou un ajout d'inhibiteurs varie de quelques heures à quelques jours. Un préconditionnement des électrodes afin qu'elles correspondent au traitement chimique utilisé peut réduire cet effet.

Durée du cycle de mesure:

C'est le temps requis par l'appareil pour donner une lecture après un cycle de polarisation. Ce paramètre peut être fixé sur le mode automatique ou manuel. En mode automatique, l'appareil donne une lecture après la stabilisation du signal de polarisation. En mode manuel, le cycle est fixé par l'opérateur, il varie de 2 à 30 minutes avec un incrément de 1/2 minute.

La fréquence de mesure joue un rôle important dans la fiabilité des résultats (section 2.2.4.2). Durant la période de stabilisation dans le milieu, les électrodes neuves présentent des taux de corrosion élevées. Après cette période qui peut varier de 1 à 2 jours, il est recommandé de laisser la fréquence de mesure sur le mode automatique. Si, le taux de corrosion n'atteint pas une valeur d'équilibre, la fréquence est ajustée manuellement, d'abord à 5 minutes, puis à 10, 15, 20, etc., jusqu'à ce que le taux de corrosion atteigne une valeur minimale stable (AquaCorr™ user manuel, 1991). Jones (1996) précise aussi que la durée du cycle de polarisation doit être ajustée à une valeur correspondant au taux de corrosion minimal mesuré.

électrochimique (Electrochemical Current Noise ECN) entre les deux électrodes. L'appareil mesure ce courant et présente les résultats par unité de 0,5 $\mu A/cm^2$. Donc, pour les électrodes standards de 5 cm^2 de surface, 1 unité de piquage correspond à une densité de courant de corrosion égale à 2,5 μA. De cette façon, l'indice de corrosion par piqûres pourrait être comparé au taux de corrosion général pour les métaux ferreux, de la façon suivante:

Corrosion générale: i_{corr} (μA) = C_r (mpy) × 11

Corrosion par piqûres: i_{corr} (μA) = Indice de piqûre / 2,5

i) si l'indice de piqûre est inférieur au taux de corrosion (mpy), la corrosion est de type uniforme et la corrosion par piqûres est négligeable;

ii) si l'indice de piqûre est supérieur ou égal au taux de corrosion (mpy), la corrosion par piqûres est plus significative;

iii) si l'indice de piqûre est 10 fois plus élevé que le taux de corrosion (mpy), la corrosion par piqûres est très significative et peut être observée à l'oeil nu.

Les facteurs qui influencent l'indice de piqûres sont nombreux. Parmi les plus importants, on note:

- la formation d'un film protecteur qui recouvre partiellement la surface des électrodes peut accentuer les différences de potentiel et aggraver la corrosion par piqûres. Ceci produit des fluctuations dans les lectures et peut augmenter le taux de corrosion générale et ainsi réduire le film protecteur;
- l'incrustation et l'endommagement des électrodes de mesure;
- la contamination des électrodes si elles sont mal entretenues, etc.

AquaCorr™. Les résultats obtenus mettent en évidence une très grande variabilité interélectrodes (section 3.1). La source de cette variabilité n'est pas connue, mais l'hétérogénéité du matériau apparaît comme la source de variabilité la plus probable. Dans le présent projet, nous avons adopté l'acier comme matériel d'essai, étant donné que ce métal est plus homogène que la fonte et assez représentatif. Ces électrodes sont aussi fabriquées par Rohrback Cosasco systems, elles sont de type standard, i.e. cylindrique, n° de série: K03005.

Des essais sur des électrodes usagées ont aussi été effectués. Des électrodes déjà utilisées, ont été usinées et polies au service de l'équipement de l'École Polytechnique de Montréal. Après polissage, ces électrodes présentent une surface lisse et plus polie que les électrodes neuves. Le diamètre des électrodes après usinage et polissage est de 4,50 mm et la surface de 4,80 cm^2. Une correction du facteur de conversion K des appareils sera nécessaire afin d'avoir une bonne estimation des mesures. On rappelle que ce facteur est par défaut égal à 1,00 pour des électrodes en acier carbone et de 5,00 cm^2 de surface. Pour ces électrodes usagées le facteur de conversion est égal à 1,04, cette correction est calculée selon la formule suivante (AquaCorr™ User Manual, 1991):

$$K' = K \times \frac{S}{S'} \tag{2.2}$$

où: K' = facteur de conversion corrigé;
K = facteur de conversion dans les conditions standards (K = 1,00);
S = surface standard (S = 5 cm^2);
S' = surface correspondant au facteur K'.

2.2.3 Conditionnement des électrodes usagées

Les électrodes neuves ne requièrent aucun traitement ou conditionnement avant leur utilisation, elles sont bien emballées et protégées de toute contamination extérieure. Par contre, les électrodes usagées requièrent un conditionnement après leur usinage et polissage. Ces électrodes sont nettoyées à l'acide et à l'alcool selon les directives de nettoyage des métaux ferreux décrites par l'ASTM D2688-94:

1. Immerger les électrodes dans de l'acide chlorhydrique (25 %) pendant 30 minutes.
2. Nettoyer les électrodes à l'eau distillée 3 ou 4 fois afin d'éliminer tout résidu d'acide.
3. Rincer les électrodes à l'alcool et les sécher immédiatement avec un linge doux.
4. Mettre les électrodes dans un dessiccateur pendant 24 heures.

2.3 Milieu d'incubation des électrodes

2.3.1 Réacteurs en plexiglas

Les sondes de mesure CORRATER™ sont insérées dans des réacteurs en plexiglas, un matériel inerte, qui n'interfère pas avec les mesures effectuées sur les électrodes. Ces réacteurs sont alimentés avec différents types d'eau selon les conditions de traitement. La figure 2.5 montre un réacteur en plexiglas dans lequel une sonde de mesure est insérée. Le réacteur fonctionne en circuit fermé, il est muni d'une vanne à sa base, afin de faciliter la prise d'échantillons. Dans chaque réacteur on peut insérer 2 sondes CORRATER™ et une sonde de pH. L'étanchéité des réacteurs est assurée par un joint de compression entourant le couvercle. Le design d'un réacteur est présenté en annexe (Annexe C, Figure C-1).

2.3.2 Alimentation des réacteurs et préparation d'eau

Les réacteurs sont alimentés par de l'eau filtrée (SA) provenant de l'usine pilote Ste-Rose. Les caractéristiques physico-chimiques moyennes de cette eau durant une année d'échantillonnage sont présentées au tableau 2.2. Les méthodes d'analyse adoptées au laboratoire pour mesurer ces paramètres sont résumées au tableau 2.3.

Tableau 2.2 Caractéristiques physico-chimiques moyennes de l'eau filtrée
(Période d'échantillonnage de 25/05/97 à 25/03/98)

Paramètre	Moyenne ± Écart type
Température (°C)	20 ± 2
pH	6,49 ± 0,26
Alcalinité (mg $CaCO_3$/l)	16,71 ± 6,27
Dureté (mg $CaCO_3$/l)	30,17 ± 7,83
Conductivité (µmhos/cm)	99,33 ± 12,33
Turbidité (UTN)	0,07 ± 0,01
Fer Total (mg Fe/l)	<0,05
Oxygène dissous (mg O_2/l)	9,75 ± 2,15
Silicates (mg/l SiO_2)	2,5 ± 0,5

Tableau 2 .3 Méthodes de mesure des paramètres suivis

Paramètres suivis	Description de la méthode	Références
Température (°C)	Thermomètre	
pH	pH-mètre	(APHA et al. 1995)
Alcalinité (mg $CaCO_3$/l)	Titrimétrie à l'acide sulfurique (0,02N)	(APHA et al. 1995)
Dureté (mg $CaCO_3$/l)	Titrimétrie à l'EDTA (0,01N)	(APHA et al. 1995)
Conductivité (µmhos/cm)	Conductivimètre	(APHA et al. 1995)
Turbidité (UTN)	Turbidimètre	(APHA et al. 1995)
Fer total (mg Fe/l)	Colorimétrie à la phénanthroline (modifié)	(APHA et al. 1995)
Oxygène dissous (mg O_2/l)	Méthode iodométrique (Winkler)	(APHA et al. 1995)
Silicates totaux	Colorimétrie au silicomolybdate	Méthode de Hach de (APHA et al. 1995)

2.4 Montage expérimental et conditions d'exploitation

La figure 2.6 montre les détails du montage expérimental implanté au laboratoire. Les 5 appareils AquaCorr™ sont installés au mur. Chaque appareil est connecté à un réacteur en plexiglas par l'intermédiaire d'une sonde de mesure. Un moteur à levier contrôle la vitesse de rotation des agitateurs dans les réacteurs. Ce montage est complété par un système d'acquisition de données qui enregistre en continu toutes les mesures de taux de corrosion et d'indice de piqûres. Le système adopté pour ces fins est le logiciel CITECT.

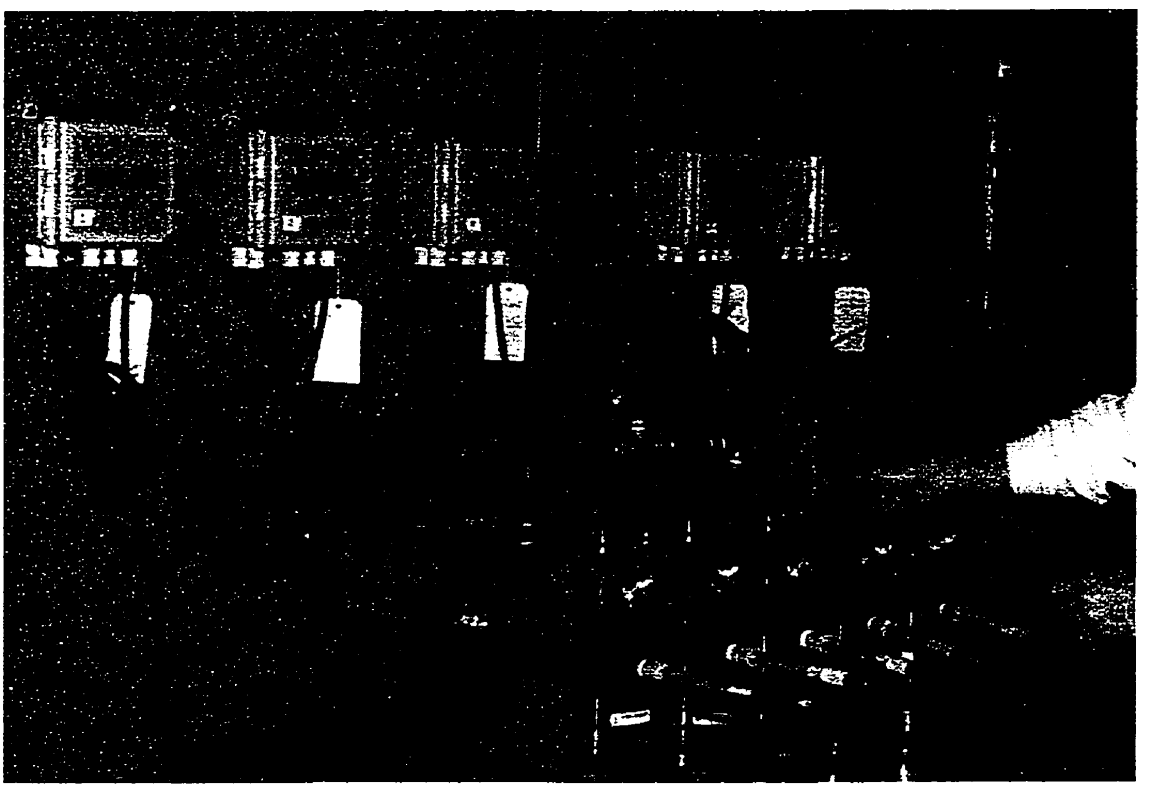


Figure 2.6 Montage expérimental au laboratoire

5. Répéter les étapes 3 et 4 jusqu'à ce que la perte de poids cumulée soit stable , i.e. jusqu'à l'atteinte du plateau montré à la figure 2.7. Cette dernière montre la perte de poids cumulée après chaque nettoyage. La valeur de perte de poids considérée est située entre les points B et C.

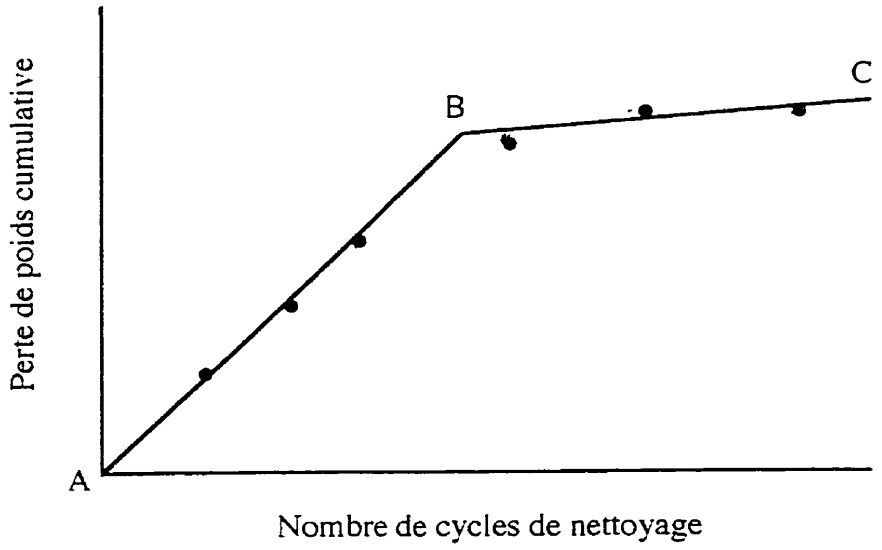


Figure 2.7 Mesure cumulative de perte de poids (adapté de l'ASTM G1-90)

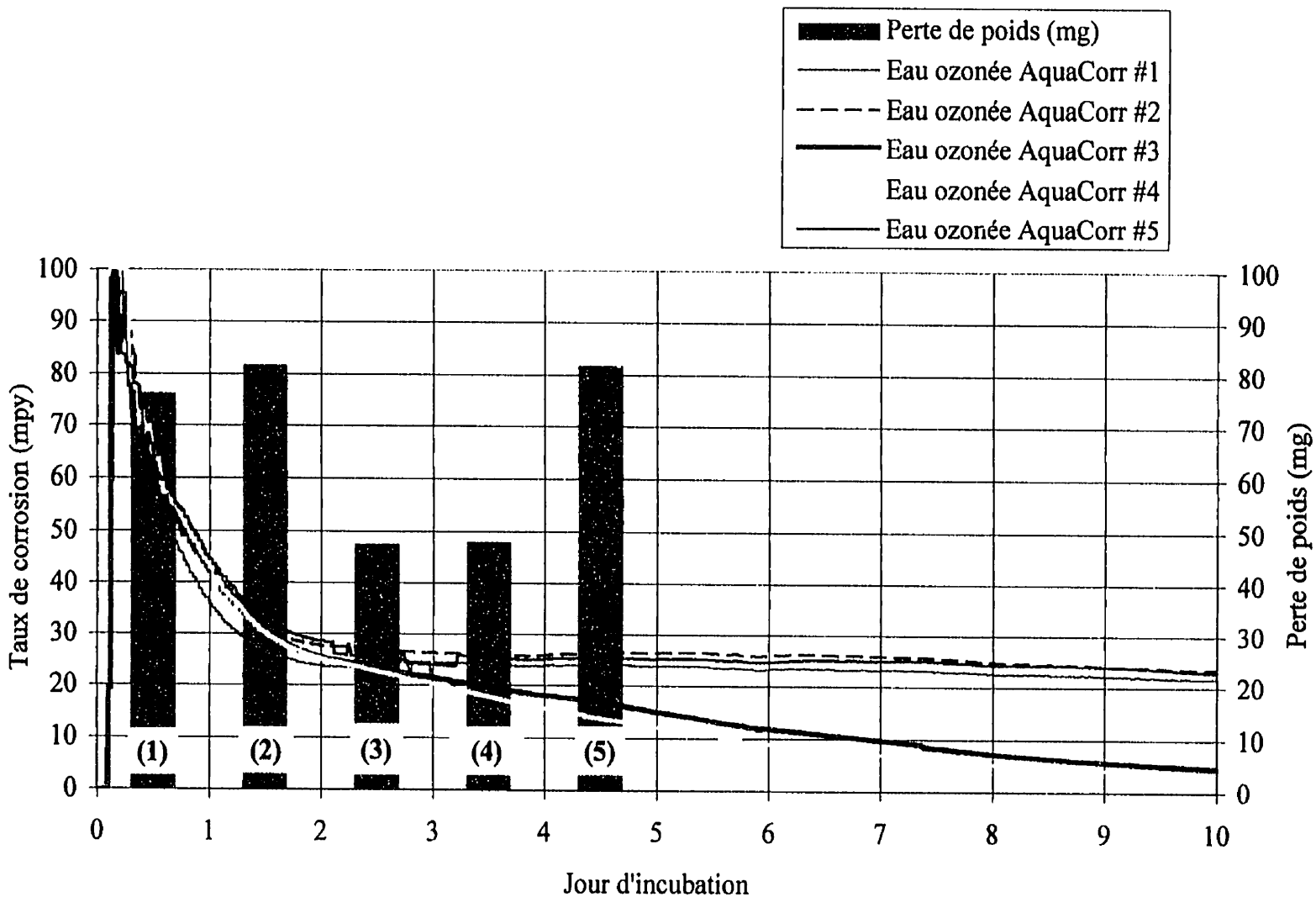


Figure 3.1 Mesures de taux de corrosion et de perte de poids - Essai sur des électrodes de fonte grise

suffisamment reproductibles pour effectuer des comparaisons. Suite à ces premiers essais, l'acier carbone a été choisi comme matériau d'électrode pour la validation de la reproductibilité des mesures rapides du taux de corrosion. L'acier carbone est un matériau qui est à la fois plus homogène que la fonte et assez représentatif. De plus, c'est un métal ferreux dont le comportement vis-à-vis de la corrosion est assez comparable à celui de la fonte grise.

3.2 Optimisation des conditions expérimentales

Plusieurs essais ont été effectués afin d'optimiser les conditions expérimentales pour les essais avec l'acier carbone. Ces conditions concernent la nature du milieu d'incubation et le choix de la fréquence de mesure optimale. La vitesse d'écoulement de l'eau dans les réacteurs a été fixée à 0,3 m/s (1 pi/s). Des essais sur des électrodes recyclées ont aussi été effectués pour des raisons économiques et pratiques.

3.2.1 Choix du milieu d'incubation

Le premier essai de mesures de taux de corrosion sur des électrodes en acier carbone a été effectué avec l'eau ozonée provenant de l'usine pilote de Ste-Rose. Les résultats de cet essai sont présentés à la figure 3.2 par les courbes de la série 1. Ces courbes montrent une certaine convergence des mesures interélectrodes à l'équilibre après 3 jours d'incubation. Cette convergence ne dure que 4 jours. Au huitième jour, les mesures commencent à diverger. Un autre essai a été effectué sur deux sondes incubées dans l'eau filtrée sur sable et anthracite (pas d'ozonation). Les résultats du suivi des taux de corrosion sont présentés à la figure 3.2 par les courbes de la série 2. En comparant les deux séries de courbes, nous pouvons observer que:

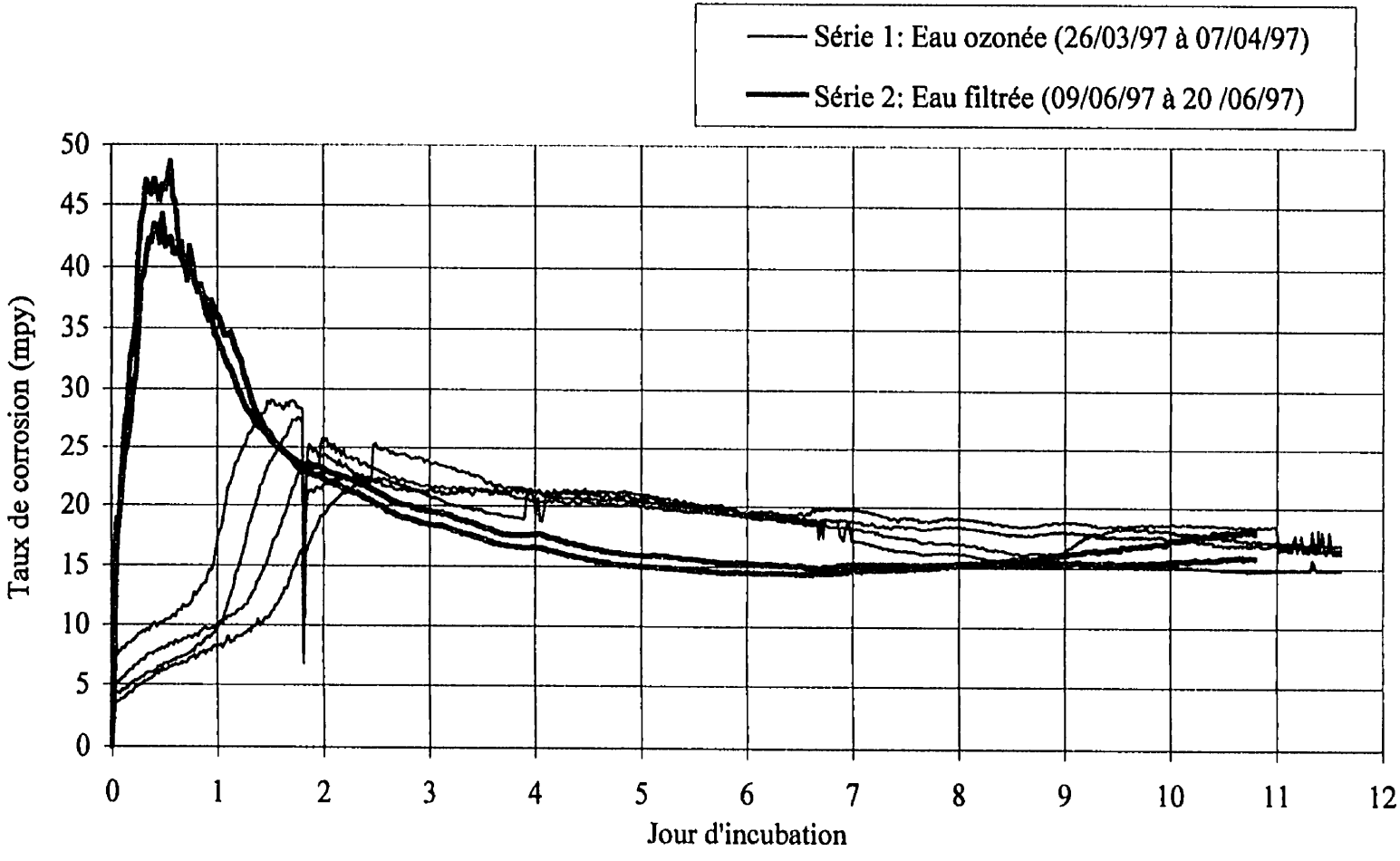


Figure 3.2 Mesures de taux de corrosion: comparaison entre l'eau ozonée et l'eau filtrée

- À l'équilibre, les taux de corrosion mesurés dans l'eau ozonée sont plus élevés que ceux mesurés dans l'eau filtrée; ceci n'est pas étonnant puisque l'eau ozonée est plus riche en oxygène dissous. Dans la période de convergence des résultats avec l'eau ozonée, i.e. entre le 4ème et le 7ème jour, le taux de corrosion moyen est égal à 20,07 ± 0,25 mpy. Pour la même période, la valeur moyenne des mesures dans l'eau filtrée est de 15,46 ± 0,45 mpy.
- L'équilibre des taux de corrosion est plus stable dans l'eau filtrée que dans l'eau ozonée. Dans l'eau ozonée, on remarque que la valeur plateau varie plus. Cette variation pourrait être attribuée à la présence des bulles d'air dans les réacteurs, ce phénomène est minimisé dans le cas de l'eau filtrée.
- Les deux séries de courbes sont caractérisées par une période de convergence des mesures suivie d'une période de divergence; cependant, dans l'eau filtrée cette période de convergence dure plus longtemps que dans l'eau ozonée.

Suite à ces résultats, l'eau filtrée a été choisie comme milieu d'incubation pour les autres essais. Ainsi l'interférence des bulles d'air dans les réacteurs autour des électrodes est minimisée.

La figure 3.3 montre les mesures d'indice de piqûre dans les deux types d'eau. Ces mesures ne semblent pas être affectées par la qualité d'eau. Que ce soit dans l'eau ozonée ou dans l'eau filtrée, ces mesures montrent une variabilité interélectrode assez importante. En effet, la corrosion par piqûres résulte d'une forme de déséquilibre de la surface des électrodes. L'apparition de ces piqûres varie d'une électrode à une autre, indépendamment du milieu d'incubation. Pour cette raison, les mesures d'indice de piqûres ne sont pas prises en considération pour le reste de ce rapport.

3.2.2 Choix de la fréquence de mesure optimale

La fréquence de mesure est un paramètre fondamental influençant l'estimation du taux de corrosion. C'est le temps requis pour que l'appareil complète un cycle de mesure du taux de corrosion. La fréquence de mesure doit être fixée de façon à assurer un temps suffisant pour charger la double couche avant qu'une nouvelle mesure soit prise. Ainsi, la densité du courant de corrosion à mesurer atteint une valeur constante pour tout le cycle (ASTM G96-90). Un mauvais choix de la fréquence de mesure peut entraîner une surestimation ou une sous-estimation du taux de corrosion.

La fréquence de mesure a été fixée arbitrairement à 15 minutes. En effet, lors du premier essai avec l'eau ozonée (figure 3.2, série 1), les appareils fonctionnaient avec une fréquence de mesure automatique et variable durant les deux premiers jours d'incubation. Les valeurs enregistrées à cette fréquence montrent que les appareils mesurent un taux de corrosion qui reste constant pour une période de 15 minutes pour ensuite augmenter ou diminuer. La fréquence de mesure a été ensuite fixée à 15 minutes pour les autres essais.

Afin de justifier ce choix de 15 minutes d'autres essais ont été effectuées avec des fréquences de mesure différentes. Les résultats sont présentés à la figure 3.4 avec les fréquences suivantes: variable et automatique, 5, 10, 15, 20 et 30 minutes. Les deux séries de courbes mettent en évidence un impact assez important de la fréquence de mesure sur les mesures de taux de corrosion durant les deux premiers jours d'incubation. Après avoir atteint l'équilibre, cet impact tend à diminuer et les courbes commencent à converger pour toutes les fréquences, à l'exception de celle de 30 minutes. À cette fréquence, les mesures de taux de corrosion sont relativement faibles par rapport aux autres fréquences et l'allure

de la courbe montre une instabilité assez importante à l'équilibre. Ceci peut être expliqué par le fait que les électrodes sont excitées longtemps, car la période d'excitation est fixée à 25 % du temps total du cycle. Avec les autres fréquences, l'équilibre est assez stable et l'écart entre les courbes est faible. Le tableau 3.1 montre l'impact de la fréquence de mesure sur le taux de corrosion moyen considéré pour toute la période d'incubation (10 jours) et sur le taux de corrosion à l'équilibre (moyenne entre le 4ème et le 10ème jour d'incubation).

Tableau 3 .1 Impact de la fréquence de mesure sur les mesures de taux de corrosion (T)

Fréquence de mesure	**Taux moyen T_{moy} (mpy)**	**Écart de T_{moy} par rapport à la fréquence de référence (15 min)**		**Taux à l'équilibre $T_{éq}$ (mpy)**	**Écart de $T_{éq}$ par rapport à la fréquence de référence (15 min)**	
		(mpy)	(%)		(mpy)	(%)
Auto	18,08	2,29	11 %	16,13 ± 0,61	0,50	3 %
5 min	19,37	1,00	5 %	16,91 ± 0,85	0,28	1,7 %
5 min	19,42	0,95	5 %	17,50 ± 0,74	0,87	5%
10 min	22,71	2,34	12 %	18,42 ± 0,35	1,79	9,7 %
15 min	**20,37**	-	-	**16,63 ± 0,56**	-	-
20 min	19,09	1,28	6 %	15,62 ± 0,47	1,01	6 %
30 min	15,62	4,75	23 %	13,35 ± 1,47	3,28	20 %

Tel que montré au tableau, l'impact de la fréquence de mesure sur les mesures de taux de corrosion à l'équilibre ($T_{éq}$) n'atteint pas 10 %. Par contre, à la fréquence de 30 minutes, l'écart de $T_{éq}$ par rapport à la fréquence de référence atteint 20 %.

En général, les valeurs de taux de corrosion diminuent avec une diminution de la fréquence de mesure (AquaCorr™ User Manual). Nos résultats ne sont pas en accord avec cette tendance pour toutes les fréquences. Dans la première série de courbes, nous observons que les taux de corrosion mesurés à une fréquence de 10 minutes sont légèrement plus

élevés que ceux mesurés à 15 minutes et à 20 minutes. Dans la deuxième série de courbe, les taux mesurés aux fréquences automatiques, à 5 et à 15 minutes sont convergents, et sont plus élevés que les taux mesurés à une fréquence de 30 minutes. Il est à signaler que ces deux séries de courbes sont les résultats de deux essais différents. La différence entre ces deux essais identiques donne une évaluation de l'impact des variations de qualité d'eau sur les taux de corrosion. Ceci peut expliquer le fait que les taux de corrosion mesurés à la fréquence de 10 minutes sont légèrement plus élevés que ceux mesurés à la fréquence de 5 minutes.

L'ensemble de ces résultats montre que le choix d'une fréquence de mesure de 15 minutes apparaît justifié. Cette fréquence a été utilisée pour tout les autres essais. Une comparaison des mesures de taux de corrosion aux mesures de perte de poids est présentée à la section 3.4; elle montre aussi que le choix de cette fréquence est optimal.

3.2.3 Essai sur des électrodes usagées

Un essai sur des électrodes usagées, usinées, polies et conditionnées selon les directives de l'ASTM D2688-94 (détails dans la section 2.2.3) a été effectué. Le but de cet essai est d'ordre économique et pratique. En effet, le coût d'usinage et de polissage des électrodes est relativement faible par rapport au coût d'achat de nouvelles électrodes. De plus, les électrodes après polissage présentent une surface non rugueuse et plus lisse que la surface des électrodes neuves. Cette plus grande qualité de surface limite l'apparition de corrosion par piqûres. En effet, l'indice de piqûres mesuré sur ces électrodes variait toujours entre 0 à 1 unité de piqûres, ce qui est faible relativement aux indices mesurés sur les électrodes neuves (figure 3.3).

Les électrodes après usinage et polissage avaient un diamètre de 4,5 mm, ce qui correspond à une surface de contact de 4,80 cm^2. Une correction du facteur de conversion (définition à la section 2.1.4) a été appliquée afin d'avoir une bonne estimation du taux de corrosion. Ce facteur a été fixé à 1,04 au lieu de 1,00 (détails du calcul à la section 2.2.2).

Les résultats de cet essai sont présentés à la figure 3.5 par les courbes de la série 1. Nous remarquons une bonne corrélation entre les mesures effectuées sur deux sondes différentes et ceci pour toute la période d'incubation. En comparant ces courbes à celle de la série 2 présentant les mesures de taux de corrosion effectuées sur des électrodes neuves incubées dans le même type d'eau (eau filtrée), nous pouvons conclure les points suivants:

- À l'équilibre, après 3 jours d'incubation, les taux de corrosion mesurés avec les électrodes usagées ($T_{éq}$ = 19,23 ± 0,16 mpy) sont plus élevées que ceux mesurés avec les électrodes neuves ($T_{éq}$ = 15,56 ± 0,03 mpy).
- La convergence des mesures en duplicata dans le cas des électrodes usagées est plus marquée et dure plus longtemps que dans le cas des électrodes neuves. Ceci peut être expliqué par le fait que les électrodes usagées, usinées et polies présentaient des indices de piqûres relativement plus faibles que les électrodes neuves.

Notons que pour l'essai avec les électrodes usagées, deux des quatre sondes de mesure n'ont pas répondu aux excitations. Les appareils donnaient toujours des valeurs de taux de corrosion nulles en raison d'un mauvais contact entre l'électrode et la sonde. Des résidus d'usinage accumulés à l'intérieur des électrodes pourraient en être la cause. Même les deux sondes sur lesquelles des mesures ont été effectuées avec succès, présentaient à un moment ou à un autre de l'essai des valeurs de taux de corrosion nulles. En tenant compte de cette limitation, l'utilisation des électrodes usagées a été rejetée.

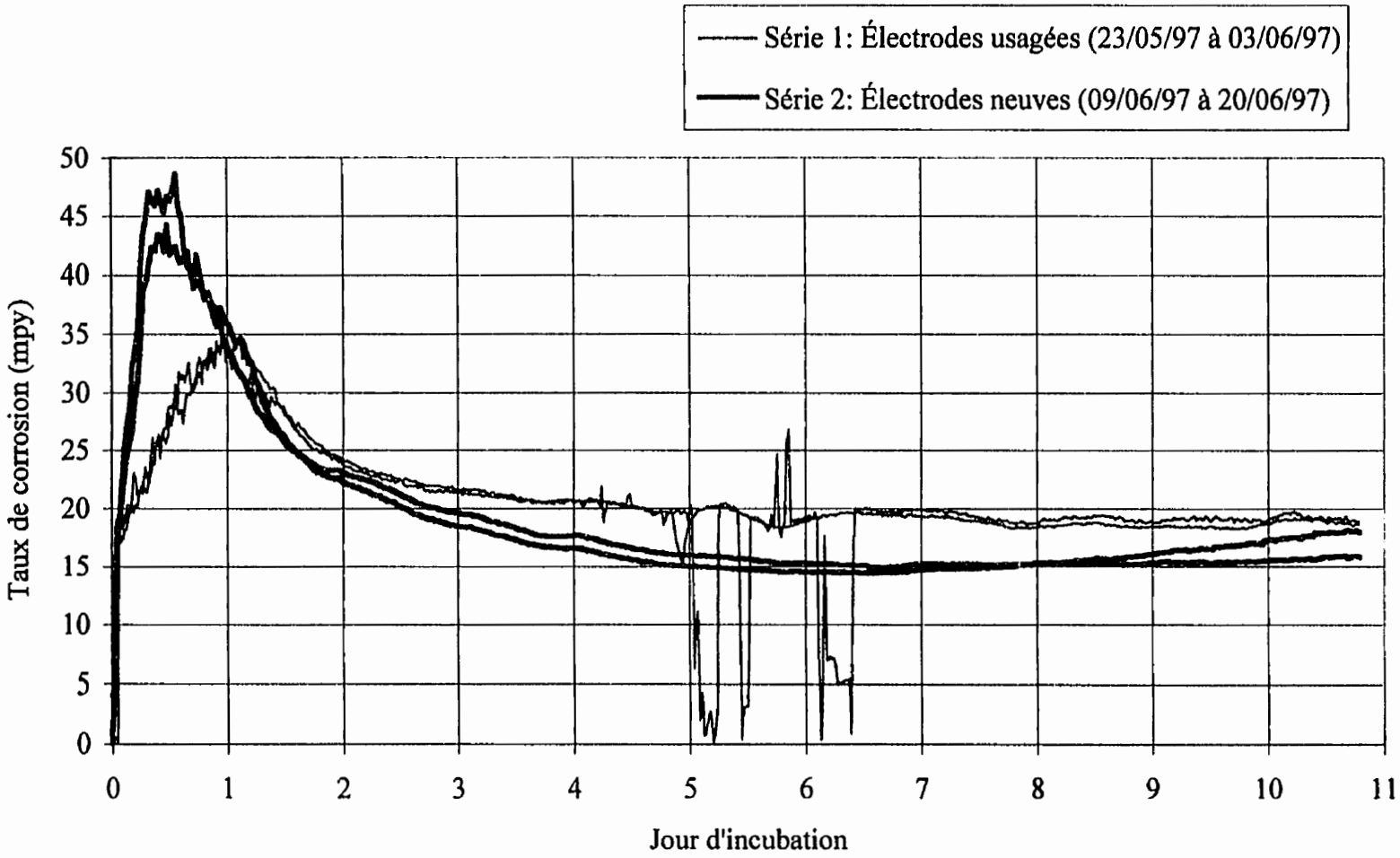


Figure 3.5 Mesures de taux de corrosion: comparaison entre électrodes neuves et électrodes usagées

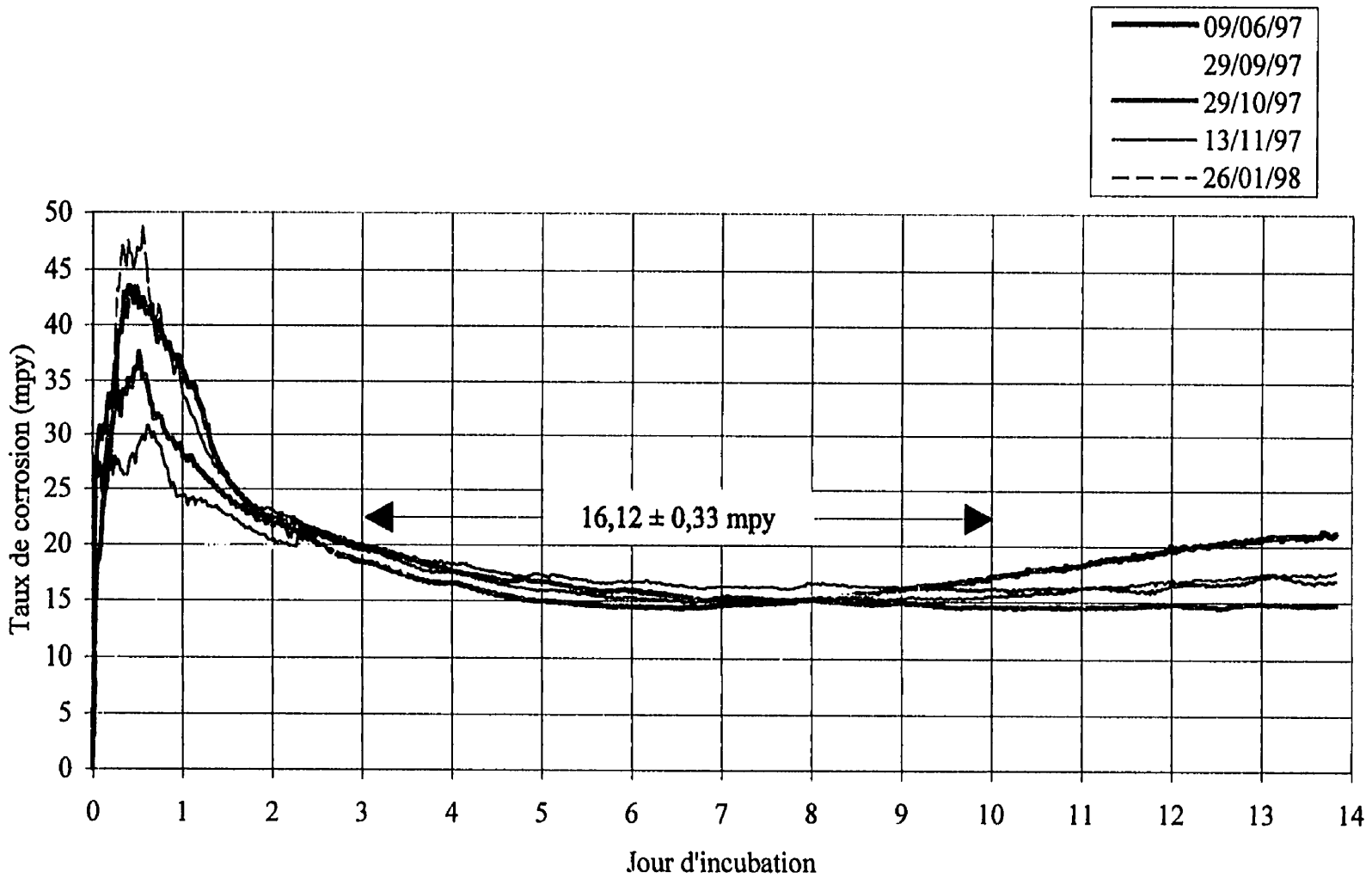


Figure 3.6 Reproductibilité des mesures de taux de corrosion dans le même type d'eau

dans la concentration d'oxygène dissous initiale dans les réacteurs a eu un impact important sur les mesures initiales de taux de corrosion. Cette période peut être aussi considérée comme une période de stabilisation des électrodes dans le milieu d'incubation. Dans le manuel des appareils AquaCorr™, la durée de cette période est estimée de 1 à 2 jours.

- Une période de convergence des résultats où toutes les courbes tendent vers une valeur d'équilibre après 3 jours d'incubation. Cette période dure jusqu'au 14ème jour d'incubation pour 4 des 5 courbes. Après 10 jours d'incubation, une des courbes commence à s'écarter dans le sens d'une augmentation du taux de corrosion (courbe du 09/06/97). Ceci pourrait être attribuable à une augmentation de la température de l'eau dans le réacteur. En effet les électrodes sont incubées dans un réacteur fermé sans renouvellement d'eau. Le taux de corrosion moyen pour la période de convergence du 3ème au 10ème jour d'incubation est de 16,12 mpy avec un écart entre les valeurs ne dépassant pas 0,4 mpy.

Notons aussi que la variation de la qualité de l'eau filtrée dans le temps ne semble pas avoir un impact important sur les mesures de taux de corrosion.

Dans l'ensemble, la figure 3.6 montre que les mesures de taux de corrosion avec les électrodes et les réacteurs utilisés sont reproductibles. Forts de ces résultats nous avons poursuivi nos essais et utilisé ce système de mesure pour évaluer l'efficacité de différentes stratégies de contrôle de la corrosion.

3.3.2.1 Impact de l'ajustement de l'alcalinité et du pH

L'alcalinité a un effet sur la cinétique des réactions d'oxydoréduction en augmentant la conductivité et la capacité tampon de la solution. Avec l'effet synergique d'un pH élevé, elle fixe les conditions d'équilibre calco-carbonique et favorise la formation des précipités de $CaCO_3$ qui forment une couche protectrice à la surface métallique.

La figure 3.7 montre l'effet de l'ajustement de l'alcalinité (100 mg/l $CaCO_3$) et du pH (9,0) sur les mesures de taux de corrosion. L'effet de cette stratégie de contrôle se manifeste dès le deuxième jour d'incubation. Cet effet demeure instable jusqu'au 10ème jour, où les courbes montrent une diminution importante du taux de corrosion par rapport à ceux mesurés dans l'eau filtrée utilisée comme témoin.

L'efficacité de ce traitement a aussi été montrée par les mesures de perte de poids sur les électrodes à la fin de la période d'essai. Le tableau 3.2 résume l'efficacité de l'ajustement d'alcalinité/pH en termes de mesures du taux de corrosion moyen et de perte de poids. Les résultats montrent que ce traitement réduit le taux de corrosion de 39 % et la perte de poids de 33 %.

Tableau 3.2 Efficacité de l'ajustement d'alcalinité/pH

Solution	Taux de corrosion moyen (mpy)	Perte de poids (mg)
Témoin	19,25 ± 0,60	158,30 ± 3,60
Ajustement d'alcalinité/pH	11,67 ± 0,45	105,75 ± 1,45
Efficacité du traitement	39 %	33 %

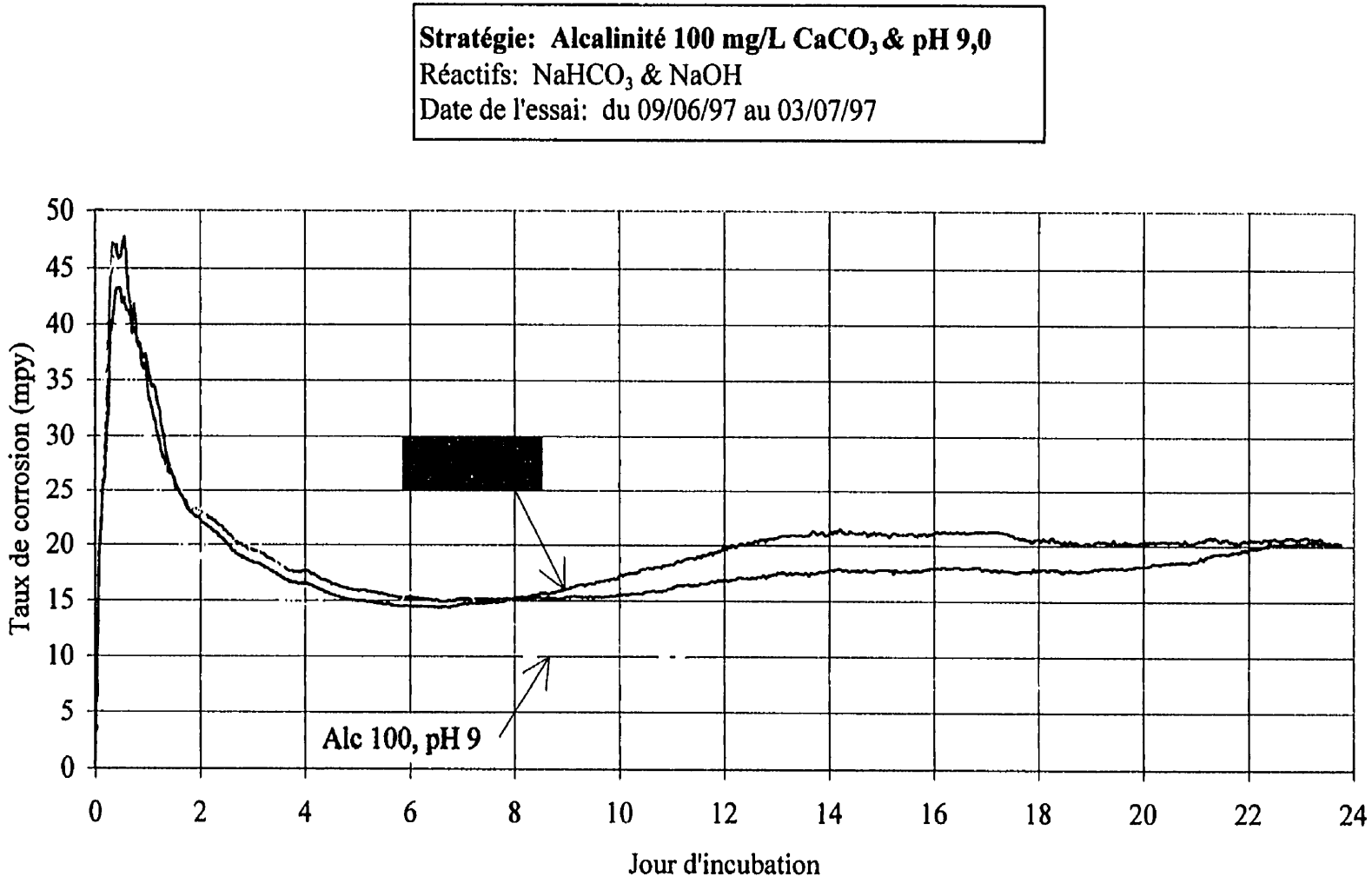


Figure 3.7 Impact de l'ajustement de l'alcalinité/pH sur les mesures de taux de corrosion

3.3.2.2 Impact de l'ajout de silicates

Les silicates de sodium sont ajoutés à raison de 10 mg/l SiO_2. Ces inhibiteurs agissent en formant une couche de passivation à la surface métallique. L'impact de l'ajout de silicates sur le taux de corrosion a été évalué à deux pH différents. La figure 3.8 montre en parallèle l'effet des silicates à pH 7,7 et à pH 9,0.

L'efficacité des silicates se manifeste dès le début de l'essai. À pH 7,7, les mesures de taux de corrosion atteignent une valeur d'équilibre au 3ème jour d'incubation, qui demeure assez stable jusqu'à la fin de l'essai. À pH 9,0, l'équilibre n'est pas atteint aussi rapidement qu'à pH 7,7 et les valeurs sont moins stables. Le tableau 3.3 montre l'efficacité des silicates à pH 7,7 et à pH 9,0 en fonction du taux de corrosion moyen pour toute la période d'incubation (14 jours), du taux à l'équilibre (considéré à partir de 4 jours d'incubation) et des mesures de pertes de poids.

Tableau 3 .3 Efficacité des silicates à pH 7,7 et à pH 9,0

Solution	Taux de corrosion moyen T_{moy} (mpy)	Taux de corrosion à l'équilibre* $T_{éq}$ (mpy)	Perte de poids (mg)
Témoin	18,34 ± 0,02	16,26 ± 0,71	73,41 ± 2,66
Silicates pH 7,7 Efficacité	13,37 ± 0,52 27 %	12,51 ± 0,40 23 %	51,22 ± 1,07 30 %
Silicates pH 9,0 Efficacité	13,82 ± 0,43 24,6 %	12,12 ± 0,49 25,5 %	55,47 ± 1,22 25 %

*: Moyenne des taux de corrosion du 4ème jour d'incubation jusqu'à la fin de l'essai (14ème jour)

En tenant compte de toute la période d'incubation, les silicates sont légèrement plus efficaces à pH 7,7 qu'à pH 9,0 du moins pour les valeurs de taux de corrosion moyens et de pertes de poids présentées au tableau 3.3. Par contre, si nous ne tenons compte que de la valeur à l'équilibre, à pH 9,0 les silicates sont légèrement plus efficaces qu'à pH 7,7.

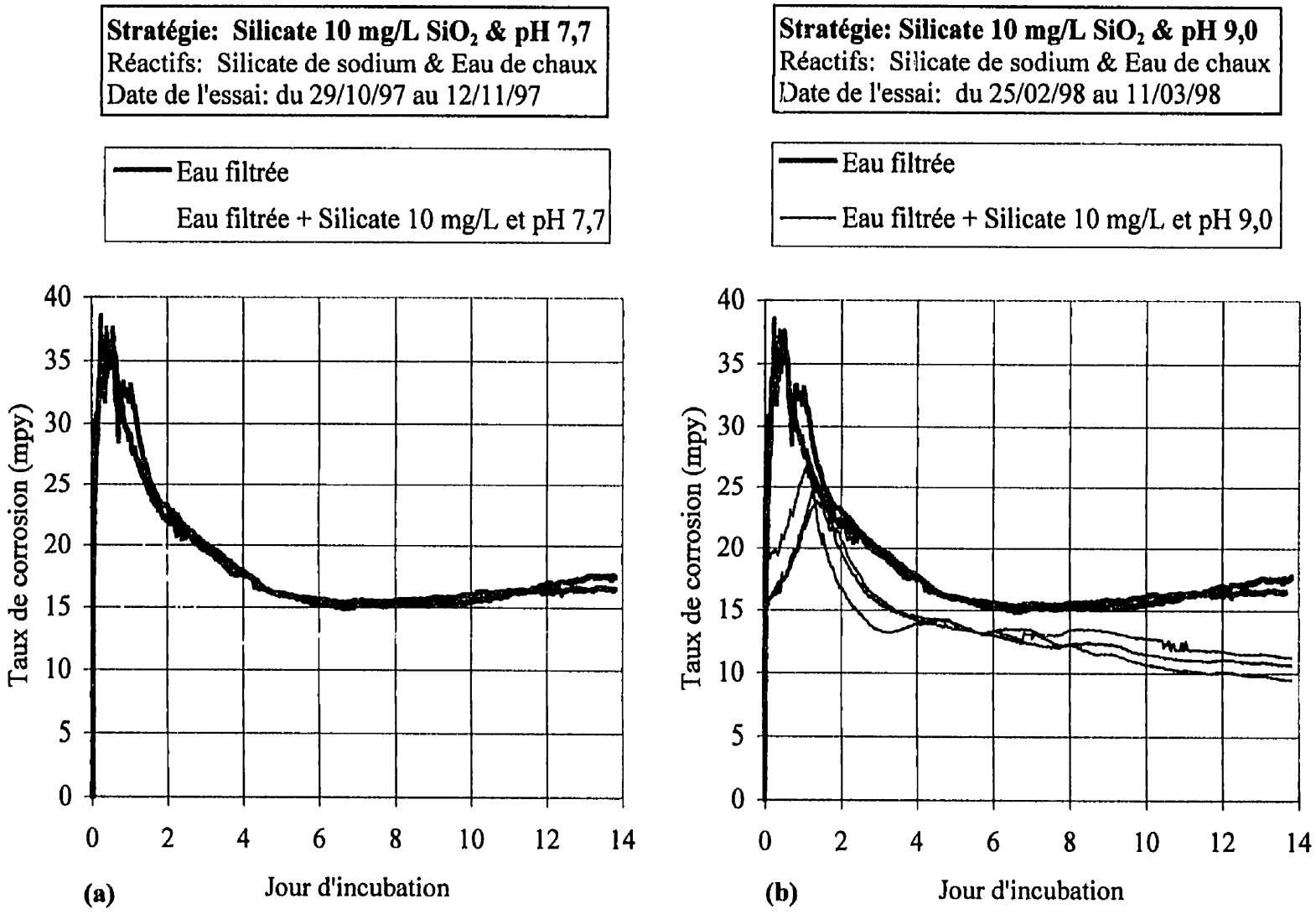


Figure 3.8 Impact du pH sur l'efficacité des silicates

Ceci peut être observé par l'allure des courbes du suivi à pH 9,0 où les taux corrosion ont tendance encore à diminuer. La poursuite de cette tendance reste à confirmer.

La consommation des silicates pour toute la période d'incubation de 14 jours est la même à pH 7,7 et à pH 9,0, soit 2 ± 0,5 mg/l SiO_2.

3.3.2.3 Impact de l'ajout de phosphates

Les phosphates sont ajoutés sous forme de mélange d'ortho-polyphosphates (30/70) à raison de 2 mg/l PO_4. Les polyphosphates agissent comme agent séquestrant et éliminent les problèmes d'eau rouge et les orthophosphates agissent plus dans le processus de formation de la couche protectrice.

À la figure 3.9, l'effet des phosphates sur le taux de corrosion est montré en parallèle avec celui des silicates au même pH de 7,7. Les phosphates sont un peu moins efficaces que les silicates. Une comparaison entre l'efficacité de ces deux inhibiteurs à pH 7,7 est montrée au tableau 3.4.

Tableau 3.4 Comparaison de l'efficacité des phosphates et des silicates à pH 7,7

Solution	Taux de corrosion moyen T_{moy} (mpy)	Taux de corrosion à l'équilibre* $T_{éq}$ (mpy)	Perte de poids (mg)
Témoin	18,34 ± 0,02	16,26 ± 0,71	73,41 ± 2,66
Phosphates pH 7,7 Efficacité	14,00 ± 0,67 23,6 %	12,76 ± 0,36 21,5 %	56,93 ± 2,32 22,4 %
Silicates pH 7,7 Efficacité	13,37 ± 0,52 27 %	12,51 ± 0,40 23 %	51,22 ± 1,07 30 %

*: Moyenne des taux de corrosion du 4ème jour d'incubation jusqu'à la fin de l'essai (14ème jour)

3.3.2.4 Impact de l'ajustement du pH sans ajout d'inhibiteur

La condition de référence (pH 7,7) de l'eau filtrée de l'usine Ste-Rose a été testée. Les résultats du suivi des taux de corrosion sont montrés à la figure 3.10(a). L'ajustement du pH à 7,7 ne semble avoir aucun effet sur le taux de corrosion jusqu'au 10ème jour d'incubation. Après 10 jours, nous observons une légère baisse du taux de corrosion. L'efficacité de cette stratégie est résumée au tableau 3.5. Les gains de taux de corrosion n'atteignent pas 7 % et l'impact sur les mesures de perte de poids est marginal (2 %) .

L'ajustement du pH à 9,0 semble avoir un impact assez important sur la vitesse de corrosion, tel que montré à la figure 3.10(b). L'efficacité du traitement commence à apparaître dès le 2ème jour d'incubation. L'ajustement du pH à 9,0 semble avoir un effet majeur sur les taux de corrosion et les mesures de perte de poids, tel que résumé au tableau 3.5.

Tableau 3.5 Comparaison de l'efficacité de l'ajustement du pH à 7,7 et à 9,0

Solution	Taux de corrosion moyen T_{moy} (mpy)	Taux à l'équilibre* $T_{éq}$ (mpy)	Perte de poids (mg)
Témoin	18,34 ± 0,02	16,26 ± 0,71	73,41 ± 2,66
pH 7,7 Efficacité	17,20 ± 0,34 6,2 %	15,13 ± 0,29 7 %	72,37 ±0,57 1,5 %
pH 9,0 Efficacité	14,06 23 %	11,73 28 %	60,00 18 %

*: Moyenne des taux de corrosion du 4ème jour d'incubation jusqu'à la fin de l'essai (14ème jour)

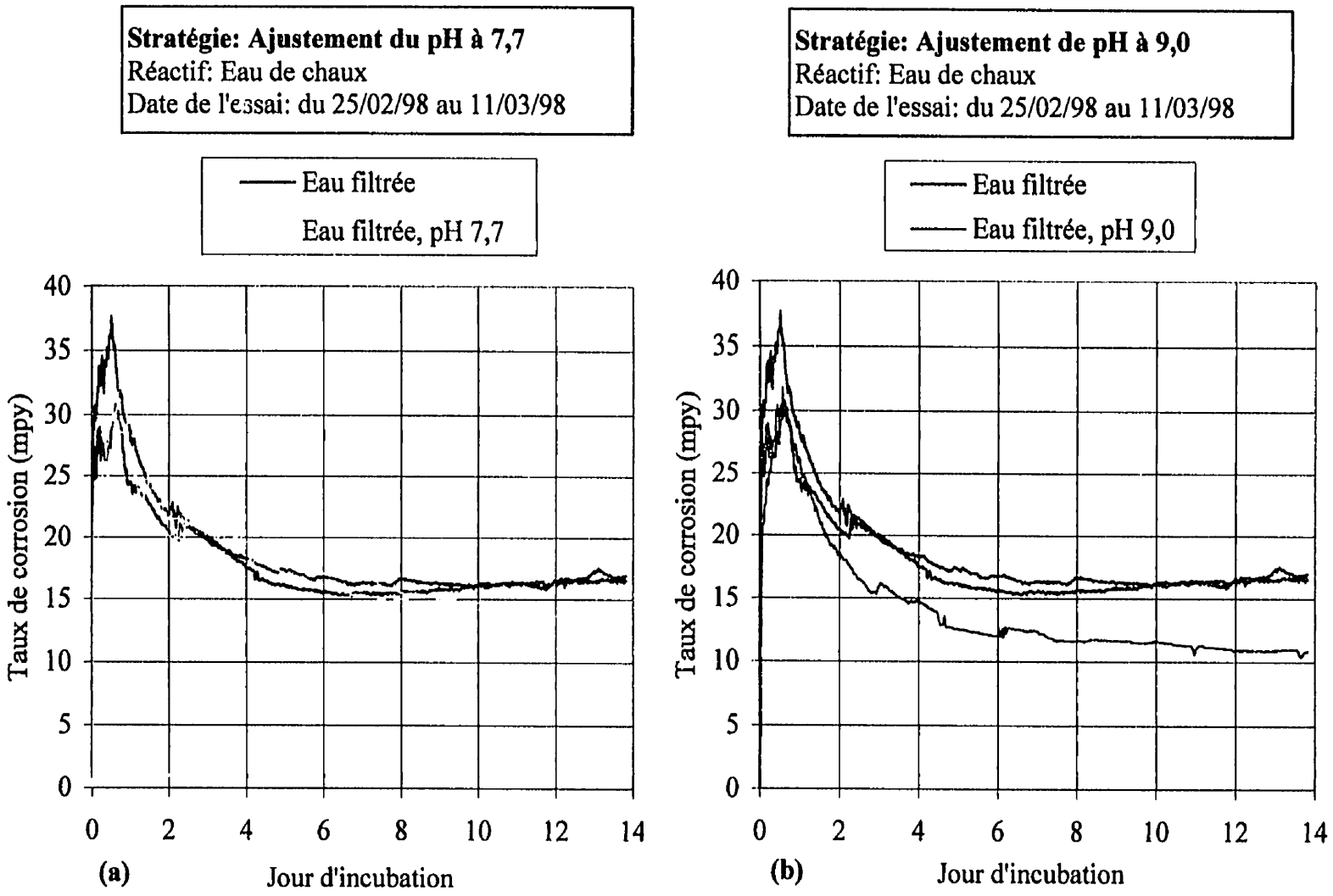


Figure 3.10 Impact de l'ajustement du pH sur les mesures de taux de corrosion

Un deuxième essai a été effectué pour mesurer l'impact d'un ajustement de pH à 9,0 et pour confirmer les premiers résultats expérimentaux. Les mesures de taux de corrosion n'ont montré aucune corrélation avec les mesures de perte de poids. Ces données ont été éliminées car les mesures de taux de corrosion étaient extrêmement faibles. Plus que 50 % de la surface des électrodes sont restés intacts jusqu'à la fin de l'essai, ce qui ne peut pas arriver en réalité car l'augmentation du pH à 9,0 avec la chaux conduit à la formation d'une couche protectrice assez uniforme à la surface métallique. La cause de ces résultats est inconnue.

3.4 Comparaison des mesures de taux de corrosion avec les mesures de perte de poids

Afin de valider la reproductibilité des mesures du taux de corrosion avec les appareils AquaCorr™, nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus par mesure de perte de poids. Ainsi, les mesures de perte de poids effectuées sur les électrodes à la fin de la période d'incubation sont transformés en taux de corrosion moyen en se basant sur la formule empirique 1.11 suivante:

$$mils\ par\ an\ (mpy) = \frac{534\,W}{DAT} \qquad (1.11\ Bis)$$

Cette valeur est ensuite comparée à la moyenne des mesures de taux de corrosion données par l'appareil en se basant sur le ratio suivant:

$$Ratio = \frac{Taux\ de\ corrosion\ calculé\ à\ partir\ de\ la\ mesure\ de\ perte\ de\ poids\ (mpy)}{Moyenne\ de\ taux\ de\ corrosion\ mesurés\ par\ l'appareil\ (mpy)} \qquad (3.1)$$

Ce ratio a été calculé pour chacune des paires d'électrodes pour toutes les conditions testées. Les tableaux E-1 et E-2 de l'annexe E montrent les détails du calcul pour les essais de 14 jours et de 24 jours respectivement. Le ratio moyen pour les deux périodes est montré au tableau 3.6.

Tableau 3.6 Comparaison des mesures de taux de corrosion avec les mesures de perte de poids

Durée d'incubation	Ratio	Nombre de sondes
14 jours	1,06 ± 0,05	16
24 jours	1,34 ± 0,13	5

Il est à noter que les résultats obtenus lorsque les électrodes ont été incubées pendant 14 jours, permettent de calculer un ratio de taux de corrosion qui s'approche de 1. Quand les électrodes ont été incubées pendant 24 jours, un ratio supérieur à 1 est observé. Ceci peut être expliqué par le fait que ces électrodes ont perdu plus de poids, et que leur diamètre a diminué plus que les électrodes incubées pendant 14 jours. La transformation des mesures de perte de poids en taux de corrosion selon la formule 1.11 est fonction de la surface utile des électrodes. Cette surface diminue lorsque le diamètre des électrodes diminue, ce qui cause une erreur dans le calcul du taux de corrosion. Une correction du facteur de conversion (sections 2.1.4 et 2.2.2) sera nécessaire, mais expérimentalement cette correction est impossible, en raison des difficultés de mesure du diamètre utile et du fait qu'il faut ajuster le facteur de conversion au milieu de l'essai.

Silverman (1995) a publié des courbes de corrélation entre la densité de courant de corrosion et la perte de poids (Annexe A, figure A-3). Les courbes montrent une bonne corrélation linéaire entre les deux mesures. D'après nos résultats, nous avons essayé de reproduire la même corrélation avec moins de données. La figure 3.11 montre la courbe de corrélation entre les deux mesures pour les essais de 14 jours. Cette courbe montre

3.5 Impact de la corrosion sur la qualité d'eau d'incubation

Les résultats des analyses physico-chimiques de l'eau avant et après l'incubation des électrodes sont compilés au tableau 3.7. À l'examen de ce tableau, nous pouvons dresser le bilan de variation des paramètres de qualité d'eau suivant:

Le pH:

Dans l'eau filtrée témoin nous avons observé une légère augmentation du pH à la fin des essais. Par contre, dans les eaux dont le pH est ajusté, nous avons observé une chute du pH à la fin des essais. Cette chute de pH est plus marquée pour les eaux dont le pH est ajusté à 9,0. Ceci peut être expliqué par la faible capacité tampon de l'eau.

L'alcalinité et la dureté:

Nous n'avons observé aucune variation importante de ces deux paramètres à la fin des essais. Même dans l'eau filtrée non traitée, la dureté de l'eau n'a pas augmenté à la fin des essais.

La conductivité:

Pour tous les essais, nous avons observé une légère diminution de la conductivité du milieu d'incubation.

Le fer total:

L'eau filtrée témoin a une concentration en fer total de 2,71 mg/l après 14 jours d'incubation et de 6,55 mg/l après 24 jours d'incubation. Les concentrations de fer dans l'eau d'incubation diminuent avec toutes les stratégies de contrôle testées. L'efficacité relative de chacune des stratégies est traitée plus en détail dans le chapitre suivant.

La turbidité:

La turbidité de l'eau filtrée atteint 24 UTN après 14 jours d'incubation et 54 UTN après 24 jours d'incubation. Ces valeurs sont assez élevées pour des périodes d'incubation assez courtes. Rappelons que l'eau d'incubation n'est pas renouvelée, ce qui simule ce qui se passe en réalité dans les culs de sac d'un réseau, où un suivi continu est nécessaire afin de régler le problème de turbidité de l'eau. Dans nos essais, nous observons une diminution considérable de la turbidité pour toutes les stratégies de contrôle testées. Bien que l'ajout de chaux puisse augmenter la turbidité de l'eau initiale (Vik et al., 1996), le traitement à la chaux s'avère efficace pour diminuer la turbidité de l'eau finale.

L'oxygène dissous:

La concentration initiale d'oxygène dissous dans les réacteurs d'incubation varie de 9,5 à 11,5 mg/l O_2. Malgré que l'eau ne soit pas renouvelée, les électrodes restent toujours en milieu aérobie, et les concentrations d'oxygène dissous à la fin des essais sont toujours importantes. Dans l'essai de 24 jours, la consommation d'oxygène dissous moyenne est de 3 mg/l O_2 dans l'eau filtrée témoins alors qu'elle est le double (6 mg/l O_2) dans l'eau traitée (alcalinité 100 mg/l $CaCO_3$ et pH 9,0). Cette consommation relativement élevée d'oxygène dissous dans l'eau traitée peut être expliquée par le rôle positif que peut jouer l'oxygène dans la formation de la couche protectrice à la surface des électrodes (Akimov, 1957, section 3.2.1). Pour les essais de 14 jours, les concentrations d'oxygène dissous à la fin des essais varient toujours entre 5 et 7 mg/l. Nous remarquons une certaine homogénéité des résultats dans les valeurs finales. Une observation inattendue est à signaler; c'est que la consommation d'oxygène dissous dans l'eau filtrée témoin a été plus élevée dans les essais de 14 jours (5 mg/l O_2) que dans l'essai de 24 jours (3 mg/l O_2). Par contre dans les solutions traitées, la consommation d'oxygène dissous a été plus élevée dans les essais de 24 jours (6 mg/l O_2) que dans les essais de 14 jours (4 mg/l O_2).

3.6 Comparaison des résultats des essais CORRATER® avec ceux obtenus lors des essais d'immersion en bécher

Des essais en bécher ont été effectués avec des coupons en fonte grise dans le cadre d'une autre étude sur la corrosion. Des coupons, de dimensions 76 mm × 12,7 mm × 3,15 mm, de même composition chimique que les conduites en fonte grise présentes dans le réseau de distribution de la Ville de Laval (Tableau 1.5), ont été immergés dans des béchers. Ces derniers sont en verre et fermés hermétiquement avec un couvercle en viton (matière inerte). Les coupons ont été exposés pendant plusieurs semaines dans différentes conditions afin de choisir les meilleurs stratégies de contrôle de la corrosion du matériel à l'étude. Les détails du protocole expérimental utilisé pour ces essais est décrit en détail dans Rompré et al. (1997). Des mesures de perte de poids ont été effectuées sur les coupons à leur sortie des béchers. La dissolution du fer a aussi été mesurée pour tous les types d'eau étudiée. Ces résultats, compilés par Rompré et al. (1997), sont présentés en annexe (Tableaux D-1 et D-2 de l'annexe D).

Dans les conditions stagnantes d'immersion en bécher, et en se basant sur les mesures de dissolution de fer, on a observé que les stratégies de contrôle les plus efficaces pour lutter contre la corrosion de la fonte sont la hausse de l'alcalinité à 100 mg/l $CaCO_3$ et du pH à 9,0 (efficacité 31 %) et l'ajout de silicates de sodium à 10 mg/l SiO_2 (efficacité 42 %). Avec les essais de polarisation linéaire effectués sur l'acier carbone, où l'eau circule à 0,3 m/s, nous avons observé que l'efficacité de l'ajustement d'alcalinité/pH (39 %) semble plus importante que l'efficacité des silicates (25 %). Dans les deux types d'essais, le pH ne semble pas avoir un effet important sur l'efficacité des silicates de sodium.

L'ajout des phosphates à raison de 2 mg/l PO_4 avec ajustement de pH à 7,7 a été peu efficace lors des essais en bécher en milieu stagnant sur les coupons en fonte. Par contre, nous avons noté une efficacité importante de cette stratégie pour limiter le taux de corrosion des électrodes en acier carbone qui étaient immergées dans un milieu continuellement agité.

Dans les essais en bécher, l'ajustement du pH à 7,7 n'a donné aucun effet en se basant sur les résultats de dissolution de fer, alors que les mesures de perte de poids sur les coupons ont montré une légère baisse de 7,7 % par rapport au témoin. Dans les essais CORRATER®, les mesures de taux de corrosion n'ont montré qu'une diminution de 6 % avec l'ajustement du pH à 7,7.

L'ajustement du pH à 9,0 a montré une efficacité mineure dans les essais en bécher en terme de dissolution de fer (3 %) et de perte de poids (10 %). Alors qu'avec les essais CORRATER® nous avons observé une chute du taux de corrosion assez considérable (23 %).

Cette comparaison entre les deux séries d'essais n'est pas très représentative vu que les conditions expérimentales sont différentes. Dans les essais en bécher, les mesures sont effectuées sur des coupons en fonte grise incubés dans de l'eau ozonée, stagnante et renouvelée à tous les 7 jours. Alors que les essais CORRATER® sont effectués sur des électrodes en acier carbone incubées dans l'eau filtrée non renouvelée et continuellement agitée (0,3 m/s).

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Comparaison de l'efficacité des différentes stratégies de contrôle de la corrosion

Le tableau 4.1 montre l'efficacité relative de chacune des stratégies de contrôle testées en fonction des valeurs mesurées dans le milieu d'incubation de référence (l'eau filtrée non traitée). Ces données sont compilées à partir des tableaux 3.2 à 3.5 ainsi que le tableau 3.7. Le pourcentage d'efficacité de chacune des stratégies de contrôle est présenté en fonction des mesures de taux de corrosion, des mesures de perte de poids, et en fonction de la concentration de fer totale et de la turbidité de l'eau d'incubation.

Tableau 4.1 Comparaison de l'efficacité des différentes stratégies de contrôle

Solution	Taux de corrosion moyen	Taux à l'équilibre*	Perte de poids	Fer total	Turbidité
Alc 100 pH 9,0**	39 %	33 %	33 %	87 %	83 %
Silicates pH 7,7	27 %	23 %	30 %	46 %	93 %
Silicates pH 9,0	24,6 %	25,5 %	25 %	53 %	93 %
Phosphates pH 7,7	23,6 %	21,5 %	22,4 %	44 %	66 %
pH 9,0	23 %	28 %	18 %	49 %	20 %
pH 7,7	6,2 %	7 %	1,5 %	45 %	45 %

*: Moyenne des taux de corrosion du 4ème jour d'incubation jusqu'au 14ème jour
**: Les valeurs données dans ce tableau sont pour une période d'incubation de 14 jours, sauf pour l'essai d'ajustement de l'alcalinité/pH, la période d'incubation est de 24 jours.

Une simple observation de ce tableau nous permet de tirer les conclusions suivantes:

- Les six stratégies de contrôle sont classées dans le même ordre décroissant d'efficacité en terme de taux de corrosion moyen et de perte de poids. En effet, dans toutes les

conditions, les mesures de taux de corrosion ont montré une bonne corrélation avec les mesures de perte de poids (section 3.4).

- L'ajustement de l'alcalinité (100 mg/l $CaCO_3$) et du pH (9,0) semble être la stratégie de contrôle la plus efficace pour lutter contre la corrosion de l'acier carbone dans les conditions expérimentales testées.
- L'effet du pH sur l'efficacité des silicates semble être minime, pour une période d'incubation de 14 jours. À pH 7,7 et à pH 9,0, l'efficacité des silicates est équivalente.
- Les phosphates sont un peu moins efficaces que les silicates en conditions stagnantes.
- Avec l'ajustement du pH à 9,0 sans ajout d'inhibiteurs, l'efficacité relative en terme de mesure de taux de corrosion semble comparable à celle de l'ajustement de pH à 9,0 avec ajout de silicates. Par contre, en terme de turbidité, l'ajout des silicates à pH 9,0 est plus efficace.
- L'ajustement du pH à 7,7 ne semble pas avoir un effet important sur le taux de corrosion et la perte de poids.
- Les mesures de dissolution de fer ont montré une efficacité relative très élevée de la stratégie d'ajustement de l'alcalinité/pH. Pour les autres stratégies, l'efficacité a été comparable, elle variait de 44 à 53 %. Cette efficacité reste encore élevée pour des périodes d'incubation très courtes de 14 jours. Par contre, une comparaison de l'efficacité des différentes stratégies selon les mesures de dissolution de fer, s'avère difficile pour des périodes d'incubation assez courtes. En effet, la principale limitation de la méthode de dissolution des métaux est qu'elle exige de longues périodes d'exposition (section 1.2.2.2)
- Les mesures de turbidité de l'eau d'incubation à la fin des essais, montrent une très bonne efficacité relative des trois premières stratégies (ajustement de l'alcalinité/pH et ajout de silicates à pH 7,7 et à pH 9,0). On observe une efficacité moyenne avec l'ajout de phosphates et une efficacité moindre avec l'ajustement du pH à 7,7 et à 9,0.

de l'acier en conditions stagnantes. Elle permet de réduire le taux de corrosion de 39 % et la perte de poids de 33 % et ceci pour une période d'incubation des électrodes de 24 jours. Ces résultats sont moins élevés en efficacité que ceux de Benjamin et al. (1990) qui ont exposé pendant 6 mois des conduites en acier dans l'eau de la ville de Seattle. Ils ont aussi observé que l'ajustement du pH et de l'alcalinité était la meilleure stratégie pour diminuer les taux de corrosion. À un pH de 8,0, l'augmentation de l'alcalinité de 20 à 400 mg/l $CaCO_3$ a provoqué une diminution du taux de corrosion de 8,6 mpy à 2 mpy, ce qui est équivalent à une réduction de 77 %.

Ajout de silicates

En consultant la littérature publiée sur les applications des silicates comme inhibiteurs de corrosion dans le domaine de l'eau potable, il est difficile de tirer une conclusion sur l'efficacité de ce produit. En effet, il faut tenir compte de plusieurs facteurs, entre autre la dose appliquée, la qualité du produit, les caractéristiques de l'eau, les caractéristiques de l'écoulement, etc. Dans les conditions expérimentales de nos essais, nous avons montré l'efficacité des silicates à une dose de 10 mg/l SiO_2. À pH 7,7, nous avons obtenu une réduction du taux de corrosion moyen de 27 % et à pH 9,0 de 24,6 %, et ceci pour une période d'incubation de courte durée, soit de 14 jours. Ces résultats sont moins élevés que ceux rapportés, les différences sont probablement attribuables à la courte durée de nos essais et à la différence de corrosivité des eaux avant ajout de silicates. Russel (1926) a effectué un traitement aux silicates sur des conduites en acier. Il a observé une réduction du taux de corrosion de 50 %. Hudson et Wormwell (1957) ont aussi effectué des mesures de perte de poids sur des coupons en acier installés dans des conduites domestiques. Avec un traitement aux silicates à une dose de 15 mg/l SiO_2, le taux de corrosion a diminué de 82 %. Shuldener et Sussman (1960), qui ont rapporté ces résultats, ont omis de mentionner la durée de ces essais.

Nous avons aussi montré l'efficacité du traitement aux silicates par les mesures de dissolution de fer de l'eau d'incubation. La dissolution de fer a diminué de 46 % à pH 7,7 et de 53 % à pH 9,0. Stericker (1938) ont aussi mesuré la dissolution de fer pour évaluer l'efficacité d'un traitement avec des silicates pour le contrôle de la corrosion de l'acier; il rapporte une efficacité de 73 % (Shuldener et Sussman 1960).

Les résultats que nous avons obtenus montrent que le pH n'a pas d'impact important sur l'efficacité des silicates. À pH 7,7, les silicates ont été légèrement plus efficaces qu'à pH 9,0 en terme de taux de corrosion et de perte de poids. Les mesures de dissolution de fer ont montré une légère augmentation à pH 9,0 comparé à pH 7,7. Les mesures de turbidité de l'eau d'incubation suivent la même tendance aux deux pH. La littérature scientifique est confuse sur ce sujet. En effet, Lane et al. (1977) ont étudié l'effet du pH sur l'efficacité des silicates lorsque ceux-ci sont injectés à une dose de 10 à 20 mg/l SiO_2, et ceci par des mesures de taux de corrosion par la méthode de polarisation linéaire et par des mesures de perte de poids. Ils ont observé qu'un pH de 8,5 est optimal pour un bon maintien du film protecteur. Par contre, Wood et al. (1957) précisent que les silicates sont plus efficaces à un pH de 7,0 qu'à des pH plus élevés.

Ajout de phosphates

Les résultats que nous avons obtenus montrent que les phosphates, ajoutés à une dose de 2 mg/l PO_4 sont efficaces pour le contrôle de la corrosion de l'acier. Les phosphates sont ajoutés sous forme de mélange d'ortho-polyphosphates (30/70) et le pH de l'eau est ajusté à 7,7. Vik et al. (1996) ont rapporté que la dose requise de ce mélange dépend du pH et de la concentration des ions calcium dans l'eau. Une meilleure protection de l'acier est assurée à des pH se situant entre 7,2 et 7,8.

Tel que montré au tableau 4.1, les phosphates sont un peu moins efficaces que les silicates au pH de 7,7. En termes de taux de corrosion et de dissolution de fer, la différence entre l'efficacité de ces deux produits est faible (3,4 %). Par contre, en termes de perte de poids et de turbidité de l'eau d'incubation, les silicates se montrent considérablement plus efficaces que les phosphates.

Cette stratégie de contrôle de corrosion de la fonte grise s'est révélée la plus efficace dans des essais effectués dans des réacteurs annulaires où circule de l'eau ozonée de l'usine pilote Ste-Rose. Ces essais ont été effectués dans le cadre d'une autre étude sur la corrosion (Rompré et al, 1998). Les turbidités, les concentrations de fer total et de fer dissous mesurés à l'effluent des réacteurs alimentés avec des inhibiteurs à base de phosphates étaient nettement plus faibles que celles mesurées à l'effluent des autres réacteurs. Selon Boffardi (1993), les polyphosphates doivent se complexer avec le calcium présent dans l'eau pour offrir une protection efficace. Les grosses molécules résultant de cette réaction diffusent trop lentement vers la paroi pour offrir une protection valable. Les polyphosphates de calcium adhèrent à la surface du fer corrodé selon des mécanismes d'adsorption et de désorption. Boffardi (1993) précise qu'une circulation d'eau est nécessaire afin d'apporter une quantité suffisante d'inhibiteur à la paroi métallique à protéger.

Ajustement du pH

D'après les résultats que nous avons obtenus, l'ajustement du pH à 7,7 ne semble pas avoir un effet important sur le taux de corrosion et la perte de poids, l'efficacité de ce traitement ne dépassait pas 7 %. Cette observation peut être appuyée par Shreir (1976b) qui indique que le taux de corrosion de l'acier est indépendant du pH lorsque se dernier se situe entre 4,5 et 8,5.

Par contre, suite à une augmentation du pH à 9,0, nous avons observé une chute importante du taux de corrosion (23 %), rendement équivalent à la chute obtenue avec les silicates au même pH (24,6 %). Ces résultats peuvent être appuyés par Wagner (1985) qui remet en question les avantages des silicates en mentionnant que l'effet des silicates comme inhibiteurs de corrosion se limite au fait qu'ils font augmenter le pH de l'eau. Il précise que la même réduction du taux de corrosion peut être obtenue en augmentant le pH avec un agent alcalin. Les silicates n'auraient donc pas d'effets spécifiques sur la corrosion autre que l'augmentation du pH. Les essais effectués par Watson (1985) viennent aussi appuyer la théorie de Wagner. Watson (1994) a exposé pendant 7 mois des coupons en acier galvanisé à l'eau de la ville de Portland. Cette eau est caractérisée par une faible alcalinité (6,0 mg/l $CaCO_3$) et un pH de 6,8. Quatre stratégies de contrôle ont été testées, soit: la hausse du pH à 9,0 et à 8,0 (avec de la chaux), l'ajout de phosphate de sodium tribasique (0,5 mg/l P) à pH ajusté à 7,5 (avec de la chaux) et l'ajout de silicates de sodium (10 mg/l SiO_2) à pH ajusté entre 8 et 9. La meilleure stratégie appliquée était l'ajustement du pH à 9,0 avec de la chaux (efficacité de 80 %) suivie de l'ajout de silicates (10 mg/l SiO_2) à pH 9,0 (efficacité de 78 %).

Par contre, en comparant les mesures de perte de poids et la turbidité entre les deux stratégies d'ajustement du pH à 9,0 avec et sans ajout de silicates, nous observons que les silicates sont très efficaces pour contrôler ces deux paramètres. La faible efficacité de l'ajustement du pH à 9,0 sans ajout de silicates dans la diminution de la turbidité de l'eau, peut être attribuée à l'eau de chaux ajoutée en quantité importante. En effet, la chaux peut augmenter la turbidité de l'eau initiale. Vik et al. (1996) proposent de traiter l'eau dont le pH est ajusté avec de la chaux afin de diminuer sa turbidité.

Électrodes:

- Homogénéité de surface;
- possibilité de forme de corrosion par piqûres, ce qui influence les mesures de taux de corrosion en changeant l'état de surface des électrodes.

Sondes:

- Contact sonde/électrodes.

Appareil AquaCorr™:

Limites de la méthode de polarisation linéaire:

- méthode limitée aux matériaux subissant uniquement de la corrosion uniforme;
- faible conductivité de l'eau potable, donc sa résistance élevée intervient dans le calcul de la résistance de polarisation dans l'équation de Stern & Geary;
- les constantes anodiques et cathodiques de Tafel: elles sont définies dans les appareils (0,12 V), alors qu'en réalité elles sont fonctions de plusieurs facteurs (matériau, conditions hydrauliques, conditions d'eau, etc.);
- fréquence de mesure: un mauvais choix de celle-ci peut entraîner une surestimation ou une sous-estimation du taux de corrosion réel;
- dépôts (résidus de corrosion) sur les électrodes peuvent affecter les mesures.

Milieu d'immersion:

- Qualité de l'eau: les réacteurs fonctionnent en circuit fermé presque stagnant, sans renouvellement d'eau; le changement de la qualité d'eau au milieu de l'essai peut créer des fluctuations dans les mesures de taux de corrosion et perturber l'équilibre (valeur plateau);
- système d'agitation: il crée de la turbulence dans les réacteurs et donc un gradient de vitesse le long des électrodes.

Erreurs expérimentales:

- Entraînement de bulles d'air dans les réacteurs;
- possibilité de fuites d'eau à travers les joints des réacteurs.

Figure 4.1 Diagramme des sources d'erreurs de l'ensemble du montage

L'utilisateur du montage de mesure ne contrôle que le milieu d'incubation. Le banc d'essai en bécher (jar test) utilisé au laboratoire fonctionne en circuit fermé. Il n'y a pas de renouvellement d'eau ni d'oxygène dissous, ce qui ne représente pas la situation réelle dans un réseau de distribution. Le recours à un système fermé est justifié par la nécessité de minimiser autant que possible les paramètres de variabilité, dont les apports de carbone inorganique par l'air. Le système d'agitation utilisé a aussi ses faiblesses. Il est probable que ce système d'agitation provoque de turbulence dans l'eau alors qu'on souhaite une vitesse de circulation uniforme. Ceci crée des gradients de vitesse très élevés autour des électrodes, ce qui peut interférer dans les mesures du taux de corrosion et constituer une des sources de variabilité des mesures lorsque celles-ci sont effectuées en duplicata ou en triplicata. L'application d'un autre système d'agitation qui sera capable d'assurer une vitesse de circulation d'eau uniforme dans les réacteurs apparaît souhaitable.

Une façon de minimiser l'impact des phénomènes de corrosion par piqûres est d'utiliser un matériel de mesure très homogène tel que le cuivre. Benjamin et al. (1990) ont montré l'importance de l'impact de l'hétérogénéité de surface sur les différences de potentiel qui peuvent exister entre les différents points d'une surface métallique. Ils ont mesuré de potentiel de surface en différents points sur un coupon en fonte et sur un autre en cuivre après 4 jours d'exposition à l'eau de la ville de Seattle. Les résultats sont présentés en annexe (Annexe F, figures F-1 et F-2). De grandes variations de potentiel de surface ont été observées sur le coupon en fonte. Par contre, le coupon en cuivre présente un potentiel de surface assez uniforme dans toutes les directions. Selon Benjamin et al. (1990) les différences de potentiel qui peuvent exister sur une même surface métallique ont un grand impact sur les mesures de taux de corrosion générale de cette surface. Avec le cuivre nous serons capable d'éliminer l'un des paramètres de variabilité des mesures (hétérogénéité de surface) et optimiser les conditions hydrauliques dans les réacteurs

(système d'agitation et système de circulation d'eau en continu). Une fois le milieu d'immersion des électrodes optimisé, le système sera plus fiable afin d'effectuer des mesures de taux de corrosion avec des électrodes de fonte grise ou avec tout autre métal d'intérêt commun.

Il est à signaler que dans chacun des essais, une ou deux courbes de résultats ont été rejetées parce que les sondes donnaient des mesures de taux de corrosion très faibles. Cela a été observé dans deux réacteurs dans lesquels la concentration d'oxygène dissous était presque nulle à la fin des essais. La cause de cette baisse d'oxygène dissous n'est pas encore expliquée. Les réacteurs ont tous les mêmes dimensions, la même étanchéité et le même système d'opération.

- La méthode de polarisation linéaire peut être un outil pratique afin de sélectionner une stratégie de contrôle de la corrosion.
- Comparées aux mesures de perte de poids, les mesures du taux de corrosion par la méthode de polarisation linéaire ont une bonne reproductibilité dans toutes les conditions.

Les résultats obtenus dans ce projet, bien qu'ils soient satisfaisants, restent limités à l'échelle pilote. Il serait intéressant d'améliorer les essais CORRATER® afin de mieux simuler les conditions observées dans les réseaux de distribution d'eau potable. La première intervention serait de modifier les réacteurs afin d'assurer une circulation d'eau en continu. Des essais avec des vitesses d'écoulement différentes que 0,3 m/s (1 pi/s) pourraient être effectués afin d'étudier l'impact de cette vitesse sur la mesure du taux de corrosion. Des essais avec des électrodes de fonte et de cuivre seraient aussi nécessaires afin de sélectionner une stratégie de contrôle de la corrosion qui satisfait les attentes des villes et des consommateurs.

BIBLIOGRAPHIE

AKIMOV, G.V. et TOMASHOV, N.D. (1957). Théories et Méthodes d'Essai de la Corrosion des Métaux, Dunod, Paris.

APHA, AWWA et WPCF. (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, Washington, DC.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). (1990). Standard Guide for On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochimical Methods), G96-90, V03.02, ASTM, Philadelphia, PA. 370-378.

ASTM. (1994). Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, G1-90 C.3.5, ASTM, Philadelphia, PA. 9-15

ASTM. (1994). Standard Test Methods for Corrosivity in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method), D2688-94, V11.01, ASTM, Philadelphia, PA. 216-226.

AMERICAN WATER WORKS ASOCIATION (AWWA). (1989). Economics of Internal Corrosion Control, AWWA Research Foundation (AWWARF), Denver.

BASALO, C. (1987). Les canalisations d'eau & de gaz. Corrosion, Dégradation et protection, Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux. Technique et Documentation Lavoisier, Paris.

BENJAMIN, M.M., REIBER, S.H., FERGUSON, J.F., VANDERWERFF, E.A. et MILLER, M.W.. (1990). Chemistry of Corrosion Inhibitors in Potable water, AWWARF, Denver.

BENJAMIN, M.M., SONTHEIMER, H. et LEROY, P. (1996). Corrosion of Iron and Steel. Internal Corrosion of Water Distribution Systems, AWWA Researh Foundation, Denver. 29-70.

BÉRANGER, G., HENRY, G. et SANZ, G. (1994). Le Livre de l'Acier, Technique et Documentation Lavoisier, Paris.

BERGER, D.M. (1984). Electrochemical and Galvanic Corrosion of Coated Steel Surfaces. Corrosion Source Book, A collection of outstanding articles from the technical literature, American Society for Metals and National Association of Corrosion Engineers (NACE), U.S., 11-14.

BOFFARDI, B.P. (1993). The Chemistry of Polyphosphates. Material Performance, 32 (8), 50-53.

BOSICH, J.F. (1972). Prévention de la Corrosion, Technique et Documentation Lavoisier, Paris.

BUTLER, J.A. (1924). The Kinetic Interpretation of the Nernst Theory of Electromotive Force. Trans. Faraday Soc., 19,729.

COHEN, A. et MYERS, J.R. (1987). Mitigating Copper Pitting Through Water Treament. Jour. AWWA, 79, 58-61.

CORDONNIER, K.L., LEVI, Y. et THIERRY D. (1997). A new On-line Monitoring to Measure the Corrosivity of Tap-Waters Towards Lead. AWWA Annual Conferences, Denver.

DARREN, A.L., SCHOCK, M.R. et SORG, T.J. (1996). Controlling Lead Corrosion in the Drinking Water of Building by Orthophosphate and Silicate Treatment. Jour. NEWWA, 96, 202-217.

DEGRÉMONT. (1989). Mémento Technique de l'eau, 9ème édition, Lavoisier, 1459 p.

DONOHUE, J.M. (1984). Cooling Water Treatment - Where Do We Stand?. Corrosion Source Book, A collection of outstanding articles from the technical literature, American Society for Metals and Association of Corrosion Engineers, U.S., 62-66.

DUFFEK, E.F. et MCKINNEY, D.S. (1956). New Method of Studying Corrosion Inhibition of Iron with Sodium Silicate. Jour. Electrochemical Society, 103(12), 645.

FONTANA, M.G. (1957). Corrosion: A Compilation, McGraw-Hill, U.S.

FONTANA, M.G. (1984). Our Amazing Ignorance of Corrosion. Corrosion Source Book, A collection ef outstanding articles from the technical literature, American Society for Metals and National Association of Corrosion Engineers, U.S., 3-5.

FONTANA, M.G. (1986). Corrosion Engineering, McGraw-Hill, U.S.

FUVELLE, C. (1988). Introduction à la corrosion. Formes et Prévention, Guide pratique, Centre Technique des Industries Mécaniques, Paris.

LEHRMAN, L. et SHULDENER, H.L. (1951). The Role of Sodium Silicate in inhibiting Corrosion by Film Formation on Water Piping. Jour. AWWA, 43 (3), 175-188.

LEHRMAN, L. et SHULDENER, H.L. (1952). Action of Sodium Silicate as a Corrosion Inhibitor in Water Piping. Industrial and engineering chemistry, 44 (8), 1765-1769.

LEROY, P. (1983). Corrosion Control of Feeders Carrying Potable Water from Desalination of Sea Water. Case of the Yanbu Medina Water Supply System (Saudi Arabia). Desalination, 44, 317-324.

MANSFELD, F. (1973). Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarisation Resistance Measurements. Corrosion, 29:397.

MICHNIEWICZ, D.C., CLEMENT, J.A., GIMPEL, T.S. et SCHOCK, M.S. (1993). Sodium Silicate for the Simultaneous Control of Lead, Copper and Iron Based Corrosion. Report on York Water District, York.

MULLEN, E.D., JOHANSEN, G.M. et UBDELRAMAN, A.A. (1989). Effects on Packed Tower Air Shipping on Corrosion Rate. AWWA Annual Conference, Los Angeles.

MURRAY, W.B. (1970). A Corrosion Inhibitor Process for Domestic Water. Jour. AWWA, 62, 659-662.

NEWMAN, T.R. (1984). Classification of Corrosion Failures. Corrosion Source Book, A collection of outstanding articles from the technical literature, American Society for Metals and National Association of Corrosion Engineers, U.S., 6-10.

ORLOWSKI, P. et COURNOT, J. (1973). Comment Vaincre la Corrosion Métallique, Éditions Eyrolles, Paris.

PIRON, D.L., DESJARDINS, R., BRIÈRE, F.G. et ISMAEL, M. (1986). Corrosion Rate of Cast Iron and Copper Pipe by Drinkable Water. Corrosion monitoring and industrial plants using non destructive testing and electrochemical methods, Philadelphia, 358-373.

POURBAIX, M. (1975). Leçons en Corrosion Électrochimique, Centre Belge d'Étude de la Corrosion CEBELCOR, Bruxelles.

POURBAIX, M. (1988). Electrochemistry and Corrosion Recent Practical Applications. 7th International Congress on metallique Corrosion, 34-64.

REIBER, S., FERGUSON, J.F. et BENJAMIN, M.M. (1987). Corrosion Monitoring and Control in the Pacific Northwest. Jour. AWWA, 79, 71-74.

REIBER, S., FERGUSON, J.F. et BENJAMIN, M.M. (1988). An Improved Method for Corrosion Rate Measurement by Weight Loss. Jour.AWWA, 79(2):71.

REIBER, S.H. et BENJAMIN, M.M. (1990). A Multiple Set-Point Polarization Technique for Electrochemical Corrosion Rate Measurements in Potable Water Distribution Systems. Corosion, 46, (11) 937-945.

REIBER, S., RYDER, R.A. et WAGNER, I. (1996). Corrosion Assessment Technologies. Internal Corrosion of Water Distribution Systems, AWWARF, Denver. 445-486.

ROCCHINI, G. (1993). Corrosion Rate Monitoring by the Linear Polarization Method. Corrosion, 2031-2041.

ROHRBACK COSASCO SYSTEMS, INC. (1991). AquaCorr™ User Manual, California.

ROHRBACK COSASCO SYSTEMS, INC. (1992). Model RCS 900 Corrater® Corrosion Monitor Users Manual, California.

ROMPRÉ, A., PRÉVOST, M. et ALLARD, D. (1997). Corrosion interne des résaux de distribution d'eau: diagnostic et intervention. Étape 1 : Conception, installation et mise en route des réacteurs annulaires, des dispositifs de mesure de la corrosivité et mise au point des mesures d'analyse, École Polytechnique de Montréal, Montréal.

ROMPRÉ, A., NIQUETTE, P., PRÉVOST, M. et ALLARD. D. (1998). Corrosion interne des résaux de distribution d'eau: diagnostic et intervention. Étape 2 : Détermination des conditions d'expérimentation pour les essais sur réseau réel, École Polytechnique de Montréal, Montréal.

RYDER, R. et WAGNER, I. (1985). Corrosion Inhibitors. Internal Corrosion of Water Distribution Systems, AWWARF, Denver, 617-655.

SARAPATA, J.S. (1992). Corrosion Control - Case Studies. NEWWA 111th annual conference, Bolton Landing, New York.

SCHWEITZER, P.A. (1983). Corrosion and Corrosion Protection Hanbook, Marcel Dekker Inc., New York.

SCHWEITZER, P.A. (1987). What Every Engineer Should Know About Corrosion, Marcel Dekker Inc., New York.

SHREIR, L.L. (1976a). Corrosion. Metal/Environment Reactions, Vol. 1, Hazell Watson & Viney Ltd., England.

SHREIR, L.L. (1976b). Corrosion. Corrosion Control, Vol 2 , Hazell Watson & Viney Ltd, England.

SHULDENER, H.L. et SUSSMAN, S. (1960). Thirty Years of Experience With Silicate as a corrosion inhibitor in water systems. Corrosion, 16(7), 354-358.

SILICATES NATIONAL LTÉE. (1998).

SILVERMAN, D.C. (1995). Measuring Corrosion Rates in Drinking Water by Linear Polarization - Assumptions and Watchouts. Corrosion, 2435-2455.

SNOEYINK, V.L. et WAGNER, I. (1996). Principles of Corrosion of Water Distribution Systems. Internal Corrosion of Water Distribution Systems, AWWARF, Denver.

SONTHEIMER, H., KOLLE, W. et KUCH A. (1985). Uniform Corrosion and Scale Formation. Internal Corrosion of water Distribution Systems, AWWARF, Denver, 62-88.

SPELLER, F.N. (1922). Control of Corrosion by Deactivation of Water. Jour. of the Franklin Institute, 193, 515-542.

STERICKER. (1938). Sodium Silicates in Water to Prevent Corrosion. Industrial and Engineering Chemistry, 30(3), 348-351.

STUMM, W. (1956). Calcium Carbonate Deposition at Iron Surfaces. Jour. AWWA, 48, 300-310.

STUMM, W. (1960). Investigation on the Corrosive Behavior of Waters. Jour. San. Engrg. Div., 86: 27.

TRESH, J.C. (1922). The Action of Natural Waters on Lead. The Analyst, 47(10), 459-468, 500-505.

THOMPSON, J.L., SCHEETZ, B.E., SCHOCK, M.R., LYTLE, D.A. et DELANEY, P.J. (1997). Sodium Silicate Corrosion Inhibitors: Issues of Effectiveness and Mechanisme, AWWA annual conference, Denver.

UHLIG, H.H. (1970). Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons Inc., New York.

ANNEXES

ANNEXE A

Méthode de Polarisation Linéaire - Données supplémentaires

Figure A-1 Relation i_{mes} - E_{app} dans différentes conditions de température et de vitesse

Figure A-2 Erreurs de mesures du taux de corrosion dues aux constantes de Tafel

Figure A-3 Corrélation densité du courant de corrosion - perte de poids

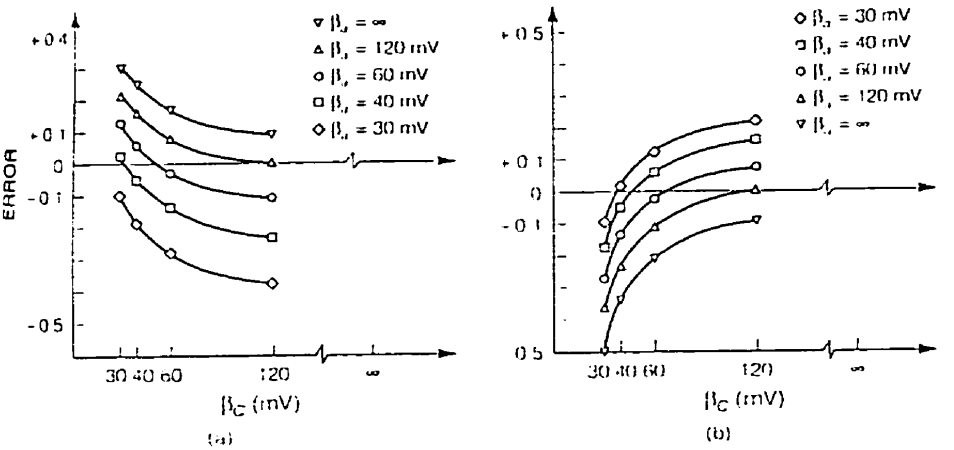


FIGURE 5.11 Errors in corrosion rate measurement due to assumed linearity of +10mV (anodic) and −10mV (cathodic) overvoltage for various values of β_a and β_c.

Figure A-2 Erreurs de mesures du taux de corrosion dues aux constantes de Tafel (Mansfeld, 1973)

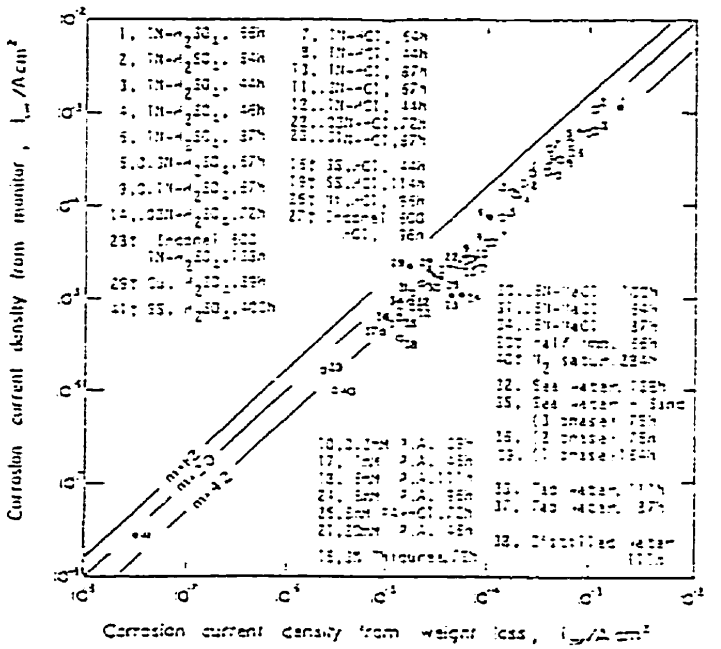


Figure 21. Relation between the indications of the corrosion monitor and the weight-losses (after S. HARUYAMA and T. TSURU (126)).

Figure A-3 Corrélation densité du courant de corrosion - perte de poids (Silverman, 1995)

ANNEXE B

Appareils AquaCorr™ - Facteurs de conversion

Tableau B-1 Facteurs de conversion du taux de corrosion pour les métaux les plus utilisés

Tableau B-1 Facteurs de conversion du taux de corrosion pour les métaux les plus utilisés (AquaCorr™ User Manual, 1991)

CORRATER MULTIPLIER FACTORS

AquaCorr™ User Manual 1991

NOTE: These factors are recommended for use with the AQUACORR when setting the MULTIPLIER value, as described in Section 4. They are based upon use of CORRATER electrodes which have surface areas of 5cm² for "standard" probes and 0.5 cm² for "flush" probes.

UNS Code	Material	Multiplier
K03005	Pipe Grade Carbon Steel	1.00
A91100	Aluminum 1100-0	0.94
A92024	Aluminum 2024	0.88
C11000	Copper 110 ETP Comm. Pure	2.00
C44300	CDA 443 Arsenical Admiralty	1.67
C44500	CDA 445 Phosphorized Adm.	1.68
C64200	CDA 642 Al Silicon Bronze	1.48
C68700	CDA 687 Alum. Brass Arsenical	1.62
C70610	CDA 706 90/10 Copper/Nickel	1.30
C71500	CDA 715 70/30 Copper/Nickel	1.50
G41300	AISI 4130 Alloy Steel	1.00
L50045	Lead	2.57
N04400	Monel 400 Nickel	1.13
N05500	Monel K-500 Nickel	1.04
N06022	Hastelloy C22	0.85
N06600	Inconel 600 Nickel	0.95
N08020	Carpenter 20 CB3 SST	0.98
N08800	Incolloy 800	0.89
N08825	Incolloy 825	0.88
N10276	Hastelloy C276	0.86

UNS Code	Material	Multiplier
R50400	ASTM B-348 Grades 2-4 Titanium	0.75
S30400	AISI 304 Stainless Steel	0.89
S31600	AISI 316 Stainless Steel	0.90
S31603	AISI 316L Stainless Steel	0.90
S31803	Duplex Stainless 2505	0.89
S32750	Duplex Stainless 2507	0.88
Z17001	Grades 1A, 1, 2, 3, 4, or 5	1.29

ANNEXE C

Réacteur en plexiglas - Détails de design

Figure C-1 Design d'un réacteur en plexiglas et de ses accessoires

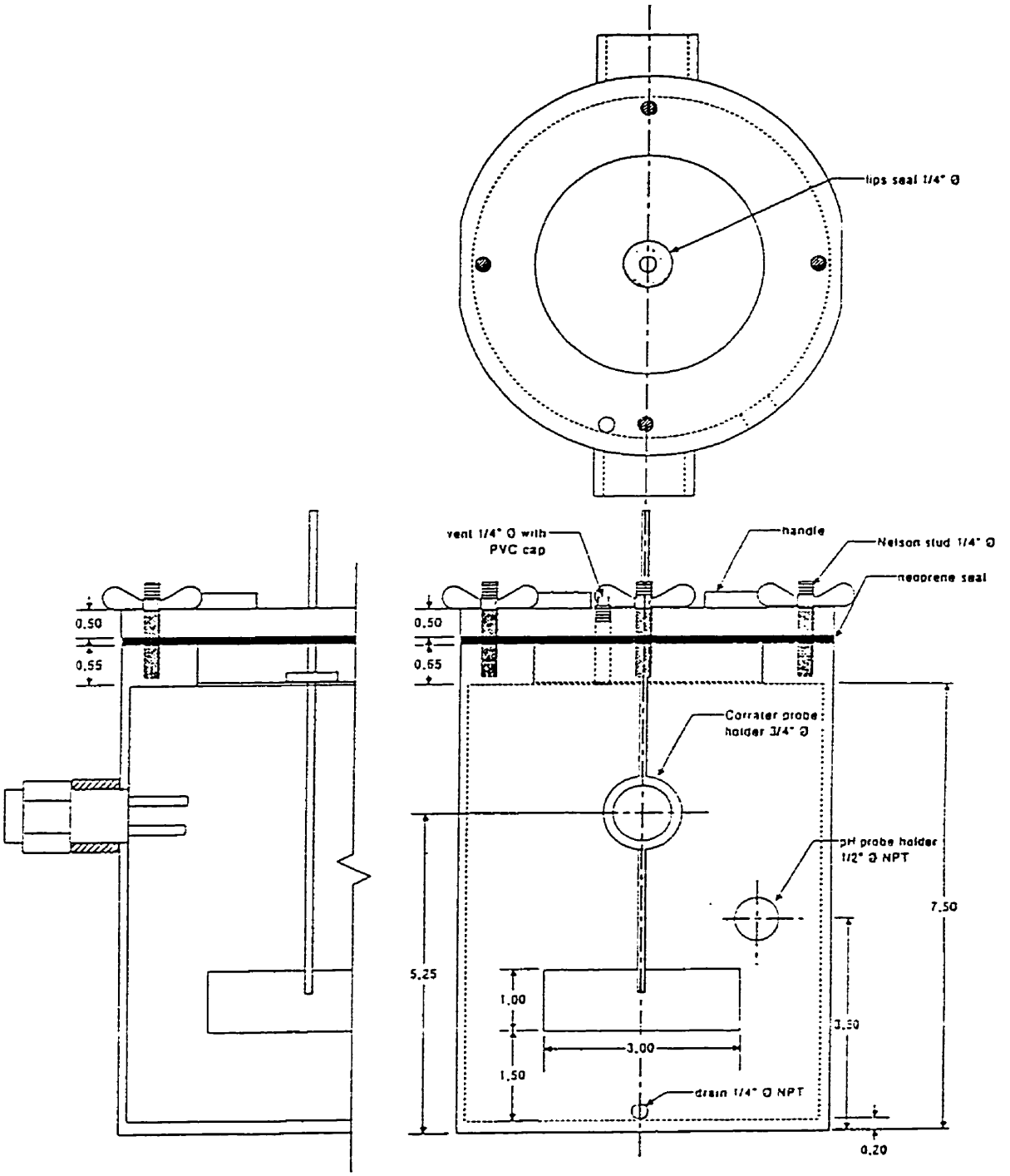


Figure C-1 Design d'un réacteur en plexiglas et de ses accessoires

ANNEXE D

Résultats des essais d'immersions de coupons en béchers

Tableau D-1 Efficacité relative des différentes stratégies de contrôle de la corrosion contre la dissolution de fer dans l'eau

Tableau D-2 Efficacité relative des différentes stratégies de contrôle de la corrosion évaluée par la perte de poids des coupons en fonte grise

Tableau D-1 Efficacité relative des différentes stratégies de contrôle de la corrosion contre la dissolution de fer dans l'eau

CONDITIONS D'INCUBATION EN PRÉSENCE DE COUPONS DE FONTE GRISE	% EFFICACITÉ PAR RAPPORT À L'EAU OZONÉE		% EFFICACITÉ PAR RAPPORT À L'EAU OZONÉE + PH À 7,7
	Fer dissous	Fer total	Fer total
Eau ozonée *(pH final = 6,6)*	-	-	-
Conditions avec ajustement de pH et d'alcalinité			
pH 7,7 chaux	98,4%	0,0%	-
pH 9,0 chaux	76,8%	3,2%	3,1%
pH 7,7 NaOH	78,8%	4,3%	4,3%
pH 9,0 NaOH	81,1%	3,9%	3,6%
Alcalinité élevée pH 7,7 NaOH	91,5%	34,2%	34,2%
Alcalinité élevée pH 9,0 NaOH	98,1%	31,1%	31,0%
Aération 24 heures *(pH final =7,7)*	98,0%	25,3%	25,3%
Conditions avec ajout d'inhibiteurs			
OrthoP 0.5 mg/l *(pH final = 6,6)*	-19,7%	0,8%	0,8%
OrthoP 2 mg/l *(pH final =6,5)*	-18,9%	15,0%	14,9%
pH 7.7 + orthoP 2mg/l *(pH final =7,5)*	99,5%	-2,2%	-2,4%
PolyP 0.5 mg/l *(pH final =6,5)*	-14,1%	-3,0%	-2,9%
PolyP 2 mg/l *(pH final =6,5)*	73,5%	13,9%	14,7%
pH 7.7 + polyP 2 mg/l *(pH final =7,5)*	103,4%	1,0%	1,0%
Silicates 5 mg/l *(pH final =6,9)*	77,6%	9,7%	9,7%
Silicates 10 mg/l *(pH final =7,2)*	98,7%	36,5%	36,4%
Silicates 5 mg/l au pH initial de 6,6	*-42,1%*	9,9%	9,7%
Silicates 10 mg/l au pH initial de 6,6	*-232,1%*	42,0%	42,2%
pH 7,3+ silicates 10mg/l *(pH final 9,0)*	89,5%	42,1%	41,9%
Conditions à concentrations faibles en CODB			
Eau CODB faible *(pH final = 6,6)*	24,9%	-4,2%	4,0%
Eau CODB faible pH 7,7 chaux	91,2%*	2,3*%	2,0%
Eau CODB faible pH 7.7 chaux + ortho 2 mg/l *(pH final = 7,3)*	100,0%*	*-8,4*%*	-0,8%**
Moyenne globale	50,2%	14,3%	14,4%
Écart-type	80,1%	15,7%	15,7%

* pourcentage de réduction ou d'efficacité par rapport à l'eau CODB faible

** pourcentage de réduction ou d'efficacité par rapport à l'eau CODB faible + pH 7,7

Efficacité élevée (> moyenne globale + écart-type)

Efficacité moindre (< moyenne globale - écart-type)

Tableau D-2 Efficacité relative des différentes stratégies de contrôle de la corrosion évaluée par la perte de poids des coupons en fonte grise

SOLUTIONS	PERTE DE POIDS ABSOLUE (G)	% EFFICACITÉ PAR RAPPORT À L'EAU OZONÉE	% EFFICACITÉ PAR RAPPORT À L'EAU OZONÉE + pH À 7,7
Eau ozonée *(pH final = 6,6)*	*0,2173*	-	-
Eau ozonée changée 5x/semaine	*0,4842**	*-122,8%**	-
Conditions avec ajustement de pH et d'alcalinité			
pH 7,7 chaux	0,2005	7,7%	-
pH 9,0 chaux	0,1953	10,1%	2,6%
pH 7,7 NaOH	0,1958	9,9%	2,4%
pH 9,0 NaOH	0,2005	7,7%	0,0%
Alcalinité élevée pH 7,7 NaOH	0,2051	5,6%	-2,3%
Alcalinité élevée pH 9,0 NaOH	0,1921	11,6%	4,2%
Aération 24 heures (pH final =7,7)	0,1778	18,2%	11,3%
Conditions avec ajout d'inhibiteurs			
OrthoP 0.5 mg/l *(pH final = 6,6)*	*0,2130*	*2,0%*	*-6,2%*
OrthoP 2 mg/l *(pH final =6,5)*	*0,2121*	*2,4%*	*-5,8%*
pH 7.7 chaux + orthoP 2 mg/l *(pH final =7,5)*	0,2044	5,9%	-1,9%
PolyP 0.5 mg/l *(pH final =6,5)*	0,2001	7,9%	0,2%
PolyP 2 mg/l *(pH final =6,5)*	0,2032	6,5%	-1,3%
pH 7.7 chaux + polyP 2 mg/l *(pH final =7.5)*	0,1945	10,5%	3,0%
Silicates 5 mg/l *(pH final =6,9)*	0,1927	11,3%	3,9%
Silicates 10 mg/l *(pH final =7,2)*	0,1926	11,4%	3,9%
Silicates 5 mg/l ramené au pH initial de 6,6	0,2019	7,1%	-0,7%
Silicates 10 mg/l ramené au pH initial de 6.6	0,2016	7,2%	-0,6%
pH 7.3 chaux + silicates 10 mg/l (pH final de 9,0)	0,1824	16,1%	9,0%
Conditions à concentrations plus faibles en CODB			
Eau CODB faible *(pH final = 6,6)*	***0,2094***	3,6%	*-4,4%*
Eau CODB faible pH 7,7 chaux	0,1986	8,6%	0,9%
Eau CODB faible pH 7.7 chaux + ortho 2 mg/l *(pH final = 7,3)*	0,2019	7,1%	-0,7%

Perte de poids > moyenne totale (n=22) + écart-type ou efficacité < moyenne - écart-type

Perte de poids < moyenne totale (n=22) - écart-type ou efficacité > moyenne + écart-type

*** Données pas comprises dans le calcul de la moyenne totale et de l'écart-type**

Tableau E-1 Comparaison des mesures de taux de corrosion avec les mesures de perte de poids - Essais de 14 jours

Solution	1 Taux (mpy)	2 Perte de poids (mg)	3 Taux (P.P.)	Ratio 3/1
Témoin	17,71	70,75	18,48	1,04
	17,3	75,75	19,79	1,14
	18,17	71,3	18,63	1,03
	17,81	75,85	19,82	1,11
Sil10 pH9	13,87	56,2	14,68	1,06
	14,19	55,95	14,62	1,03
	13,39	54,25	14,17	1,06
Sil10 pH7,7	12,85	50,15	13,10	1,02
	13,38	52,05	13,60	1,02
	13,87	51,45	13,44	0,97
Phos2 pH7,7	13,34	54,2	14,16	1,06
	14,67	57,35	14,98	1,02
	13,98	59,25	15,48	1,11
pH7,7	16,86	71,8	18,76	1,11
	17,54	72,95	19,06	1,09
pH9,0	14,06	60	15,68	1,11
Moyenne				1,06
Écartype				0,05

Tableau E-2 Comparaison des mesures de taux de corrosion avec les mesures de perte de poids - Essais de 24 jours

Solution	1 Taux (mpy)	2 Perte de poids (mg)	3 Taux (P.P.)	Ratio 3/1
Témoin	18,65	153,15	23,59	1,26
	19,84	160,62	24,74	1,25
Alc100 pH9,0	11,43	108	16,63	1,46
	12,12	95,3	14,68	1,21
	11,47	113,9	17,54	1,53
Moyenne				1,34
Écartype				0,13

ANNEXE F

Comparaison de potentiel de surface entre la fonte et le cuivre

Figure F-1 Mesures de potentiel de surface (scan) effectuées sur une électrode en cuivre

Figure F-2 Mesures de potentiel de surface (scan) effectuées sur une électrode en fonte

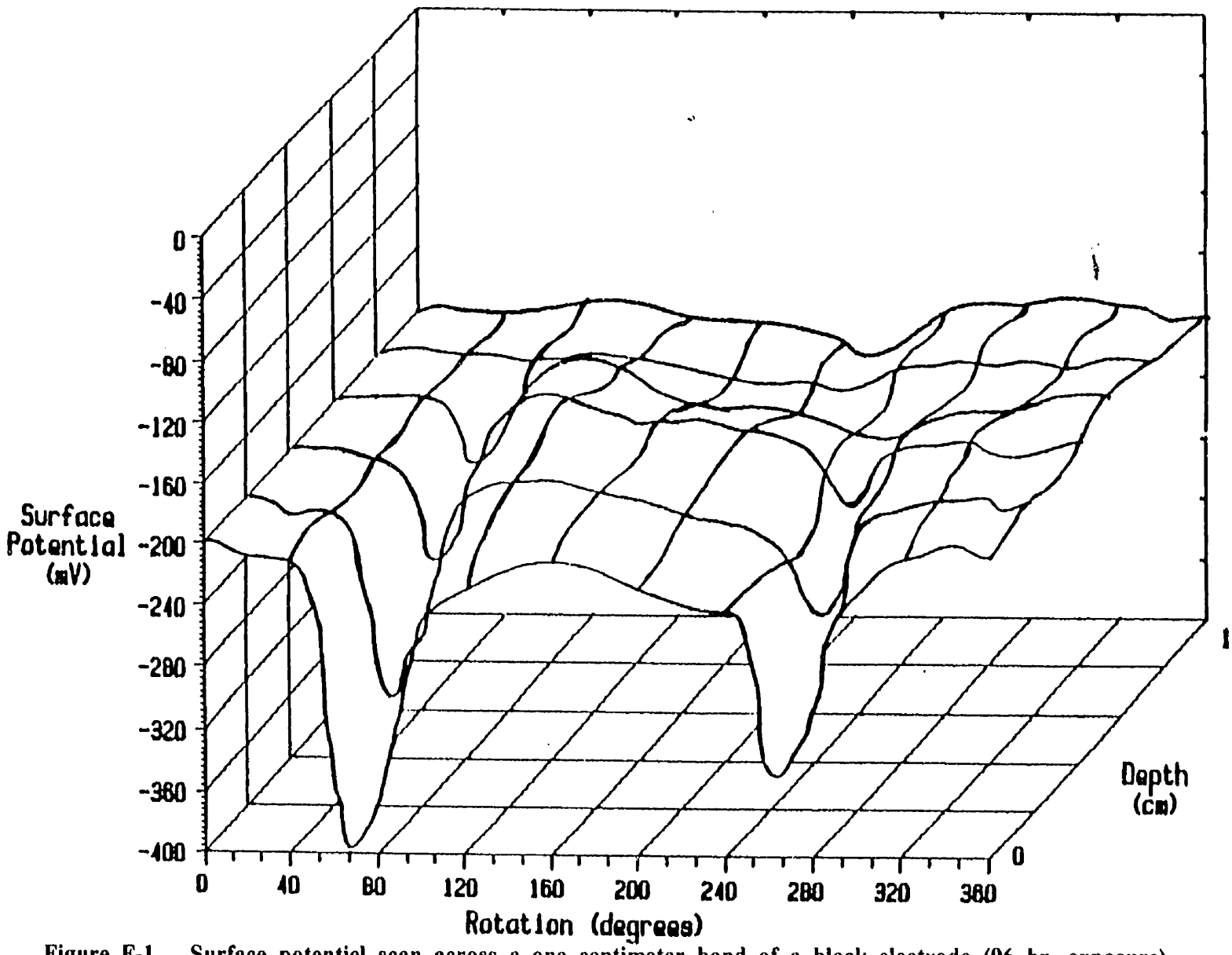


Figure F-1 Surface potentiel scan across a one centimeter band of a black electrode (96 hr. exposure)

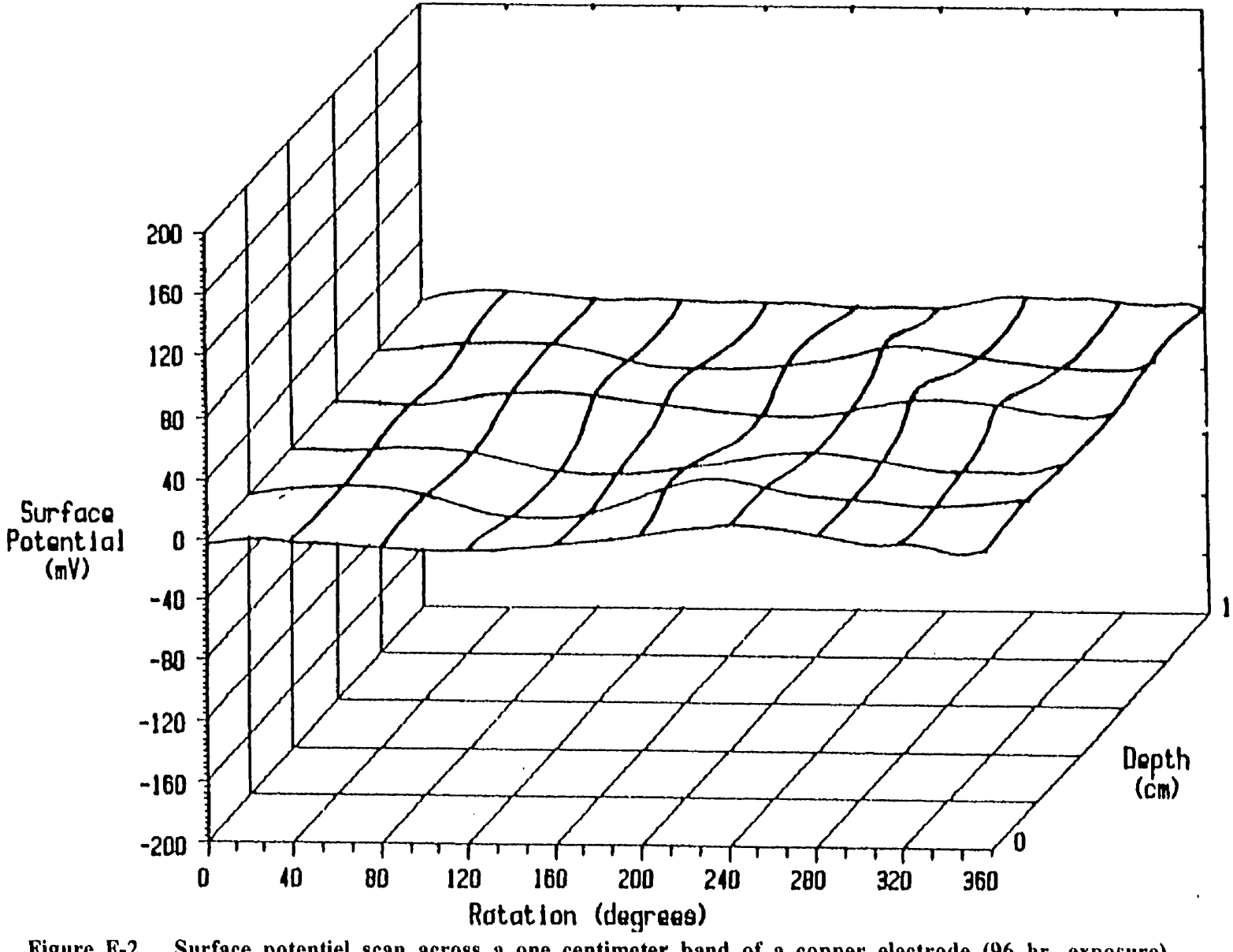
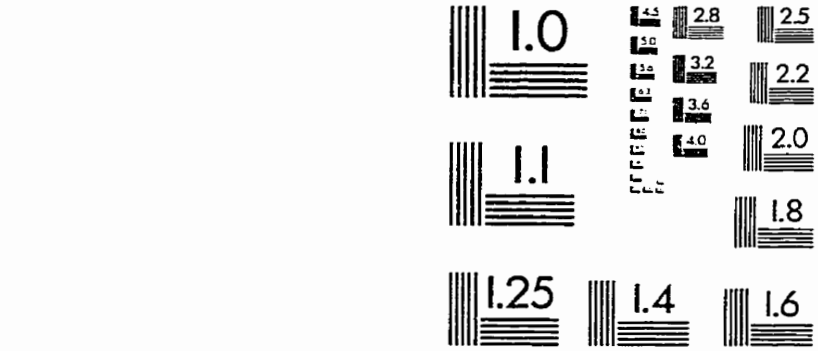
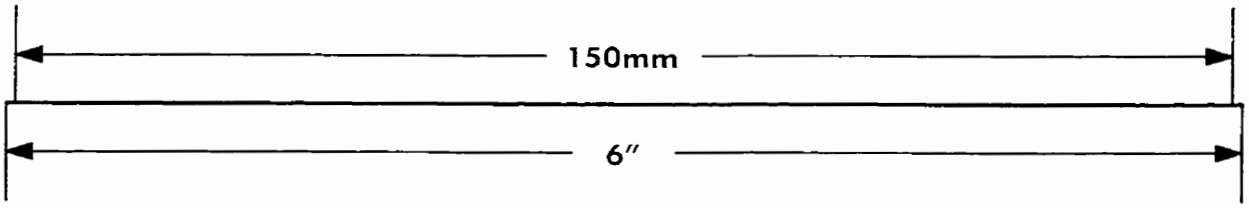


Figure F-2 Surface potentiel scan across a one centimeter band of a copper electrode (96 hr. exposure)

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)





APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved