

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES ET SYSTÈMES

PAR

LISE LAVIGNE

B.ING

ÉVALUATION D'ESSAIS DE CORROSION RÉALISÉS
EN LABORATOIRE ET DANS UN ÉPURATEUR HUMIDE

JUIN 91



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

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

RESUME

La corrosion dans les milieux industriels constitue un des principaux facteurs limitant la durée de vie des matériaux, ce qui occasionne de nombreux frais de remplacement ainsi que des pertes de productivité. Pour une sélection judicieuse des matériaux dans les milieux particulièrement agressifs, on doit souvent recourir à des essais normalisés effectués en laboratoire et/ou en usine dont la validité et la fiabilité n'ont pas toujours été clairement démontrées.

Le présent mémoire présente un exemple illustrant un de ces cas où l'agressivité du milieu industriel, en l'occurrence le contexte existant à l'intérieur d'un collecteur de poussières à voie humide à la sortie des cuves Soderberg, a nécessité la réalisation d'essais de corrosion en laboratoire et en usine. Le but visé par cette expérimentation consistait à évaluer sur le plan scientifique le niveau de fiabilité des essais de corrosion en laboratoire pour estimer la durée de vie des matériaux, dans l'hypothèse d'une corrosion uniforme, ceci devant permettre la sélection du meilleur matériau.

Trois types d'essais de corrosion en laboratoire, basés sur des essais normalisés, ont été réalisés avec la liqueur de deux épurateurs industriels: l'essai d'immersion, l'essai d'aspersion et l'essai potentiocinétique. Parallèlement, des essais de corrosion ont été réalisés à l'intérieur de deux épurateurs industriels, l'un opérant avec une liqueur de $\text{pH} = 5,4 \pm 0,3$ et l'autre avec une liqueur de $\text{pH} = 2,2 \pm 0,2$, avec les mêmes matériaux exposés à trois emplacements représentatifs des contextes de corrosion : sous le jet de liqueur, dans le brouillard au-dessus du lit de balles et au-dessus de l'éliminateur de gouttelettes dans la cheminée de l'épurateur.

Dans l'ensemble, soixante-douze (72) essais ont été réalisés avec 720 échantillons de différents métaux et alliages pouvant être divisés en trois grandes catégories : les aciers doux et les aciers faiblement alliés; le cuivre, le nickel et trois alliages de ces deux métaux et les aciers inoxydables. La durée des essais varient de quelques minutes pour les essais potentiocinétiques à plus de 600 heures pour les essais en usine. Les taux de corrosion ont été évalués par la différence de masse des échantillons avant et après l'exposition, à l'exception de ceux calculés à partir du courant de corrosion déterminé avec l'essai potentiocinétique.

La très grande majorité des essais de corrosion en laboratoire et en usine ont été réalisés en présence de la liqueur de $\text{pH} = 5,4$. Par conséquent, étant donné le nombre relativement restreint des essais réalisés avec la liqueur de $\text{pH} = 2,2$, il est difficile d'établir une conclusion valable quant au niveau de fiabilité

des essais de corrosion en laboratoire, basée sur les résultats obtenus avec cette liqueur. Ces essais ont principalement permis de mettre en évidence l'effet du pH sur les métaux étudiés. En effet, tous les métaux étudiés, à l'exception de l'hastelloy, sont sensibles à une diminution de pH. Par conséquent, les principales conclusions de ce travail sont basées sur les résultats obtenus avec la liqueur de pH=5,4.

De façon générale, les résultats des essais de corrosion réalisés avec des échantillons de treize matériaux choisis parmi les métaux et alliages industriels conventionnels permettent de tirer les principales conclusions suivantes :

- 1.- Les essais en usine nécessitent des temps d'exposition beaucoup plus longs que les essais en laboratoire. Etant donné que les conditions prévalant en usine sont moins bien contrôlées qu'en laboratoire, les résultats obtenus présentent une variabilité plus considérable que ceux mesurés à partir des essais de laboratoire. En dépit de cette fluctuation, les taux de corrosion en usine constituent une base de référence pour évaluer les résultats obtenus en laboratoire.
- 2.- L'essai d'immersion est le plus simple à réaliser ne nécessitant aucun montage ni appareil de mesure sophistiqué. Il tend toutefois à sous-évaluer les taux de corrosion et c'est pourquoi, l'extrapolation de la durée de vie faite à partir de résultats de l'essai d'immersion doit être faite de façon très conservatrice en faisant intervenir un facteur multiplicatif de l'ordre de 2 à 3.
- 3.- L'essai d'aspersion suit au second rang au point de vue de la complexité, nécessitant la pulvérisation de gouttelettes de liqueur et une exposition plus longue des matériaux que pour l'essai d'immersion. C'est l'essai le plus fiable, donnant des taux de corrosion du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le milieu industriel.
- 4.- L'essai potentiocinétique est le plus complexe à réaliser requérant une cellule de corrosion électrochimique avec un système sophistiqué de contrôle et de mesure de tension et de courant. Par contre, les résultats peuvent être obtenus très rapidement. Cet essai permet de classer par niveau de corrosion certaines classes de métaux mais ne permet pas de différencier les différentes nuances commerciales qui présentent des potentiels électrochimiques voisins les uns des autres.
- 5.- L'ensemble des résultats obtenus à partir des essais réalisés en laboratoire et en usine permettent de sélectionner les meilleurs matériaux potentiellement utilisables dans le cas particulier d'un épurateur humide opérant avec une liqueur de pH=5,4. Ainsi, l'hastelloy et les aciers inoxydables (317L, 904L, 2205 ou l'équivalent) ressortent comme étant les matériaux les plus résistants à la corrosion à l'intérieur de l'épurateur de pH=5,4. En pratique, la nuance 317LM dont la teneur en molybdène est 2% plus élevée que pour le 317L a été choisi pour la fabrication des composantes d'une unité électrostatique à l'intérieur d'un épurateur humide opérant avec une liqueur de pH=5,4.

- 6.- Les résultats obtenus à partir des essais réalisés en laboratoire et en usine doivent toujours être interprétés avec beaucoup de prudence puisque dans chacun des cas, il est nécessaire d'extrapoler les résultats pour estimer la durée de vie d'un matériau. Etant donné que la sélection du meilleur matériau dépend en grande partie de cette estimation, il est donc important de s'assurer que d'une part, les essais de laboratoire sélectionnés sont représentatifs du contexte industriel étudié et que d'autre part, la durée des essais réalisés dans le milieu naturel soit suffisamment longue pour permettre une estimation réaliste de la durée de vie d'un matériau.
- 7.- Pour faire suite à ce travail qui se limitait principalement à la corrosion uniforme , il est recommandé pour les prochaines années de faire le suivi du comportement de l'acier inoxydable 317LM dans le milieu de l'épurateur humide. Ceci permettra de vérifier si les extrapolations faites pour estimer la durée sont réalistes et ainsi valider l'approche ayant permis de sélectionner cette nuance d'acier inoxydable. Sur le plan fondamental, il serait également intéressant d'étudier les principaux facteurs pouvant favoriser certaines formes de corrosion localisée dans le contexte d'un épurateur humide.

Mots-clés : corrosion, épurateur humide, milieu acide, aciers doux, aciers inoxydables, alliages de cuivre, alliages de nickel.

REMERCIEMENTS

Je voudrais en premier lieu exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le docteur Jean-Louis Laforte, pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de la réalisation de ce travail. Ses connaissances scientifiques et ses nombreux encouragements ont constitué pour moi un apport très important.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel du Département des Sciences Appliquées de l'Université du Québec à Chicoutimi pour leur grande collaboration particulièrement à M. Mario Tremblay, M. Régis Boucher, M. Clément Grenon et M. Christian Tremblay.

TABLE DES MATIERES

Résumé.....	ii
Remerciements.....	v
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xi
Liste des annexes.....	xii
 Chapitre I - INTRODUCTION	
1.1- But et objectifs.....	4
1.2- Plan du présent travail.....	5
 Chapitre II - MISE EN SITUATION	
2.1- Milieux corrosifs existant dans l'épurateur.....	7
2.2- Formes de corrosion rencontrées dans l'épurateur.....	9
2.3- Essais de corrosion.....	10
2.4- Choix des matériaux.....	10
 Chapitre III - CONSIDERATIONS THEORIQUES	
3.1- Réactions électrochimiques.....	13
3.2- Cinétique de corrosion.....	14
3.2.1- Méthode électrochimique.....	14
3.2.1.1- Loi de Tafel.....	15
3.2.1.2- Equation de Stern et Geary.....	17
3.2.1.3- Calcul des taux de corrosion.....	19
3.2.2- Méthode par perte de masse.....	19
3.3- Estimation de la durée de vie.....	20
 Chapitre IV- MONTAGE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES	
4.1- Essais de corrosion en laboratoire.....	24
4.1.1- Montage potentiocinétique.....	24
4.1.1.1- Cellule de corrosion.....	24
4.1.1.2- Potentiostat.....	26

4.1.1.3- Système d'acquisition et de traitement des données.....	27
4.1.1.4- Préparation des échantillons.....	27
4.1.1.5- Détermination du potentiel à l'abandon....	27
4.1.1.6- Tracé des courbes de polarisation.....	29
4.1.2- Montage d'immersion.....	29
4.1.3- Montage d'aspersion.....	29
4.2- Essais de corrosion en usine.....	32
4.3- Préparation des échantillons.....	34
4.3.1- Polissage mécanique.....	34
4.3.2- Préparation chimique des échantillons.....	35
4.4- Analyse de la composition chimique des métaux.....	35
 Chapitre V- PRESENTATION DES RESULTATS	
5.1- Corrosion des aciers doux.....	37
5.1.1- Taux de corrosion mesurés en laboratoire.....	39
5.1.1.1- Essais potentiocinétiques.....	39
5.1.1.2- Essais d'immersion.....	42
5.1.1.3- Essais d'aspersion.....	45
5.1.2- Taux de corrosion mesurés en usine.....	47
5.2- Corrosion des alliages de cuivre et de nickel.....	49
5.2.1- Taux de corrosion mesurés en laboratoire.....	49
5.2.1.1- Essais potentiocinétiques.....	49
5.2.1.2- Essais d'immersion.....	53
5.2.1.3- Essais d'aspersion.....	56
5.2.2- Taux de corrosion mesurés en usine.....	56
5.3- Corrosion des aciers inoxydables.....	59
5.3.1- Taux de corrosion mesurés en laboratoire.....	59
5.3.1.1- Essais potentiocinétiques.....	59
5.3.1.2- Essais d'immersion.....	62
5.3.1.3- Essais d'aspersion.....	62
5.3.2- Taux de corrosion mesurés en usine.....	65

Chapitre VI- ANALYSE DES RESULTATS

6.1- Analyse comparative des taux de corrosion de l'acier doux.....	68
6.1.1- Liqueur de pH=5,4.....	70
6.1.2- Liqueur de pH=2,2.....	72
6.2- Analyse comparative des taux de corrosion des alliages de cuivre et de nickel.....	74
6.2.1- Liqueur de pH=5,4.....	74
6.2.2- Liqueur de pH=2,2.....	78
6.3- Analyse comparative des taux de corrosion des aciers inoxydables.....	79
6.3.1- Liqueur de pH=5,4.....	79
6.3.2- Liqueur de pH=2,2.....	82
6.4- Fiabilité des essais de corrosion en laboratoire.....	83
6.5- Estimation de la durée de vie.....	85
Chapitre VII- Conclusions.....	89
Bibliographie.....	94
Annexe 1 - Composition chimique des matériaux.....	97
Annexe 2 - Schéma du circuit électronique.....	99
Annexe 3 - Programme permettant d'effectuer le balayage et la lecture des potentiels.....	101
Annexe 4 - Procédure de préparation des échantillons.....	105
Annexe 5 - Méthode utilisée pour déterminer les pentes de Tafel.....	108
Annexe 6 - Analyses chimiques des liqueurs de recirculation.....	112

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 - Schéma d'un épurateur humide.....	8
Figure 3.1 - Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique.....	16
Figure 3.2 - Droites de Tafel.....	18
Figure 4.1 - Montage potentiocinétique	
a) Cellule de corrosion	
b) Système d'acquisition et de traitement des données.....	25
Figure 4.2 - Courbes de polarisation obtenues avec le même échantillon d'acier inoxydable.....	28
Figure 4.3 - Montage utilisé pour les essais d'immersion.....	30
Figure 4.4 - Montage simulant l'aspersion par un jet de liqueur.....	31
Figure 4.5 - Boîtier servant aux essais de corrosion en usine.....	33
Figure 5.1 - Courbes de polarisation des quatre nuances d'acier	
a) Liqueur de pH=5,4	
b) Liqueur de pH=2,2	40
Figure 5.2 - Courbe de polarisation de l'acier hazelet (Liqueur pH=2,2).....	43
Figure 5.3 - Courbes de polarisation obtenues dans les deux liqueurs	
a) Monel	
b) Nickel	50
Figure 5.4 - Courbes de polarisation obtenues dans les deux liqueurs	
a) Cuivre	
b) Cupronickel	51
Figure 5.5 - Courbes de polarisation de l'hastelloy dans les deux liqueurs	52
Figure 5.6 - Courbes de polarisation des quatre nuances d'acier inoxydable	
a) Liqueur de pH=5,4	
b) Liqueur de pH=2,2	60
Figure 6.1 - Corrosion d'un échantillon d'acier A-36 exposé au brouillard acide de pH=2,2.....	73
Figure 6.2 - Echantillon de cuivre après une exposition de 812 heures dans la cheminée de l'épurateur de pH=5,4.	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 - Guide d'évaluation de la durée de vie établi à partir des résultats des essais d'immersion.....	21
Tableau 5.1 - Essais de corrosion complétés en laboratoire et en milieu milieu industriel.....	38
Tableau 5.2 - Paramètres électrochimiques des quatre nuances d'acier doux.....	41
Tableau 5.3 - Taux de corrosion (MPA) des aciers doux obtenus à partir des essais d'immersion.....	44
Tableau 5.4 - Taux de corrosion (MPA) des aciers doux obtenus à partir des essais d'aspersion.....	46
Tableau 5.5 - Taux de corrosion (MPA) des aciers doux mesurés en usine.....	48
Tableau 5.6 - Paramètres électrochimiques du cuivre, du nickel et de trois alliages.....	54
Tableau 5.7 - Taux de corrosion (MPA) du cuivre, du nickel et de trois alliages obtenus à partir des essais d'immersion dans la liqueur de pH= 5,4	55
Tableau 5.8 - Taux de corrosion (MPA) du cuivre, du nickel et de trois alliages obtenus à partir des essais d'aspersion sous atmosphère d'azote	57
Tableau 5.9 - Taux de corrosion (MPA) du cuivre, du nickel et de trois alliages mesurés en usine.....	58
Tableau 5.10- Paramètres électrochimiques des aciers inoxydables.....	61
Tableau 5.11- Taux de corrosion (MPA) des aciers inoxydables obtenus à partir des essais d'immersion dans la liqueur de pH=5,4.....	63
Tableau 5.12- Taux de corrosion (MPA) des aciers inoxydables obtenus à partir des essais d'aspersion sous atmosphère d'azote ...	64
Tableau 5.13- Taux de corrosion (MPA) des aciers inoxydables mesurés en usine.....	66
Tableau 6.1 - Comparaison des taux de corrosion (MPA) de l'acier doux	69

Tableau 6.2 - Comparaison des taux de corrosion (MPA) du cuivre, du nickel et de trois alliages.....	75
Tableau 6.3 - Comparaison des taux de corrosion (MPA) des aciers inoxydables.....	80
Tableau 6.4 - Classification générale des matériaux (liqueur de pH=5,4)	86

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 - Composition chimique des matériaux.....	97
Annexe 2 - Schéma du circuit électronique.....	99
Annexe 3 - Programme permettant d'effectuer le balayage et la lecture des potentiels.....	101
Annexe 4 - Procédure de préparation des échantillons.....	105
Annexe 5 - Méthode utilisée pour déterminer les pentes de Tafel.....	108
Annexe 6 - Analyses chimiques des liqueurs de recirculation.....	112

CHAPITRE I

INTRODUCTION

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La corrosion est un phénomène d'une très grande importance économique. En effet, la corrosion limite la durée de vie des matériaux occasionnant de nombreux frais de remplacement et des pertes de productivité ce qui pénalise fortement de nombreux secteurs de l'industrie.

Avec la très grande diversité de matériaux disponibles sur le marché, il en résulte que la nature même des problèmes de corrosion et leur solution sont étroitement liées aux choix des matériaux. La sélection de matériaux pour une application particulière dans un milieu corrosif doit être faite en considérant non seulement la résistance à la corrosion mais également des paramètres comme les propriétés mécaniques, les propriétés de mise en forme, le coût et la disponibilité [1].

Les principales sources d'information permettant d'établir une telle sélection et d'estimer la durée de vie d'un matériau sont d'une part, la documentation technique disponible sur la résistance à la corrosion des matériaux dans différents milieux d'utilisation et d'autre part, les données acquises à partir de l'expérience et du vécu avec les matériaux utilisés en contexte industriel. Lorsque ces données ne sont pas disponibles, elles doivent être obtenues à partir des résultats des essais de corrosion effectués dans le contexte réel d'utilisation et/ou au laboratoire dans un contexte simulant le plus fidèlement possible le milieu industriel.

Les premiers essais de laboratoire à avoir été développés sont les essais de corrosion accélérée. Les principaux sont les essais en brouillard salin et les

essais d'immersion [2] dans des solutions fortement basiques ou acides. Ces essais ont été mis au point dans le but de permettre de prédire, dans un temps relativement court, le comportement des matériaux exposés à des conditions d'utilisation particulièrement agressives. Toutefois, ces types d'essais n'ont pas répondu aux attentes pour deux grandes raisons : premièrement, parce que les paramètres pris en considération (concentration de l'agent agressif, température etc.) sont souvent exagérés comparativement au contexte réel; deuxièmement, étant donné que le comportement des matériaux dépend beaucoup des milieux corrosifs auxquels ils sont soumis, quelques essais de corrosion accélérée ne peuvent être représentatifs de toutes les conditions d'utilisation.

Suite à ces constatations, des essais de corrosion réalisables en laboratoire ont été développés pour simuler, le plus fidèlement possible, les contextes réels. Plusieurs de ces essais sont normalisés [3-4-5]. Les mesures électrochimiques et de résistivité électrique comptent parmi les techniques spécialisées permettant d'estimer la corrosion des matériaux.

Au cours des années, d'autres méthodes ont été développées et adaptées pour suivre l'évolution dans le temps de la dégradation de certaines composantes d'un appareillage en cours de fonctionnement. A titre d'exemple, la méthode ultrasonique de pulse-échos permet, par transmission d'une onde et analyse de l'écho, de déterminer la variation d'épaisseur d'une plaque métallique et de détecter certains défauts (fissures)[6]. Un autre appareil basé sur la technique de la résistance à la polarisation (Corrater) permet de mesurer directement des taux de corrosion en exposant au milieu corrosif une sonde comportant deux ou trois électrodes.

Des milliers d'essais de corrosion sont réalisés chaque année pour essayer de réduire les dommages causés par la corrosion [7-8]. Des publications de NACE (National Association of Corrosion Eng.) et de l'ASM (American Society for Metals) présentent les résultats de ces études réalisées dans différents milieux. Tous les auteurs s'accordent à dire que les résultats des essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans le contexte réel doivent être

interprétés avec beaucoup de prudence. Par ailleurs, l'estimation de la durée de vie des matériaux dépend beaucoup de l'interprétation de ces résultats et des hypothèses à la base de ces résultats. Cependant, il existe très peu de documentation disponible sur les méthodes permettant d'estimer la durée de vie des matériaux à partir des essais de corrosion.

L'analyse des résultats des essais de corrosion réalisés en laboratoire et en contexte industriel soulève deux questions importantes :

- Les essais de corrosion réalisés en laboratoire dans des conditions simulant les milieux corrosifs d'un contexte industriel sont-ils représentatifs de ce contexte ?
- Des essais de corrosion réalisés sur une courte période de temps permettent-ils d'estimer la durée de vie d'un matériau dans des conditions d'utilisation de plusieurs années ?

1.1 BUT ET OBJECTIFS

Le présent travail vise à apporter quelques éléments de réponse à ces deux questions. A cette fin, il se propose de comparer les résultats des essais de corrosion de différents métaux et alliages réalisés en laboratoire à ceux obtenus dans le contexte industriel de deux épurateurs humides utilisés dans une aluminerie.

Les essais de corrosion en laboratoire (mesures électrochimiques, essais d'immersion et d'aspersion) ont été effectués avec deux effluents liquides d'épurateur, l'un de pH=5,4 et l'autre de pH=2,2, de façon à simuler le plus fidèlement possible le milieu industriel. Ces essais permettent également d'étudier différents facteurs difficilement contrôlables en milieu industriel tel le pH.

Les essais de corrosion en milieu industriel pour leur part, ont été réalisés à différents emplacements à l'intérieur des deux épurateurs humides d'où provenait la liqueur servant aux essais en laboratoire.

1.2 PLAN DU PRESENT TRAVAIL

La présente étude comporte sept chapitres divisés comme suit: le premier chapitre explique la problématique de cette étude qui vise à comparer les taux de corrosion de différents matériaux obtenus à partir des essais réalisés dans le milieu industriel de deux épurateurs humides et en laboratoire; le deuxième chapitre décrit les milieux corrosifs existant à l'intérieur des épurateurs humides et présente les essais de corrosion choisis pour simuler ces milieux; le troisième chapitre fait un rappel de certaines notions de base en électrochimie ; le quatrième chapitre décrit les différents essais de corrosion effectués en laboratoire et dans le contexte industriel de deux épurateurs humides en spécifiant les conditions expérimentales relatives à chacun de ces essais; le cinquième chapitre pour sa part, présente les taux de corrosion obtenus avec les différents essais divisant les métaux et alliages en trois classes: les aciers doux et ceux faiblement alliés, le cuivre, le nickel et trois alliages dérivés de ces métaux et les aciers inoxydables; le sixième chapitre fait l'analyse comparative des résultats obtenus avec les essais en laboratoire et en usine en discutant de la validité de ces essais et le septième chapitre présente les principales conclusions de cette étude.

CHAPITRE II

MISE EN SITUATION

CHAPITRE II

MISE EN SITUATION

Afin de pouvoir simuler le plus fidèlement possible en laboratoire le contexte industriel, il s'avère important de bien définir les contextes de corrosion existant à l'intérieur d'un épurateur humide. Ainsi, les conditions de la simulation en laboratoire pourront être reproduites de façon à être représentatives des milieux corrosifs industriels.

2.1 MILIEUX CORROSIFS EXISTANT DANS L'EPURATEUR HUMIDE

Un épurateur humide à lit de balles, comme ceux utilisés pour traiter les poussières à la sortie des cuves Soderberg, utilise un effluent liquide particulièrement corrosif appelé communément « liqueur ». Ce liquide contient des particules solides en suspension (alumine, goudrons, poussières et sels insolubles), des sels en dissolution (fluorures, sulfates) et également des gaz (acide fluorhydrique, SO_2 , CO_2 , CO etc.). La composition chimique des liqueurs utilisées dans le cadre de ce travail est donnée à l'annexe 6 à la page 112. La figure 2.1 montre un schéma caractéristique des épurateurs d'où provient la liqueur utilisée dans le présent travail. A l'intérieur de l'épurateur humide on distingue quatre emplacements présentant un contexte de corrosion particulier :

1. L'espace situé sous les gicleurs où la liqueur est sous forme de jets de gouttes dont le diamètre dépend du type de gicleur et de la pression d'opération.
2. L'espace en haut des gicleurs où les gouttelettes entraînées par les gaz forment un brouillard jusqu'à l'éliminateur de gouttelettes.

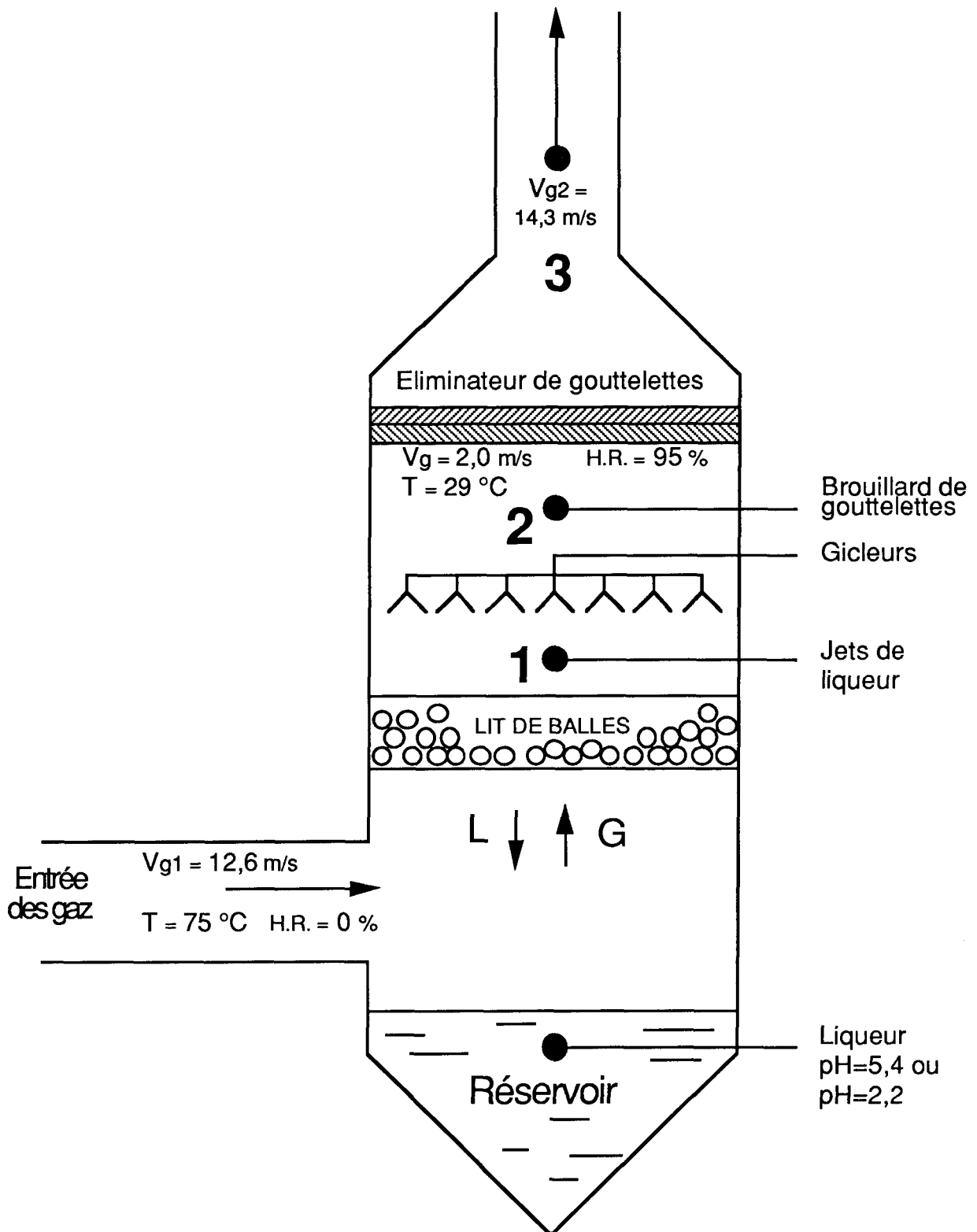


Figure 2.1- Schéma d'un épurateur humide

3. L'espace au-dessus de l'éliminateur de gouttelettes et dans la cheminée où les gaz se retrouvent dans les conditions de saturation en vapeur d'eau.
4. Le réservoir à la base de l'épurateur, où la liqueur contenant des solides en suspension ($\text{pH}=5.4$ ou $\text{pH}=2.2$), est constamment agitée.

2.2 FORMES DE CORROSION RENCONTREES DANS L'EPURATEUR

Ces quatre milieux corrosifs occasionnent différentes formes de corrosion. La plus importante est la corrosion électrochimique en présence de liqueur; sous les jets de liqueur, dans le brouillard de gouttelettes au-dessus des gicleurs et dans les gaz humides saturés en vapeur d'eau en haut de l'éliminateur de gouttelettes.

La corrosion électrochimique des métaux peut être uniforme ou localisée [9-10]. La corrosion uniforme se caractérise par une destruction uniforme sur toute la surface du métal. Elle est exprimée en fonction de la perte d'épaisseur moyenne ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{an}$) ou de la pénétration dans le métal (mm/an). La corrosion localisée, pour sa part, se manifeste sous diverses formes entre autre par des piquûres, des crevasses, de la corrosion sélective et de la corrosion aux joints de grains (corrosion intergranulaire). Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

La corrosion érosion pour sa part, représente une autre forme de corrosion pouvant également survenir dans un épurateur. Cette forme de corrosion implique un accroissement de la vitesse de détérioration, en raison du mouvement relatif du fluide et de la surface métallique exposée [9-10]. Ce terme inclut toutes les formes d'attaque accélérée dans lesquelles les films protecteurs et les surfaces métalliques sont détériorés par l'action abrasive du mouvement

du fluide. Mentionnons à titre d'exemple, la corrosion par érosion due aux jets de gouttelettes et aux particules abrasives en suspension dans la liqueur.

Bien que la corrosion uniforme peut sembler moins importante que la corrosion localisée et/ou la corrosion érosion dans le contexte étudié, il est important de mentionner que chaque étude de corrosion commence généralement par la corrosion uniforme. Ainsi, même si toutes ces formes de corrosion ont été observées dans le contexte des deux épurateurs humides étudiés, le principal aspect abordé dans cette étude restera limité principalement à la corrosion uniforme.

2.3 ESSAIS DE CORROSION

Les essais de corrosion en laboratoire visent à simuler le plus fidèlement possible les différents milieux corrosifs existant dans l'épurateur humide. Trois types d'essais ont été retenus pour cette simulation: d'une part, les essais d'immersion qui reproduisent le contexte de corrosion dans le réservoir au bas de l'épurateur et d'autre part, les essais d'aspersion qui simulent les conditions existant sous les jets et dans le brouillard de liqueur. Le troisième type d'essai utilisé est de nature électrochimique. Les procédures utilisées dans tous ces essais s'apparentent à celles détaillées dans les normes ASTM [3-4-5].

Les essais de corrosion à l'intérieur de l'épurateur consiste pour leur part, à placer des échantillons à des endroits représentatifs des différents milieux rencontrés et à déterminer la perte de poids subi après un certain temps d'exposition. Cette méthode relativement simple d'utilisation a été préférée à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [6].

2.4 CHOIX DES MATERIAUX

Les matériaux qui ont été sélectionnés pour les fins de la présente étude ont été choisis parmi ceux qui ont déjà été jugés particulièrement résistants dans les milieux des épurateurs humides industriels [11]. Les critères de sélection

étant tout d'abord la résistance, la disponibilité, le coût et également l'expérience déjà acquise dans les épurateurs humides [12-13-14].

Les métaux et alliages peuvent être divisés en trois grandes classes : la première comprend les aciers doux et ceux faiblement alliés, la seconde englobe le cuivre, le nickel et trois alliages dérivés de ces métaux et finalement la troisième regroupe les aciers inoxydables. La composition chimique de ces métaux est donnée à l'annexe I à la page 97.

CHAPITRE III

CONSIDERATIONS THEORIQUES

CHAPITRE III

CONSIDERATIONS THEORIQUES

Ce chapitre présente quelques notions de base se rapportant à la corrosion électrochimique.

3.1 REACTIONS ELECTROCHIMIQUES

La corrosion des métaux en milieu aqueux est essentiellement un phénomène de nature électrochimique dans lequel un métal se dissout en abandonnant des électrons. La réaction anodique de dissolution prend alors la forme suivante [15-16-17] :



Cette équation représente un métal M se dissolvant à l'état d'ions M^{n+} libérant n électrons. Etant donné que des charges électriques (électrons en particulier) ne peuvent être accumulées dans une partie d'un système conducteur, les électrons abandonnés par les ions positifs du métal (cations) sont alors acceptés par un autre système. Ainsi, pour qu'il y ait corrosion, il est nécessaire que se déroule simultanément à la réaction (1), une réaction cathodique de la forme suivante :



où Ox représente une espèce oxydée (un oxydant) existant en solution et Red est la forme réduite.

Les électrons mis en jeu dans les réactions (1) et (2) peuvent être source de courant électrique : un courant anodique i_a (positif par convention) et un courant cathodique i_c (négatif). A l'équilibre, en l'absence de circuit électrique extérieur, le taux de réaction d'oxydation est égal au taux de réaction de réduction par conséquent, les courants anodique et cathodique sont égaux :

$$i_a = - i_c = i_{\text{corr}} \quad (3)$$

où i_{corr} est le courant de corrosion. Le potentiel correspondant à ce courant est le potentiel de corrosion E_{corr} .

3.2 CINETIQUE DE CORROSION

La vitesse de corrosion est fonction de plusieurs paramètres qui dépendent du métal et du milieu (gazeux, liquide, diphasique). Ces paramètres sont les suivants: la composition du métal, l'homogénéité, la microstructure, le fini de surface, la composition chimique du milieu, la température, le pH, la concentration en oxygène et autres gaz.

Dans le cas d'une électrode composite c'est-à-dire d'une surface métallique qui possède des piles locales (régions anodiques et cathodiques) la vitesse de corrosion dépend essentiellement du courant de corrosion (i_{corr}) qui s'établit entre la région anodique et cathodique. La vitesse de corrosion (taux de corrosion) peut être déterminée par la méthode électrochimique et par la méthode de perte de masse .

3.2.1 Méthode électrochimique

Cette méthode utilise le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer un courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues soit par la méthode potentiocinétique ou par la méthode intensiocinétique. Ces deux méthodes nécessitent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes: une électrode de travail (métallique) , une électrode de référence (calomel saturé "ECS") et une électrode auxiliaire (par exemple du platine). La

méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Avec la méthode intensiocinétique, c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur de courant correspondant.

Ainsi, chacune des réactions anodique et cathodique est représentée par une courbe de polarisation $E = f(\log i)$. Ces courbes traduisent les mécanismes de polarisation qui gouvernent ces réactions. La figure 3.1 présente une courbe générale de polarisation telle qu'obtenue avec un montage similaire à celui présenté à la figure 4.1 (a) de la page 25.

A partir de ces courbes, le courant de corrosion peut être déduit en utilisant la loi de Tafel ou l'équation de Stern et Geary.

3.2.1.1 Loi de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante [18] :

$$\eta = a \pm b \log |i| \quad (4)$$

où a et b représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique. Cette équation s'exprime également sous la forme suivante :

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad (5)$$

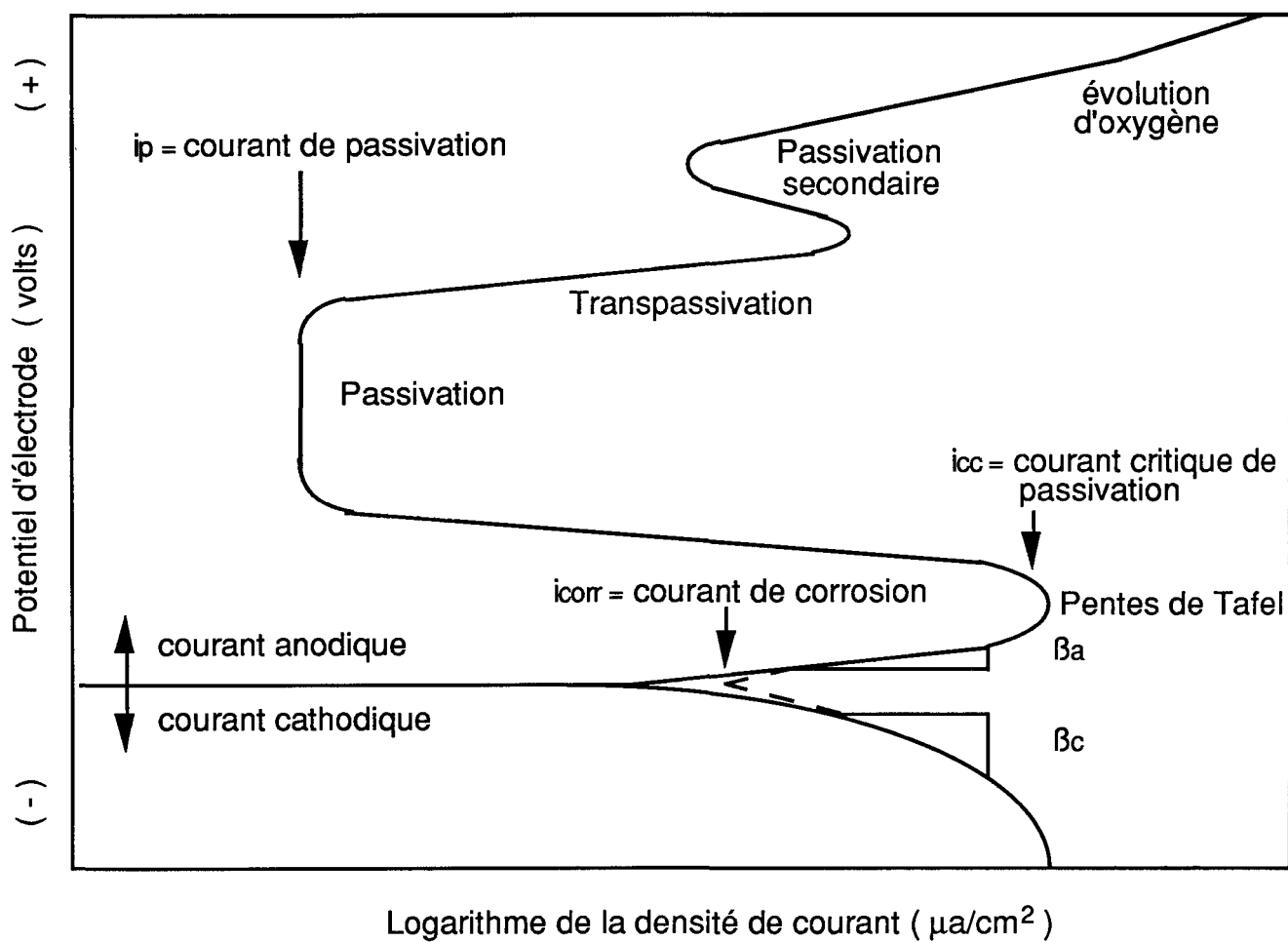


Figure 3.1 - Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique.

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad (6)$$

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (7)$$

où η_a , η_c et β_a et β_c représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique et les pentes de Tafel anodique et cathodique, i est un courant et i_{corr} est le courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

La figure 3.2 illustre la relation de Tafel. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}).

Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives, non voisines de zéro. En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 300 mV de chaque côté du potentiel de corrosion [18].

3.2.1.2 Equation de Stern et Geary

En 1957, Stern et Geary ont démontré que la résistance à la polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante [19-20]:

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303 (\beta_a + |\beta_c|) i_{\text{corr}}} \quad (8)$$

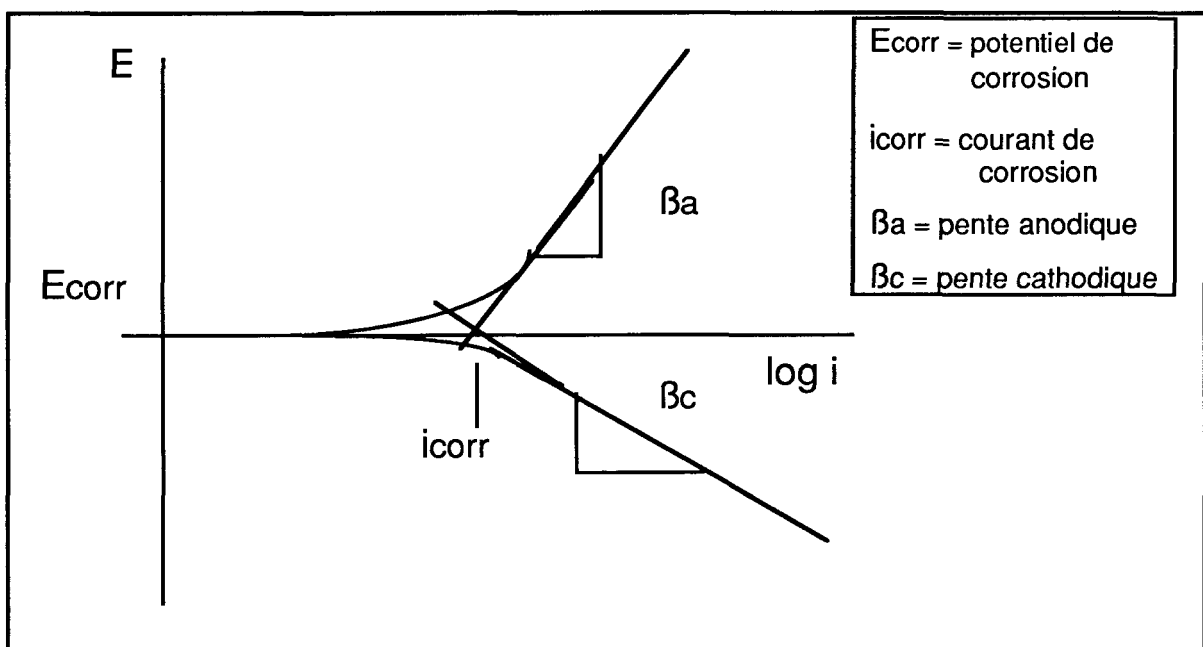


Figure 3.2 - Droites de Tafel

où R_p est la résistance à la polarisation et β_a et β_c représentent les pentes de Tafel. La résistance à la polarisation est déterminée en évaluant la tangente de la courbe de polarisation à $i=0$ au voisinage du potentiel de corrosion (10-20 mV).

L'évaluation du courant de corrosion avec cette équation nécessite toutefois d'avoir déterminé les pentes de Tafel au préalable.

3.2.1.3 Calcul des taux de corrosion

Le taux de corrosion est relié au courant de corrosion (i_{corr}) par la relation suivante :

$$\text{Taux de corrosion (MPA)} = \frac{0,1286 \ i_{corr} \ P_{eq}}{d \cdot A} \quad (9)$$

où i_{corr} est la densité de courant ($\mu\text{a} / \text{cm}^2$), P_{eq} est le poids équivalent du métal en grammes, d est la densité du métal en g/cm^3 et A représente la surface exposée de l'échantillon en cm^2 .

Le taux de corrosion est couramment exprimé en MPA (millième de pouce par année) dans le contexte nord-américain ou encore en mm/année (millimètre par année).

3.2.2 Méthode par perte de masse

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. La variation de masse subie est donnée par la relation suivante:

$$\dot{m} = \frac{m_1 - m_2}{A \cdot t} \quad (10)$$

où m_1 et m_2 désignent respectivement les masses avant et après l'essai en mg ,
 A la surface exposée en cm^2 et t le temps d'exposition dans la solution en
 année. A partir de la valeur de \dot{m} ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{an}$), il est possible d'obtenir la perte
 d'épaisseur annuelle $\dot{\epsilon}$ en $\mu\text{m}/\text{an}$ à partir de la relation suivante qui tient
 compte de la densité du matériau ρ en g/cm^3 :

$$\dot{\epsilon} = \frac{10 \dot{m}}{\rho} \quad (11)$$

3.3 ESTIMATION DE LA DUREE DE VIE

Dans la littérature consultée, seulement deux méthodes sont proposées
 pour estimer la durée de vie des composantes des matériaux à partir des essais
 de corrosion. La première méthode consiste à évaluer la durée de vie à partir du
 taux de corrosion mesuré avec les essais d'immersion (ASTM D 543). Le
 tableau 3.1 présente le guide d'évaluation de la durée de vie estimée à partir des
 résultats des essais d'immersion. Les taux de corrosion sont donnés en mg / cm^2
 $.\text{an}$ et en MPA (millième de pouce par année) pour un matériau ayant la densité
 de l'acier doux ($7,89 \text{ g} / \text{cm}^3$). Ce guide d'évaluation ne tient pas compte de
 l'épaisseur des composantes et les estimations obtenues ne constituent pas des
 valeurs précises mais représentent plutôt un ordre de grandeur.

La seconde méthode considère l'épaisseur des pièces et assume que la
 corrosion est uniforme et progresse de façon linéaire avec le temps. Avec cette
 méthode, la durée de vie est évaluée au temps pris par la pièce à perdre 33% de
 sa masse initiale. Ainsi, pour une plaque d'épaisseur initiale ϵ se corrodant de
 façon uniforme sur deux côtés à la fois, le temps T mis pour diminuer son
 épaisseur de 33% est donné par la relation suivante :

$$T = \frac{333 \epsilon \rho}{2 \dot{m}} \quad (12)$$

où T est exprimé en année, l'épaisseur originale ϵ en cm et le taux de corrosion

TABLEAU 3.1

Guide d'évaluation de la durée de vie établi
à partir des résultats des essais d'immersion

Taux de corrosion		Durée de vie estimée * *
mg / (cm ² . an)	MPA *	
> 1 000	> 50	Destruction en quelques jours
100 - 999	5 - 49	Moins d'un mois
50 - 100	2,5 - 5	Moins d'une année
10 - 49	0,5 - 2,4	Utilisation avec précaution
0,3 - 10	0,015 - 0,5	Service de longue durée
< 0,2	< 0,01	Service de longue durée

* Valable pour un matériau de 7,89 g/cm³ de densité.

* * Méthode ASTM D 543 donnant une durée de vie approximative ne tenant pas compte de l'épaisseur des composantes.

\dot{m} en $\text{mg} / \text{cm}^2.\text{an}$. Si on utilise la perte d'épaisseur $\dot{\epsilon}$ en MPA , l'expression prendra la forme suivante :

$$T = \frac{\epsilon}{6 \dot{\epsilon}} \quad (13)$$

où l'épaisseur initiale ϵ est exprimée en millième de pouce ou "mils" plutôt qu'en centimètre.

Cette méthode possède un certain élément arbitraire dû au choix de la valeur limite de l'épaisseur de corrosion acceptable. Il est évident que cette valeur limite peut varier considérablement selon qu'il s'agisse d'une pièce faisant partie d'une structure ou d'une pièce simplement exposée au milieu corrosif.

CHAPITRE IV

MONTAGE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

CHAPITRE IV

MONTAGE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

Ce chapitre décrit les différents montages et les procédures expérimentales utilisés dans les essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans le contexte industriel de deux épurateurs humides.

4.1 ESSAIS DE CORROSION EN LABORATOIRE

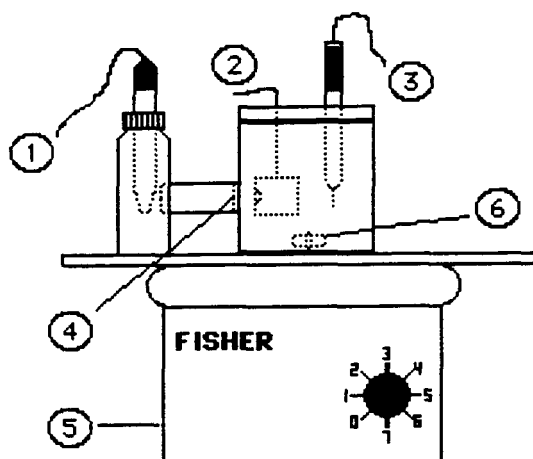
Trois montages ont été réalisés en laboratoire. Le premier est un montage potentiocinétique permettant de tracer les courbes de polarisation, le second permet de simuler l'immersion dans la liqueur et le troisième l'aspersion par un jet de gouttelettes.

4.1.1 Montage potentiocinétique

Le montage potentiocinétique utilisé pour tracer les courbes de polarisation est illustré à la figure 4.1. Il comprend principalement une cellule de corrosion (fig.4.1a), un potentiostat et un système permettant de faire l'acquisition et le traitement des données (fig. 4.1b).

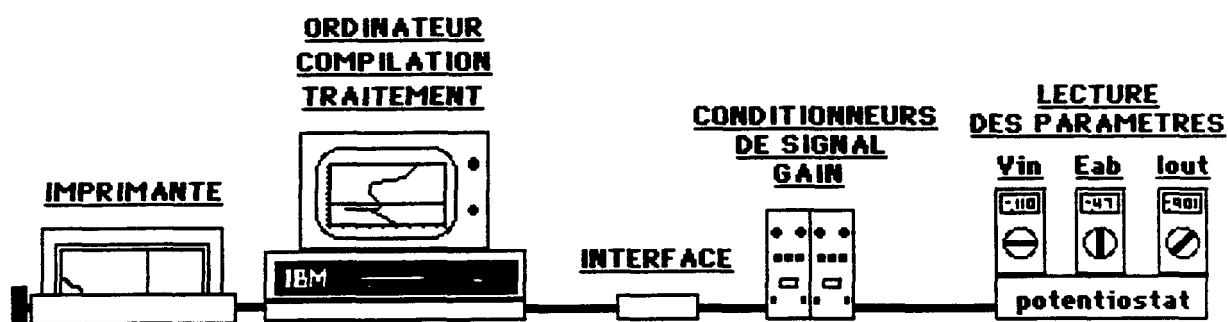
4.1.1.1 Cellule de corrosion

La cellule de corrosion est constituée de deux récipients en téflon séparés par une membrane poreuse, l'un contenant l'électrode de travail (métal à étudier) et l'électrode auxiliaire en platine et l'autre comprenant l'électrode de référence au calomel saturé. Cette dernière est placée dans un compartiment séparé pour éviter les risques de contamination. Lors des essais, l'électrolyte est



1. Electrode de référence
2. Electrode métallique
3. Electrode de platine
4. Membrane poreuse
5. Agitateur magnétique
6. Agitateur

(a)



(b)

Figure 4.1 - Montage potentiocinétique

a) Cellule de corrosion

b) Système d'acquisition et de traitement des données

constamment brassé avec un agitateur magnétique.

4.1.1.2 Potentiostat

Les mesures électrochimiques nécessaires pour tracer les courbes de polarisation sont généralement obtenues avec un potentiostat. Cet appareil est un amplificateur régulateur de courant continu. Il permet de régulariser le niveau de tension à une valeur prédéterminée en ajustant la valeur du courant. Etant donné qu'un tel appareil n'était pas disponible dans nos laboratoires, un montage possédant les mêmes caractéristiques a dû être conçu. Avec ce montage, la tension est appliquée à partir d'un micro-ordinateur IBM PC pouvant donner des tensions comprises entre -5V et +5V. Un des avantages d'utiliser un micro-ordinateur comme source de voltage est de permettre de réaliser également l'acquisition et le traitement des données.

Un circuit électronique a été fabriqué afin de remplacer le potentiostat. Ce circuit comprend principalement deux amplificateurs opérationnels et quatre transistors. Le premier amplificateur opérationnel compare la tension appliquée (V_{in}) à celle de l'électrode métallique. Lorsque la différence de potentiel n'est pas nulle, il ajuste la tension sur l'électrode métallique. Le second amplificateur contrôle la tension aux bornes de l'électrode de référence de façon à ce qu'aucun courant ne circule entre cette électrode et celle métallique. Le schéma détaillé du circuit électronique est présenté à l'annexe 2 à la page 99.

validation

Le montage a été validé en premier lieu en remplaçant la cellule de corrosion par un circuit électrique équivalent comprenant deux résistances de valeurs connues. La première résistance remplace le système formé par l'électrode métallique et l'électrode de référence aux bornes desquelles la tension est appliquée. La deuxième résistance remplace l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire en platine entre lesquelles circule un courant. La valeur de la résistance équivalente a été vérifiée en calculant la pente du graphique de

$E = f(i)$. En second lieu, pour vérifier la reproductibilité des résultats, la courbe de polarisation d'un échantillon d'acier inoxydable a été tracée à plusieurs reprises. La figure 4.2 montre deux courbes de polarisation obtenues avec ce même échantillon.

4.1.1.3 Système d'acquisition et traitement des données

Comme il a été mentionné précédemment, l'acquisition et le traitement des données s'effectuent avec un micro-ordinateur de marque "IBM PC". Un programme a été élaboré afin de contrôler le balayage de potentiel et de lire les valeurs de potentiel sur le circuit électronique (annexe 3). Les données sont par la suite transférées dans un fichier et les courbes de polarisation sont ensuite tracées avec le logiciel Lotus 123.

4.1.1.4 Préparation des échantillons

Dans un premier temps, les échantillons métalliques sont taillés de façon à présenter précisément 1 cm^2 de surface. Par la suite, ils sont enrobés dans une résine, polis mécaniquement au papier émeri 600 et ensuite lavés avec de l'alcool et de l'eau distillée.

4.1.1.5 Détermination du potentiel à l'abandon

Les mesures du potentiel à l'abandon sont effectuées par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS). L'échantillon est plongé dans la cellule de corrosion contenant l'électrolyte (liqueur des épurateurs saturée à l'oxygène atmosphérique) et le potentiel à l'immersion est noté (E_{imm}). Après une période d'environ 1000 secondes d'immersion dans la liqueur, le potentiel à l'abandon de l'échantillon est noté (E_f). Par la suite, un potentiel cathodique de -1.0 V/ECS est imposé pendant une période de l'ordre de 3 minutes. Cette polarisation a pour but de réduire les produits de corrosion qui peuvent se former à la surface de l'échantillon lors de la préparation ou de l'immersion. L'échantillon est laissé sans polarisation pendant environ deux minutes pour permettre au potentiel de

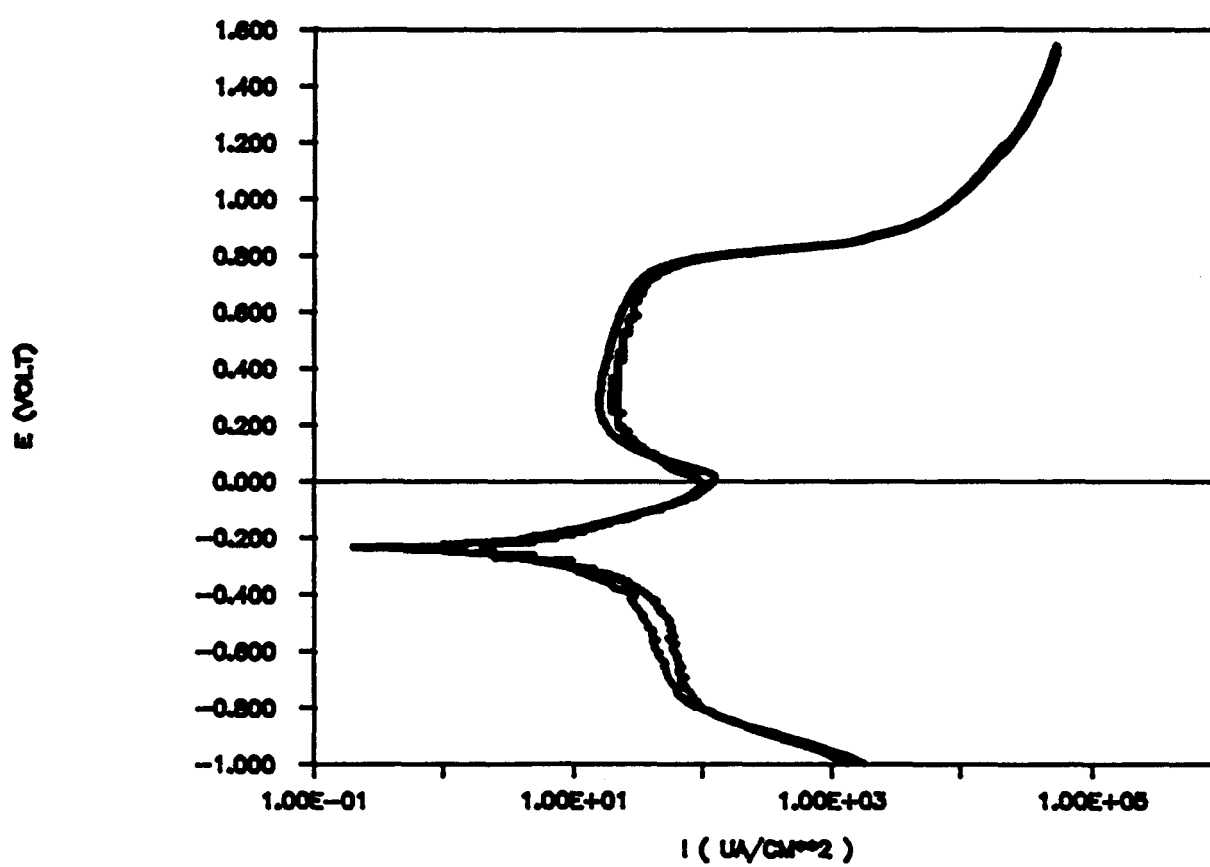


Figure 4.2 - Courbes de polarisation obtenues avec le même échantillon d'acier inoxydable

se stabiliser à nouveau [21].

4.1.1.6 Tracé des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont tracées en utilisant la méthode potentiocinétique. Cette méthode consiste à appliquer un potentiel variable à une électrode de travail (métallique) par rapport à une électrode de référence et à mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode métallique et une troisième électrode appelée électrode auxiliaire (platine). La courbe de polarisation est tracée à partir d'un potentiel cathodique de -1.0 V/ECS jusqu'à un potentiel anodique de +1.5 V/ECS avec une vitesse de 2 mV/sec. Les valeurs sont directement enregistrées par l'ordinateur. A l'aide du logiciel "Lotus 123", la courbe de polarisation de $E f(\log i)$ est tracée directement soit pour le balayage complet de -1.0 V à +1.5 V ou encore pour une zone de polarisation particulière.

4.1.2 Montage d'immersion

Les essais d'immersion sont effectués en fixant un échantillon sur un support en téflon dans un bécher contenant 500 ml de liqueur à la température ambiante de $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (fig. 4.3). La liqueur est constamment brassée avec un agitateur magnétique. Les échantillons utilisés sont rectangulaires et présentent une surface totale (deux faces + les côtés) variant entre 29.2 cm² et 35.9 cm². Dans ces conditions, le rapport entre le volume de la solution et la surface de l'échantillon varie entre 14 et 17 ml/cm², ce qui correspond sensiblement à la valeur de 20 ml/cm² que définit la norme ASTM (G31).

4.1.3 Montage d'aspersion

La figure 4.4 présente un des trois montages utilisé pour les essais d'aspersion. Ce montage comprend un cylindre en plexiglass de 25 cm de diamètre à l'intérieur duquel une vingtaine d'échantillons sont aspergés par un jet de liqueur. La liqueur des épureurs utilisée pour les essais en laboratoire

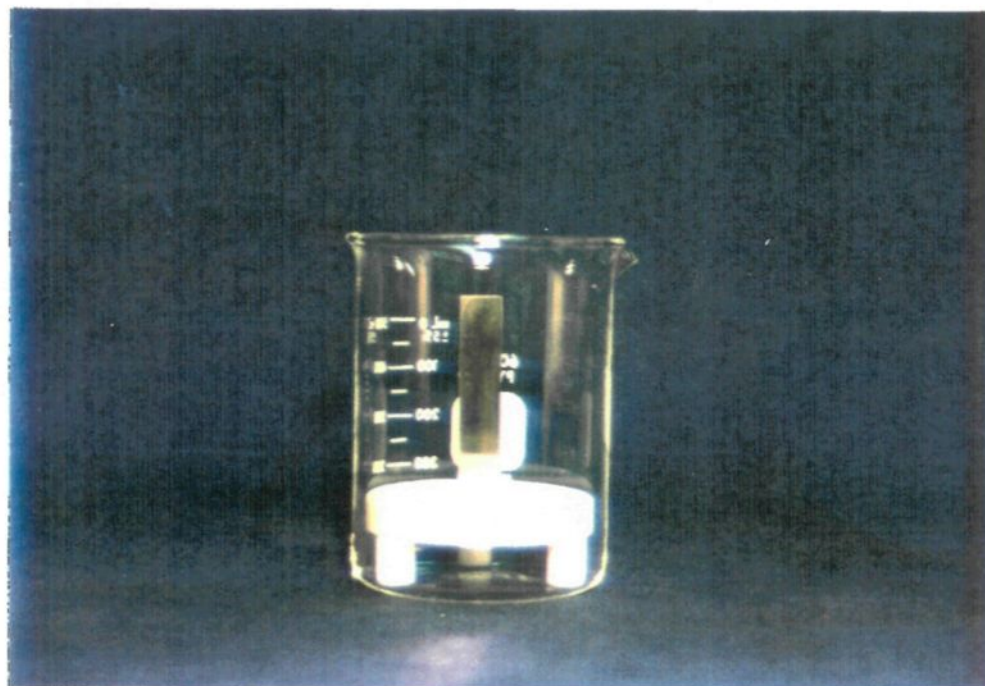


Figure 4.3 - Montage utilisé pour les essais d'immersion.

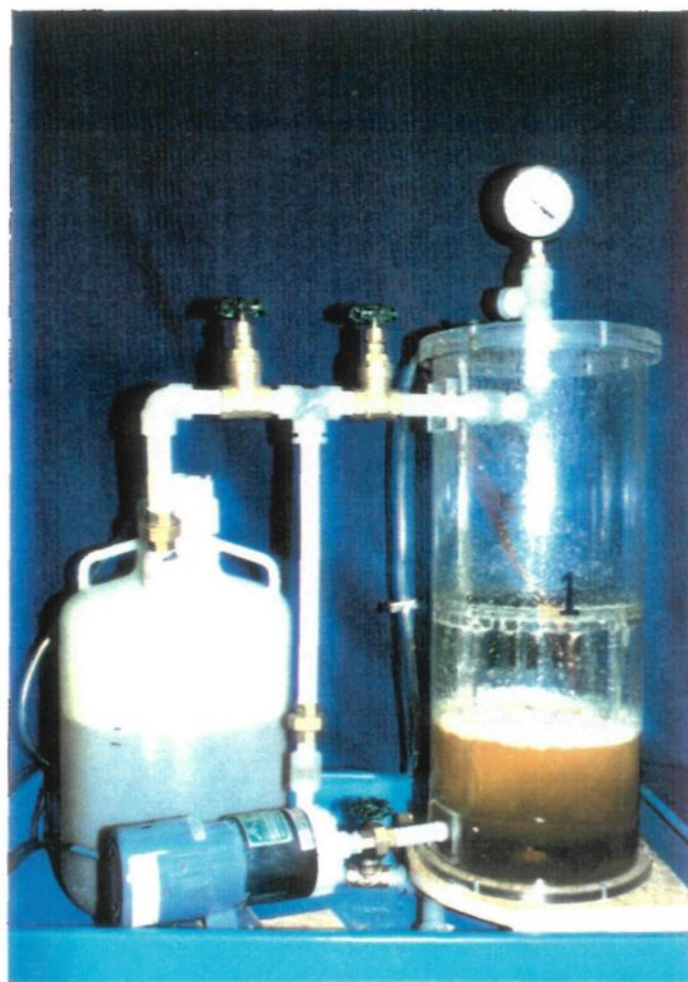


Figure 4.4 - Montage simulant l'aspersion par un jet de liqueur.

est une liqueur décantée contenant très peu de matières en suspension. La liqueur à la base du réservoir est recirculée à l'aide d'une pompe qui alimente un gicleur de façon continue. Le débit et la pression du gicleur sont contrôlés en dérivant la liqueur vers un second réservoir d'une capacité de 40 litres. Un débit d'arrosage de 11,8 l/min pour une pression de 0,04 MPa (6 lb/po²) a été choisi pour ces essais. A ce débit et à cette pression, l'arrosage par unité de surface est représentatif de la condition réelle existant sous les gicleurs de l'épurateur humide (pH=5,4) qui opère avec une pression nominale de 0,05 MPa.

Deux atmosphères gazeuses ont été utilisées pour réaliser les essais avec ce dernier montage: l'air et l'azote. L'azote est introduit par barbotage au moyen d'un élément diffuseur en alumine poreuse. Ces essais sont réalisés à $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ soit sensiblement la même température que celle de la liqueur recirculée à l'intérieur de l'épurateur industriel.

4.2 ESSAIS DE CORROSION EN USINE

Les essais de corrosion en usine utilisent des boîtiers cylindriques en acrylique contenant les échantillons des différents métaux. La figure 4.5 présente un boîtier ayant servi aux essais en usine. Les échantillons sont montés sur un support grillagé en nylon de façon à ce que chacun puisse être exposé de la même manière au milieu extérieur. Après l'installation à un endroit déterminé, le couvercle du boîtier est retiré et, en cours de fonctionnement de l'épurateur, le milieu gazeux contenant la liqueur peut circuler librement à travers les échantillons.

Les boîtiers ont été installés à l'intérieur de deux épurateurs humides, l'un opérant avec une liqueur de pH=5,4 \pm 0,3 et l'autre avec une liqueur de pH= 2,2 \pm 0,2. Dans le premier cas (pH=5,4), les boîtiers ont été déposés à trois endroits représentatifs des divers milieux corrosifs. Ces emplacements sont schématisés à la figure 1.1. L'emplacement "1 " est situé au-dessus du lit de balles (sous les jets de liqueur). Cette condition correspond à un arrosage en continu ou de façon intermittente. L'emplacement " 2 " se trouve au-dessus des gicleurs où les

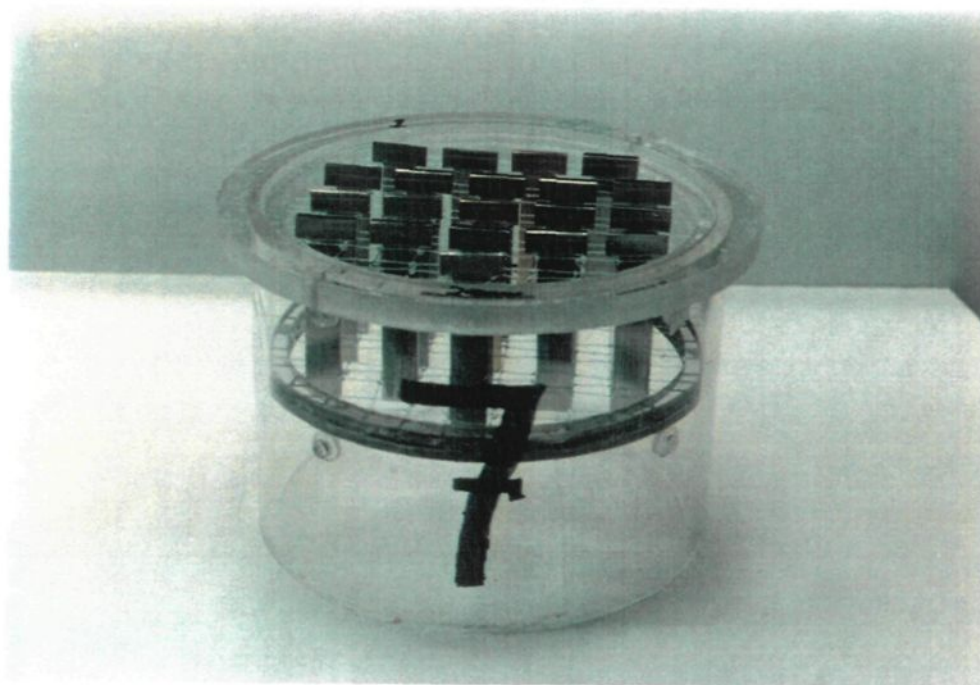


Figure 4.5 - Boîtier servant aux essais de corrosion en usine.

échantillons sont exposés à un brouillard de gouttelettes réentraînées par les gaz. Ce milieu contient des gouttelettes qui sont beaucoup plus fines que celles retrouvées sous les jets. L'emplacement " 3 " est situé dans la cheminée au-dessus de l'éliminateur de gouttelettes. Ce milieu , qui ne contient pratiquement pas de gouttelettes en suspension, équivaut au contexte des gaz humides saturés en vapeur d'eau.

A l'intérieur du deuxième épurateur humide (pH=2,2), les boîtiers ont été déposés à un seul endroit soit entre les deux lits de balles. Cet endroit correspond à l'emplacement " 2 " de l'autre épurateur.

4.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons utilisés pour les essais en laboratoire et en usine sont taillés de façon à ce qu'ils aient tous la même forme rectangulaire (fig. 4.5). Après avoir été découpés à la scie, les échantillons sont machinés de façon à ce qu'ils aient une largeur de 15 mm et une longueur de 70 mm dans la partie rectangulaire pour une surface totale de 30 cm². La partie plus large de l'extrémité permet de fixer les échantillons sur les différents montages de corrosion. Bien que des échantillons circulaires permettent d'éviter les effets de coins, le fait d'avoir utilisé des échantillons de même forme pour tous les essais permet d'effectuer une étude comparative tout aussi valable.

La préparation des échantillons avant les essais comporte généralement deux étapes, l'une mécanique consistant en un polissage sur papier émeri et la seconde de nature chimique, consistant en un nettoyage dans différentes solutions et réactifs.

4.3.1 Polissage mécanique

Le polissage mécanique se fait avec des papiers émeris de grade 600, 240 et 120. La norme industrielle spécifiée pour le fini de surface correspond à un fini sur papier émeri 120 (ASTM G31).

4.3.2 Préparation chimique des échantillons

Après le polissage, la préparation chimique des échantillons varie en fonction des métaux utilisés. Les procédures suivies sont celles suggérées par les normes ASTM régissant le nettoyage des surfaces. Ces dernières sont décrites à l'annexe 4 à la page 105.

4.4 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES METAUX

Chacun des métaux et alliages sélectionnés pour les différents essais a été analysé pour en déterminer précisément la composition chimique. La détermination du pourcentage de carbone a été réalisée avec un appareil LECO tandis que celle des autres éléments métalliques a été faite avec un appareil à absorption atomique "PERKINS HEMER 603 ". Les compositions chimiques obtenues à partir de ces analyses sont présentées à l'annexe 1 à la page 97.

CHAPITRE V

PRESENTATION DES RESULTATS

CHAPITRE V

PRESENTATION DES RESULTATS

Cette section présente les résultats obtenus à partir des essais de corrosion effectués en laboratoire (essais potentiocinétiques, immersion, aspersion) et des essais réalisés à l'intérieur de deux épurateurs industriels, l'un opérant avec une liqueur de $\text{pH} = 5,4 \pm 0,3$ et l'autre avec une liqueur de $\text{pH} = 2,2 \pm 0,2$. Dans l'ensemble, soixante-douze (72) essais ont été réalisés avec 720 échantillons de différents métaux et alliages. Le tableau 5.1 donne le nombre d'essais réalisés pour chaque type d'essai avec le total des échantillons testés. Pour chaque essai, un minimum de deux à quatre échantillons ont été exposés aux mêmes conditions.

Les résultats sont présentés en divisant les métaux et alliages en trois classes : la première comprend les aciers doux et les aciers faiblement alliés, la seconde englobe le cuivre, le nickel et trois alliages de ces métaux; la troisième classe comprend les aciers inoxydables.

5.1 CORROSION DES ACIERS DOUX

Les premiers essais de corrosion ont été effectués avec quatre aciers, deux aciers doux (A-36 et A-242) et deux aciers faiblement alliés contenant une faible teneur en nickel, en chrome et en cuivre. Ces derniers peuvent être classés dans la famille des aciers à haute résistance mécanique (HSLA). Ces aciers présentent l'avantage d'offrir, en milieu atmosphérique, une résistance à la corrosion de quatre à six fois supérieure à celle de l'acier doux placé dans les mêmes conditions [14]. Tous ces aciers se présentent sous forme de tôles laminées à chaud.

TABLEAU 5.1

Essais de corrosion complétés
en laboratoire et en milieu industriel

Type d'essais	Nombre d'essais	Nombre d'échantillons
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Laboratoire</u> : 		
Immersion	8	169
Aspersion	13	252
Potentiocinétique	38	38
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Usine</u> : 		
Epurateur (liqueur pH=5,4)	11	222
Epurateur (liqueur pH=2,2)	2	39
<u>TOTAL</u>	72	720

5.1.1 Taux de corrosion mesurés en laboratoire

Les taux de corrosion des aciers mesurés en laboratoire sont présentés dans l'ordre suivant : premièrement, ceux calculés à partir des données des essais potentiocinétiques et deuxièmement, ceux calculés à partir des essais d'immersion et d'aspersion.

5.1.1.1 Essais potentiocinétiques

Les courbes de polarisation des quatre nuances d'acier doux sont présentées à la figure 5.1a dans la liqueur de pH =5,4 et à la figure 5.1b dans celle de pH=2,2. Chaque courbe représentée sur les deux figures a été obtenue avec un échantillon d'acier (1 cm²), la nuance utilisée étant définie dans la légende. On constate que, pour une même liqueur, le tracé général des courbes de polarisation est similaire pour les quatre échantillons.

Dans la liqueur de pH=5,4 (fig. 5.1a), on remarque que les quatre aciers doux ont presque tous la même aptitude à se passiver puisqu'ils ont des courants critiques de passivation très voisins (de l'ordre de $10^{-4} \mu\text{a}$). Toutefois, la nuance hazelet présentant un courant de passivation relativement plus faible ($10^{-3} \mu\text{a}$) semble légèrement avantagée sur le plan de la résistance à la corrosion par rapport aux autres aciers, ce qui indique que l'attaque de ce métal dans le domaine passif est plus faible.

Dans la liqueur de pH=2,2 (fig. 5.1b), les courbes de polarisation des quatre aciers sont identiques à l'exception de l'acier doux qui présente un tracé légèrement différent dans la partie cathodique. Ces courbes de polarisation ne présentent dans ce milieu acide aucune zone de passivation.

A partir de ces courbes, on peut calculer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évaluation des taux de corrosion. Le tableau 5.2 donne les paramètres électrochimiques déduits de chacune des ces courbes avec les taux de corrosion calculés. Les potentiels électrochimiques à l'immersion et à

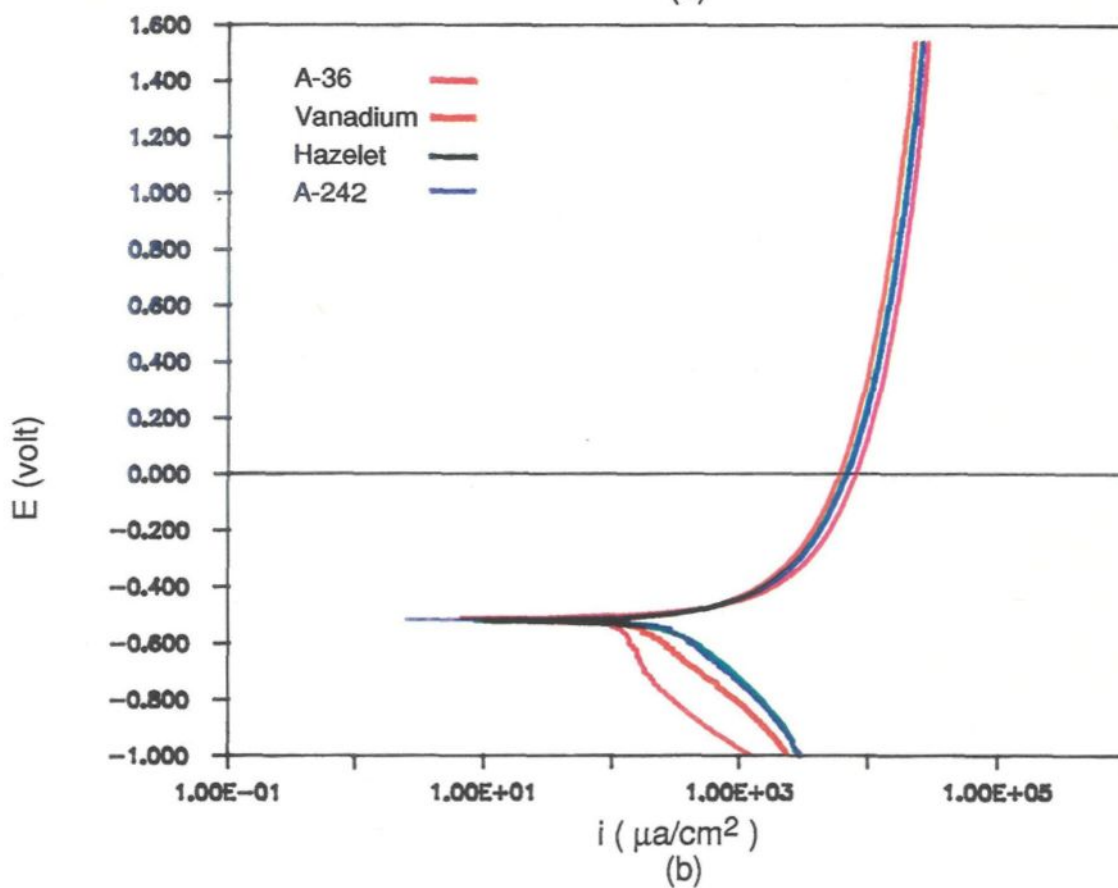
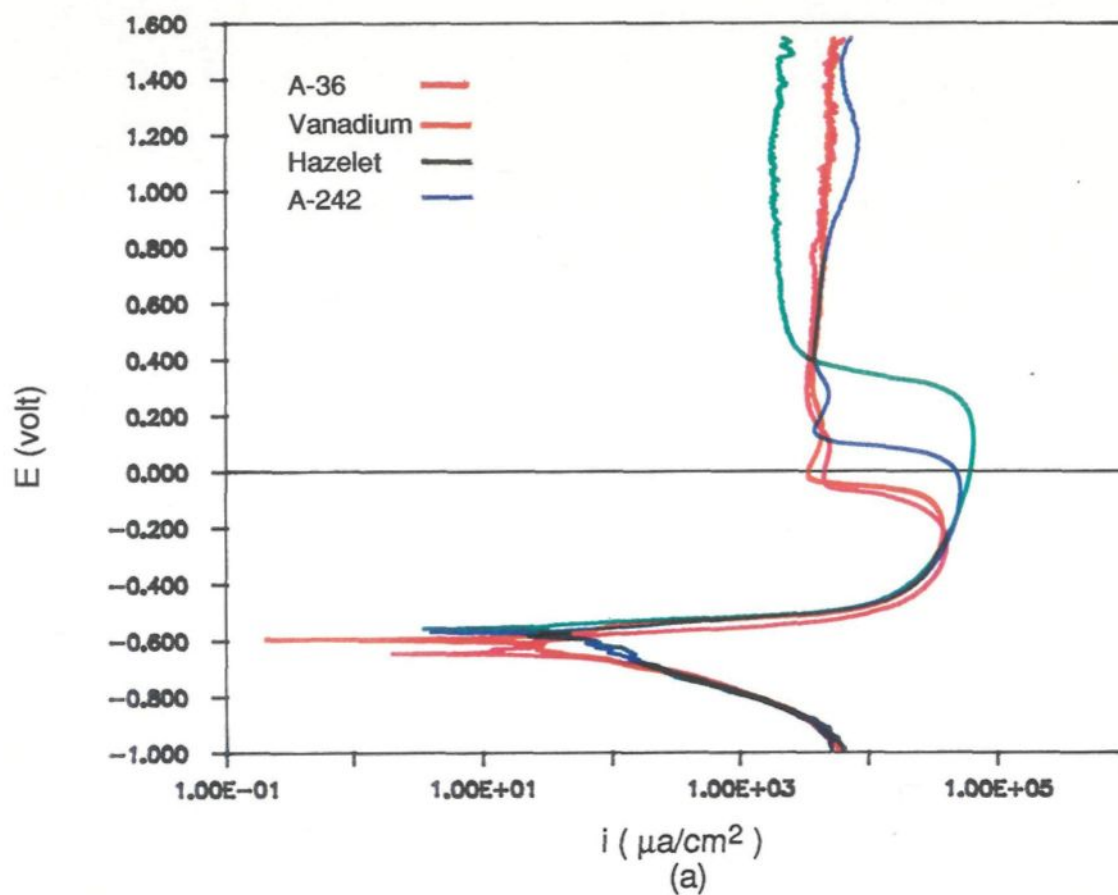


Figure 5.1 - Courbes de polarisation des quatre nuances d'acier
 a) Liqueur de pH=5,4
 b) Liqueur de pH=2,2

TABLEAU 5.2

Paramètres électrochimiques
des quatre nuances d'acier doux

Liquueur	Echantillon	E _{imm} (mV)	E _f (mV)	E(i=0) (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	R _p (K-ohm)	i _{corr} ($\mu\text{a}/\text{cm}^2$)	Taux de corrosion (MPa)
pH = 5,4	A-36	-645	-612	-644	63	-204	0,446	49,9	21,4
	Vanadium	-642	-614	-597	48	-133	0,734	20,9	9,5
	Hazelet	-635	-604	-558	18	-188	0,306	23,3	10,6
	A-242	-642	-611	-575	37	-148	0,285	45,1	20,6
	<u>Moyenne</u> = 16(35%)								
pH = 2,2	A-36	-547	-525	-510	47	-750	0,141	136,7	62,3
	Vanadium	-575	-526	-518	74	-329	0,098	268,8	122,5
	Hazelet	-541	-528	-517	141	-347	0,102	425,8	194,2
	A-242	-538	-523	-515	108	-359	0,087	416,3	189,8
	<u>Moyenne</u> = 142(38%)								

E_{imm} = Potentiel à l'immersion

E_f = Potentiel final à l'abandon (après 1000 secondes d'immersion)

β_a = Pente anodique

β_c = Pente cathodique

R_p = Résistance à la polarisation

i_{corr} = Courant de corrosion

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation γ calculé selon la relation définie à la page 46.

l'abandon, soit après 1000 secondes d'immersion, sont également présentés dans ce tableau.

L'exemple de l'acier hazelet dans la liqueur de pH=2,2 sert ici à illustrer la méthode de calcul du courant de corrosion. La figure 5.2 reproduit la courbe de polarisation de l'acier hazelet pour une échelle représentant une zone de polarisation d'environ ± 250 mV de chaque côté du potentiel de corrosion. En raison de la pente cathodique qui est très élevée, la loi de Tafel ne peut être appliquée de façon convenable, par conséquent, la pente cathodique (β_c) et anodique (β_a) doivent être déterminées directement sur le graphique afin de pouvoir calculer le courant de corrosion à partir de l'équation de Stern et Geary.

L'anoblissement d'un métal, c'est-à-dire le décalage du potentiel à l'immersion vers des valeurs plus positives (potentiel à l'abandon) peut être considéré comme un paramètre permettant de classer les métaux [21]. Lorsque le décalage de potentiel varie d'environ ± 15 mV d'un métal à l'autre, les métaux peuvent être considérés comme étant du même ordre de noblesse. Pour les quatre aciers étudiés, la différence entre le potentiel à l'abandon (E_f) et le potentiel à l'immersion (E_{imm}) ne permet pas de classer les nuances d'acier puisque les décalages calculés sont très voisins d'un acier à l'autre.

D'après les données du tableau 5.2, les taux de corrosion des quatre aciers varient entre 10 et 20 MPA avec la liqueur de pH=5,4 et entre 50 et 200 MPA avec celle de pH=2,2. Si on considère de façon globale les résultats obtenus avec les quatre aciers, on obtient une valeur moyenne du taux de corrosion de 16 MPA (pH=5,4) et de 142 MPA (pH=2,2) soit une valeur 9 fois plus élevée avec la liqueur de pH=2,2. Dans les deux liqueurs, l'erreur relative calculée à partir de l'écart type reste sensiblement la même valant respectivement 35 et 38%.

5.1.1.2 Essais d'immersion

Le tableau 5.3 présente les résultats des taux de corrosion obtenus à

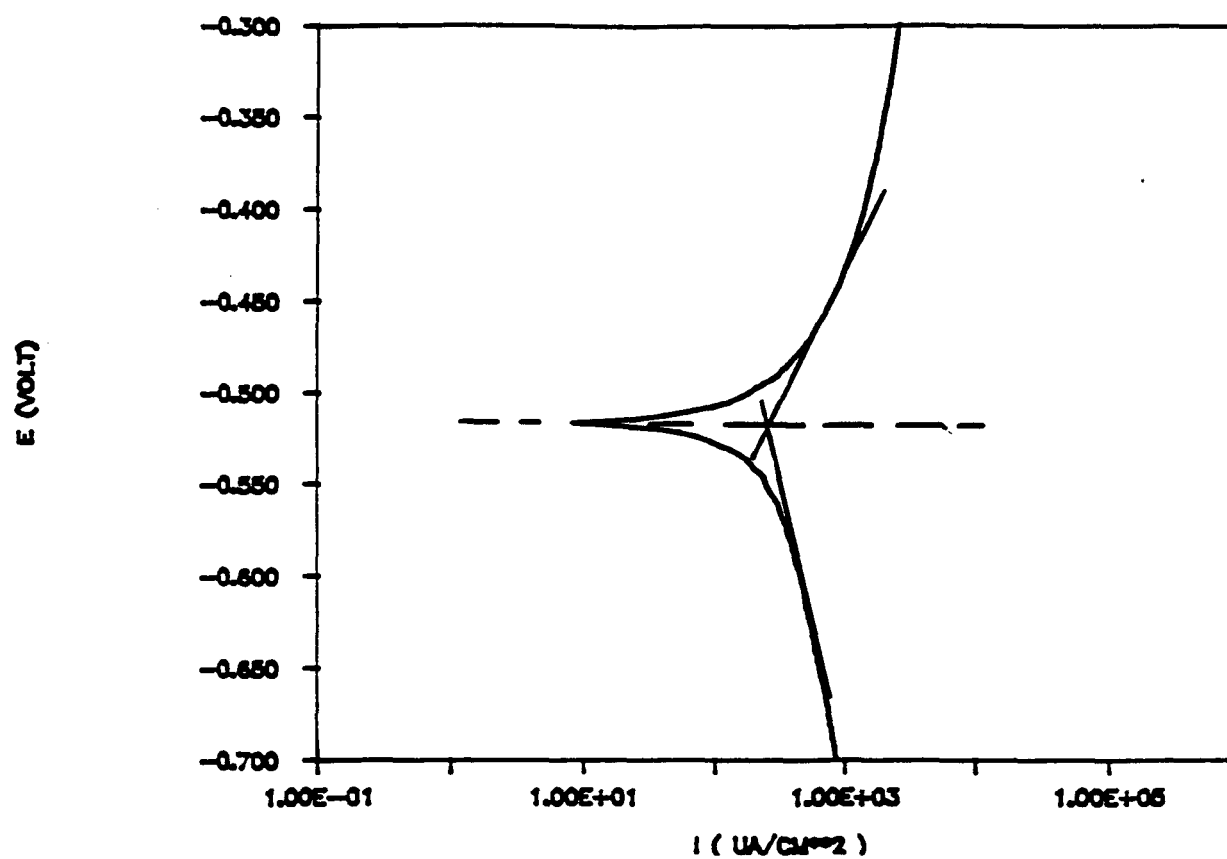


Figure 5.2 - Courbe de polarisation de l'acier hazelet (Liqueur de pH=2,2)

TABLEAU 5.3

Taux de corrosion (MPA) des aciers doux
obtenus à partir des essais d'immersion

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)	
	Liquueur pH=5,4	Liquueur pH=2,2
A-36	4,5	23
Vanadium	4,7	n.d.
Hazelet	5,7	n.d.
A-242	4,0	n.d.
Moyenne	4,7 (12%)	23

* Durée des essais = 311 heures

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation γ calculé selon la relation présentée à la page 46.

partir des essais d'immersion effectués en laboratoire avec les liqueurs de pH=5,4 et pH=2,2. Dans ces essais, un échantillon a été testé pour chaque nuance d'acier pendant une période de 13 jours (311 heures).

Pour les quatre nuances d'acier, les taux de corrosion obtenus avec les essais d'immersion dans la liqueur de pH=5,4 sont très voisins, la perte d'épaisseur annuelle mesurée valant en moyenne 5 MPA avec une variation de 12%. Etant donné la faible variation obtenue avec les quatre nuances d'acier immergées dans la liqueur 5,4, seul l'acier A-36 a été soumis aux essais d'immersion dans la liqueur de pH=2,2 . Dans cette liqueur, la perte d'épaisseur annuelle mesurée est de 23 MPA, soit une valeur 5 fois supérieure à celle obtenue avec la liqueur de pH= 5,4.

5.1.1.3 Essais d'aspersion

Le tableau 5.4 présente les résultats des essais d'aspersion avec les deux liqueurs en présence d'air et en présence d'azote. Avec la liqueur de pH=5,4 les essais ont été réalisés avec les quatre nuances d'acier tandis que les essais avec la liqueur de pH=2,2 ont été effectués avec seulement l'acier A-36. Chaque donnée de ce tableau correspond à la moyenne d'au moins deux échantillons du même acier. La valeur entre parenthèses représente le % de variation entre les mesures. La durée des essais d'aspersion est de 13 jours (311 heures).

Comme dans les essais d'immersion, les taux de corrosion mesurés pour les quatre aciers présentent des valeurs assez voisines les unes des autres. Toutefois, les pertes d'épaisseur mesurées sont nettement plus élevées que celles obtenues avec les essais d'immersion. A titre d'exemple, la perte d'épaisseur de l'acier A-36 mesurée dans l'essai d'aspersion avec la liqueur de pH=5,4 sous atmosphère d'azote est sept fois plus élevée que celle mesurée avec l'essai d'immersion dans les mêmes conditions.

TABLEAU 5.4

Taux de corrosion (MPA) des aciers doux
obtenus à partir des essais d'aspersion

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)			
	Liquueur pH=5,4		Liquueur pH=2,2	
	air	N ₂	air	N ₂
A-36	64 (12%)	33 (1%)	607 (1%)	521 (1%)
Vanadium	76 (5%)	31 (8%)	308 (21%)	n.d.
Hazelet	98 (3%)	38 (18%)	226 (7%)	n.d.
A-242	112 (21%)	38 (14%)	503 (5%)	n.d.
Moyenne	88 (21%)	35 (9%)	411 (37%)	521 (1%)

* Durée des essais = 311 heures

* Pour les aciers, 1MPA = 20 mg/cm².an

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation défini par l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{\sigma_n}{\varepsilon (\text{moyen})} \times 100$$

où σ_n représente l'écart type et $\varepsilon (\text{moyen})$ le taux de corrosion moyen mesuré sur N échantillons.

De plus, on remarque que les taux de corrosion varient selon l'atmosphère gazeuse maintenue dans le montage. Avec la liqueur de pH=5,4, la corrosion en présence d'air est de 2 à 3 fois plus élevée selon la nuance d'acier, que celle observée sous atmosphère d'azote. Avec la liqueur de pH=2,2 où seule la nuance A-36 a été utilisée, la corrosion est légèrement plus élevée en présence d'air qu'en présence d'azote. Ces résultats mettent en évidence l'effet du pH. En effet, on constate que la corrosion de l'acier A-36 sous un jet de liqueur de pH=2,2 en présence d'air est en moyenne 10 fois plus élevée qu'avec la liqueur de pH=5,4 dans les mêmes conditions d'aspersion.

5.1.2 Taux de corrosion mesurés en usine

Le tableau 5.5 présente les résultats des essais de corrosion réalisés en usine. Les chiffres 1, 2 et 3 dans le tableau représente les trois emplacements où les échantillons ont été déposés à l'intérieur de l'épurateur (pH=5,4). Dans le cas de l'épurateur avec une liqueur de pH=2,2 les échantillons ont été placés seulement au-dessus des gicleurs (emplacement 2). Chaque donnée représente une moyenne d'au moins deux échantillons. Les temps d'exposition des échantillons à chaque emplacement sont donnés entre parenthèses.

Les essais de corrosion en usine ont tout d'abord été réalisés dans l'épurateur opérant avec la liqueur de pH=5,4, avec les quatre aciers déposés à l'emplacement 2 au-dessus des gicleurs. Etant donné que les taux de corrosion des quatre aciers à cet emplacement présentaient le même ordre de grandeur, il apparaissait laborieux et inutile d'effectuer les essais avec les quatre aciers et pour cette raison, seul l'acier A-36 a été utilisé pour les essais ultérieurs.

Comme les résultats des essais en laboratoire, les résultats du tableau 5.5 mettent en évidence l'effet du pH de la liqueur et de l'emplacement sur les taux de corrosion mesurés à l'intérieur de l'épurateur.

TABLEAU 5.5

Taux de corrosion (MPA) des aciers doux mesurés en usine

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)			
	Liquueur pH=5,4			Liquueur pH=2,2
	(1) Sous les gicleurs (900 hres)	(2) Au-dessus des gicleurs (500 hres)	(3) Dans la cheminée (720 hres)	(1) Au-dessus des gicleurs (590 hres)
A-36	118 (31%)	27 (34%)	52 (64%)	226 (10%)
Vanadium	n.d.	54 (3%)	n.d.	n.d.
Hazelet	n.d.	47 (2%)	n.d.	n.d.
A-242	n.d.	43 (24%)	n.d.	n.d.
Moyenne	118 (31%)	43 (24%)	n.d.	226 (10%)

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation γ calculé selon la relation présentée à la page 46.

5.2 CORROSION DES ALLIAGES DE CUIVRE ET DE NICKEL

Cette section regroupe les résultats des mesures effectuées sur deux métaux de pureté commerciale, le cuivre et le nickel 200, ainsi que sur trois alliages : le cupronickel 30-70, le monel 400 et l'hastelloy C-276. Tous ces métaux présentent en général une excellente résistance à la corrosion, le plus performant étant l'hastelloy C-276. Tous ces alliages ont été achetés sous forme de tôles laminées à chaud.

5.2.1 Taux de corrosion mesurés en laboratoire

Comme pour les aciers, les taux de corrosion mesurés en laboratoire avec la seconde classe de métaux sont présentés en commençant par les mesures électrochimiques.

5.2.1.1 Essais potentiocinétiques

Les courbes de polarisation obtenues avec les cinq métaux et alliages de cette catégorie sont présentées aux figures 5.3 à 5.5. Chaque figure présente deux courbes correspondant aux courbes de polarisation du même alliage obtenues dans les deux liqueurs de pH=5,4 et 2,2. Pour chaque matériau, l'allure générale des deux courbes de polarisation reste sensiblement la même. La grande différence que l'on peut noter est le potentiel de corrosion (E_{corr}) qui est plus négatif dans la liqueur de pH=5,4 que dans la liqueur de pH=2,2.

Selon leur aptitude à la passivation qui est un autre critère représentatif de la résistance à la corrosion d'un métal, les métaux dans la liqueur de pH=5,4 peuvent être classés comme suit par ordre décroissant de résistance à la corrosion : cupronickel, hastelloy, nickel, monel et cuivre. Avec la liqueur de pH=2,2 le classement reste le même à l'exception du cupronickel qui se retrouve en dernière position, au même niveau de passivation que le cuivre.

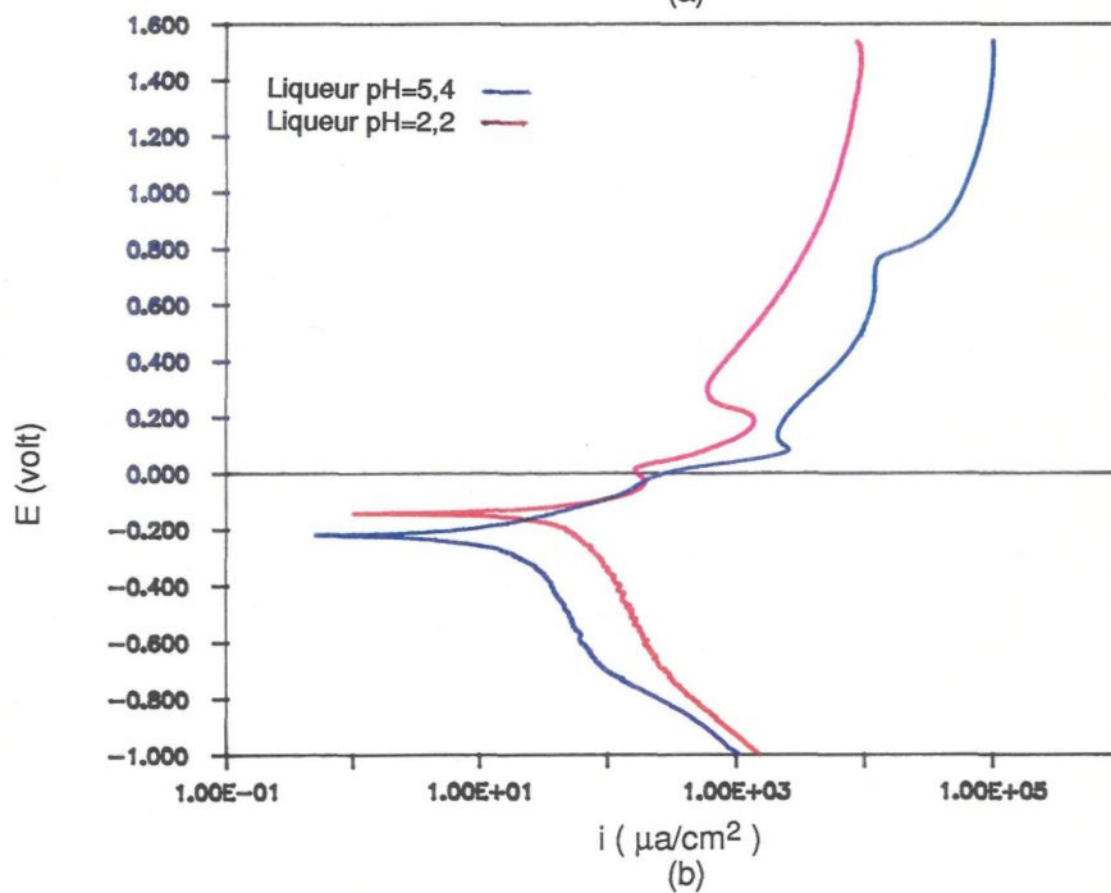
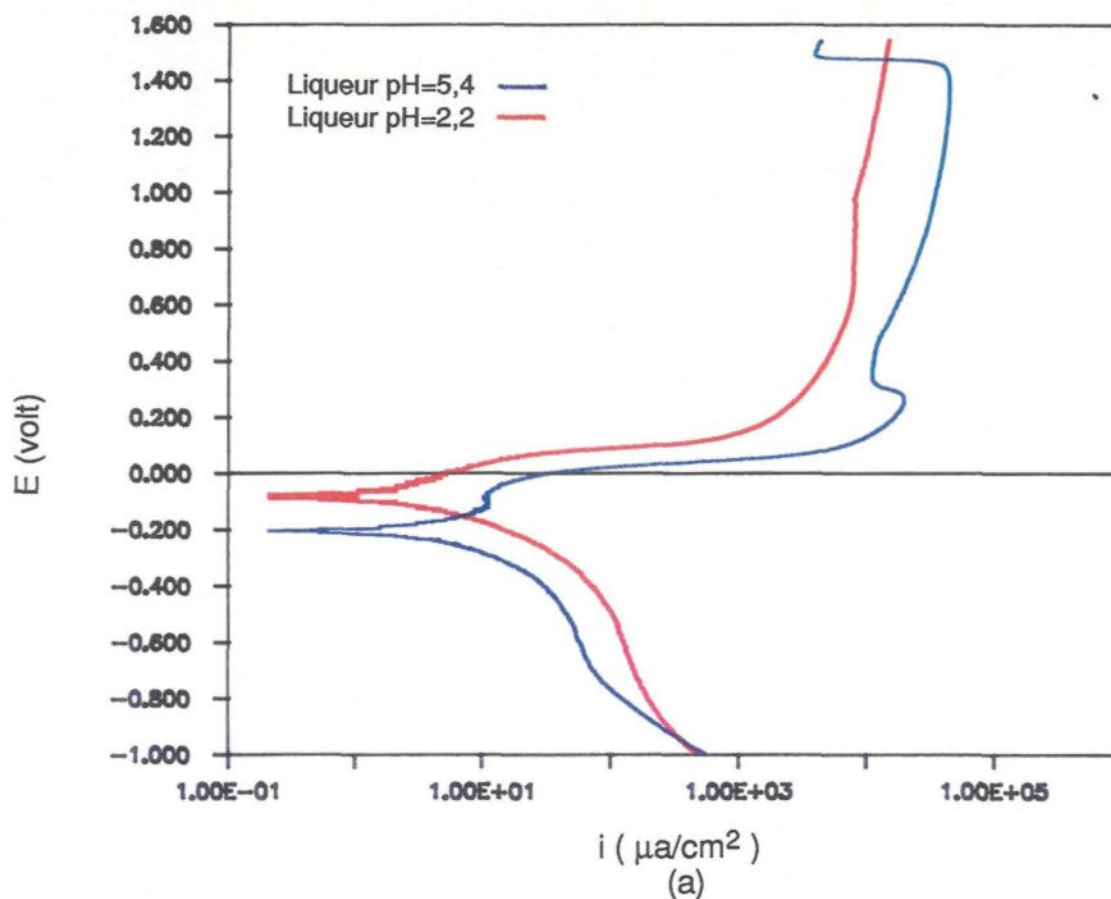


Figure 5.3 - Courbes de polarisation obtenues dans les deux liqueurs
a) Monel
b) Nickel

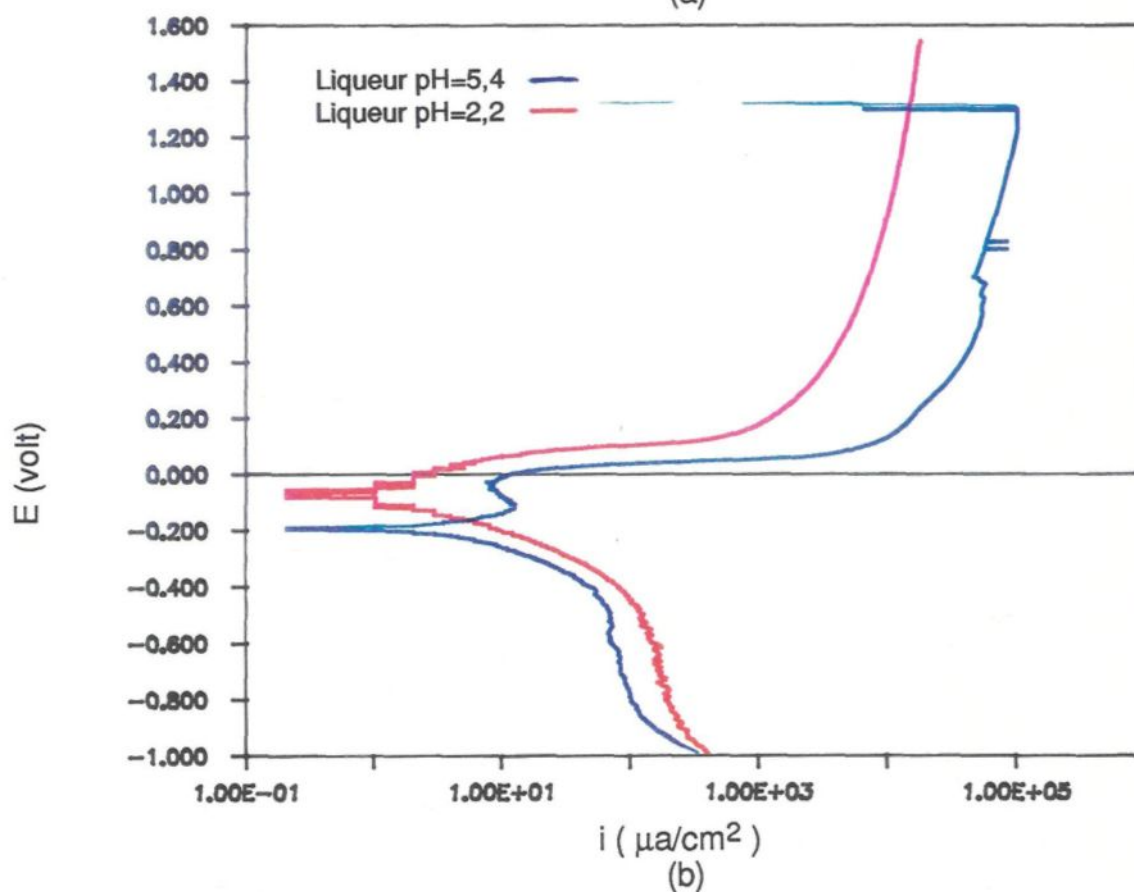
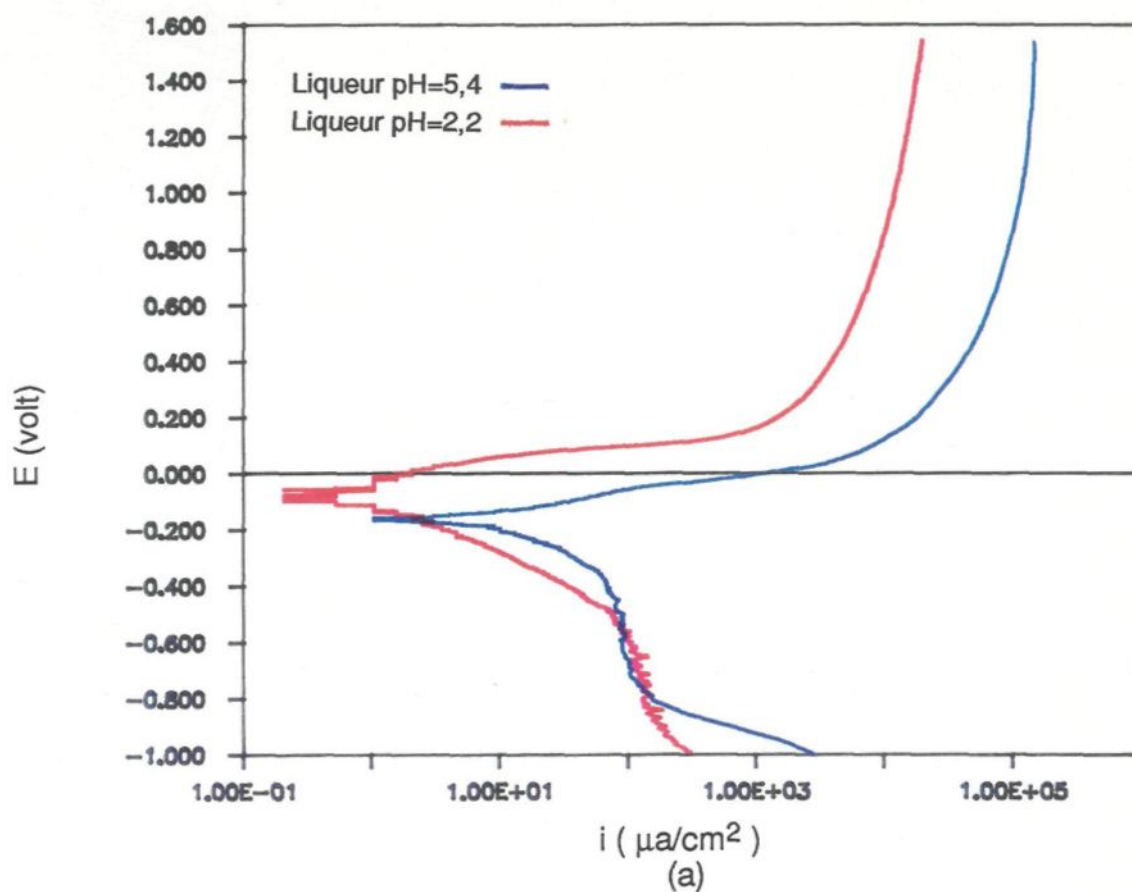


Figure 5.4 - Courbes de polarisation obtenues dans les deux liqueurs
 a) Cuivre
 b) Cupronickel

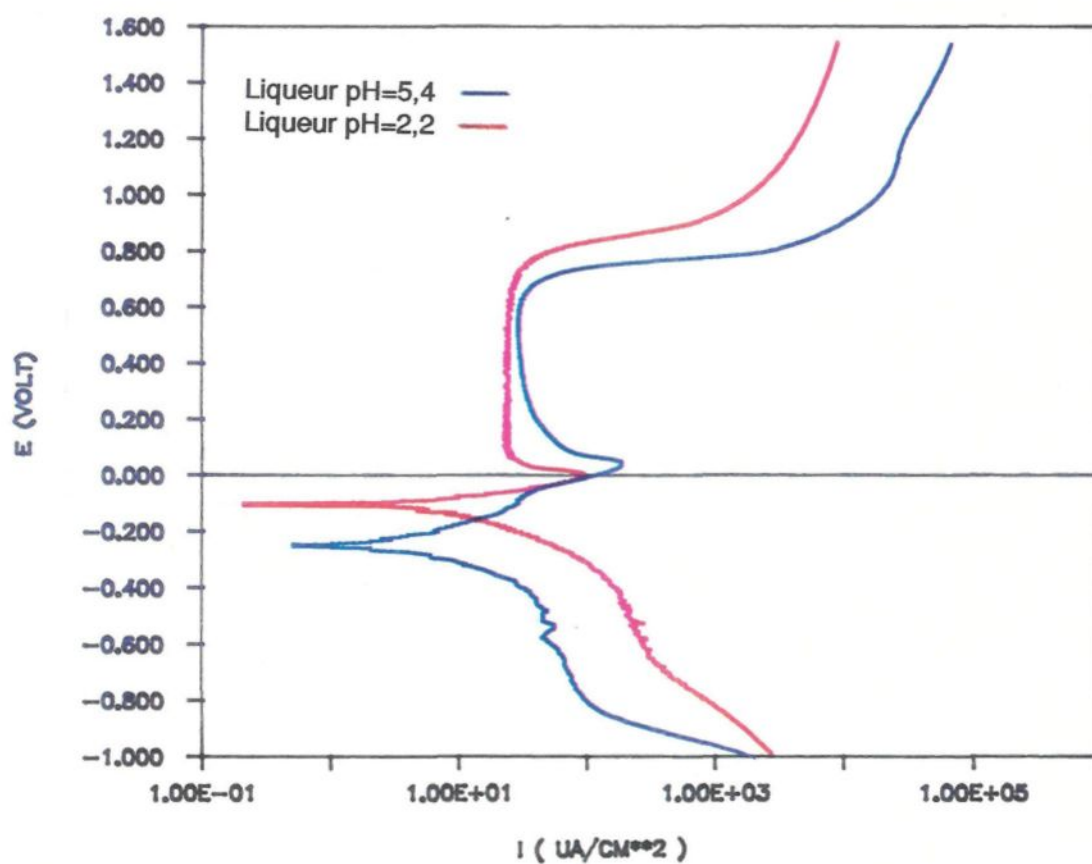


Figure 5.5- Courbes de polarisation de l'hastelloy dans les deux liqueurs.

Le tableau 5.6 présente les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation ainsi que les taux de corrosion calculés pour les cinq métaux. Les courants de corrosion sont calculés à partir de la loi de Tafel (section 3.2.1.1) et à partir de l'équation de Stern et Geary (section 3.2.1.2) . Comme il a été mentionné précédemment , pour utiliser ces deux méthodes , il est nécessaire de déterminer les pentes de Tafel (β_a et β_c). Un exemple illustrant la méthode utilisée pour déterminer ces pentes est détaillé à l'annexe 5 à la page 108. Les pentes de Tafel ont été déterminées de la même façon pour tous les métaux à l'exception du cuivre et du cupronickel avec la liqueur de pH=2,2. La partie linéaire des courbes de polarisation dans la partie anodique et cathodique est parfois difficile à délimiter parce que celles-ci contiennent des fluctuations. Pour cette raison, les pentes de Tafel de la courbe de polarisation du cuivre et du cupronickel n'ont pu être déterminées.

Les courants de corrosion évalués avec l'équation de Stern et Geary sont plus élevés que ceux mesurés avec la méthode de Tafel à l'exception de l'échantillon de cuivre. Cette variation est de l'ordre de 16 à 19% pour les échantillons de nickel, monel et cupronickel et 42% pour l'hastelloy. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les droites de Tafel (parties linéaires) ne sont pas clairement définies avec le tracé des courbes de polarisation. Par conséquent, une erreur dans l'évaluation des pentes anodique (β_a) et cathodique (β_c) entraîne une erreur dans le calcul du courant de corrosion à partir de l'équation de Stern et Geary puisque cette dernière dépend de l'évaluation de ces deux paramètres.

5.2.1.2 Essais d'immersion

Les résultats des essais d'immersion sont présentés au tableau 5.7. Les essais dans la liqueur de pH=5,4 ont été réalisés avec un échantillon des quatre métaux suivants: le cuivre, le nickel, le monel et l'hastelloy. Seul l'hastelloy a été testé avec la liqueur de pH=2,2. La durée de ces essais est de 13 jours (311 heures).

TABLEAU 5.6

Paramètres électrochimiques du cuivre, du nickel et de trois alliages

Liquueur	Echantillon	E_{imm} (mV)	E_f (mV)	$E(i=0)$ (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	i_{corr} Tafel ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taux de corrosion (MPA)	R_p (K-ohm)	i_{corr} Stern ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taux de corrosion (MPA)
pH=5,4	Cuivre	-132	-190	-157	104	-175	7,8	3,5	3,56	8,0	3,6
	Nickel	-211	-187	-219	119	-210	8,2	3,5	3,39	9,8	4,1
	Cupro-nickel	-129	-110	-196	168	-193	4,8	2,2	6,63	5,9	2,7
	Monel	-161	-106	-204	247	-219	4,5	1,9	9,05	5,6	2,4
	Hastel-loy	-276	-192	-245	132	-115	2,6	1,1	5,86	4,6	1,9
pH=2,2	Cuivre	-40	-56	-96	—	—	—	—	—	—	—
	Nickel	-187	-123	-137	72	-102	16,3	7,1	0,80	23,0	9,8
	Cupro-nickel	-134	-69	-78	—	—	—	—	—	—	—
	Monel	-49	-2	-84	151	-197	2,5	1,1	10,94	3,4	1,5
	Hastel-loy	-139	-21	-104	64	-138	4,7	2,0	2,89	6,6	2,8

 E_{imm} = Potentiel à l'immersion E_f = Potentiel final à l'abandon (après 1000 secondes d'immersion) β_a = Pente anodique β_c = Pente cathodique R_p = Résistance à la polarisation i_{corr} = Courant de corrosion

TABLEAU 5.7

Taux de corrosion (MPA) du cuivre, du nickel et de trois alliages obtenus à partir des essais d'immersion dans la liqueur de pH= 5,4

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)
Cuivre	0,7
Nickel	14
Cupronickel	n.d.
Monel	2,1
Hastelloy	0,03

* Durée des essais = 311 heures

Les taux de corrosion de ces métaux varient considérablement d'un alliage à l'autre. La corrosion la plus forte est observée avec le nickel (14 MPA) et la plus faible avec l'hastelloy (0,03 MPA), soit la même classification que celle déterminée à partir des courbes de polarisation.

5.2.1.3 Essais d'aspersion

Le tableau 5.8 regroupe les résultats des essais d'aspersion réalisés sous atmosphère d'azote pendant une période de 13 jours (311 heures). Chacun des taux de corrosion calculé correspond à une moyenne de deux échantillons. Le pourcentage de variation entre parenthèses correspond à la différence entre chacune des mesures.

Comme pour les essais d'immersion, on constate que les taux de corrosion varient considérablement d'un alliage à l'autre. Ces résultats démontrent que la corrosion du cuivre, du cupronickel et du monel augmente à mesure que diminue le pH de la liqueur. Le nickel, pour sa part, présente un taux de corrosion plus faible dans la liqueur de pH=2,2 que dans celle de pH=5,4. Seul l'hastelloy possède une excellente résistance à la corrosion dans les deux milieux.

5.2.2 Taux de corrosion mesurés en usine

Le tableau 5.9 montre les résultats des essais effectués en usine, soit à trois emplacements dans l'épurateur opérant avec une liqueur de pH=5,4 et à un seul emplacement dans l'épurateur de pH=2,2. Le temps d'exposition des échantillons est également donné dans ce tableau.

Ces données démontrent une fois de plus l'influence de l'emplacement dans l'épurateur et du pH de la liqueur sur la corrosion des métaux.

TABLEAU 5.8

Taux de corrosion (MPA) du cuivre, du nickel et de trois alliages obtenus à partir des essais d'aspersion sous atmosphère d'azote

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)	
	Liquueur pH=5,4	Liquueur pH=2,2
Cuivre	1,9 (20%)	4,3 (13%)
Nickel	5,5 (11%)	1,4 (10%)
Cupronickel	1,7 (7%)	2,6 (51%)
Monel	2,1 (7%)	3,4 (32%)
Hastelloy	0,09 (11%)	0,08 (40%)

* Durée des essais = 311 heures

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation γ calculé selon la relation présentée à la page 46.

TABLEAU 5.9

Taux de corrosion (MPA) du cuivre, du nickel
et de trois alliages mesurés en usine

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)			
	Liquueur pH=5,4			Liquueur pH=2,2
	(1) Sous les gicleurs (900 hres)	(2) Au-dessus des gicleurs (500 hres)	(3) Dans la cheminée (720 hres)	(1) Au-dessus des gicleurs (590 hres)
Cuivre	2,3 (60%)	2,4 (83%)	48 (22%)	21 (30%)
Nickel	n.d.	37 (2%)	17 (32%)	101 (1%)
Cupronickel	0,9 (11%)	0,7 (19%)	19 (93%)	4 (22%)
Monel	1,3 (12%)	1,2 (9%)	13 (40%)	5 (20%)
Hastelloy	0,2 (40%)	0,1 (10%)	0,2 (25%)	0,2 (-)

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation γ calculé selon la relation présentée à la page 46.

5.3 CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

Quatre nuances d'acier inoxydable ont été utilisées pour les essais en laboratoire et les essais en usine, soit le Duplex 2205, le 316L, le 317L et 904L. Ces nuances d'acier inoxydable diffèrent principalement par leur contenu en nickel, en molybdène et en chrome.

5.3.1 Taux de corrosion mesurés en laboratoire

Les taux de corrosion des aciers inoxydables mesurés en laboratoire sont présentés en commençant avec les essais potentiocinétiques pour se terminer avec les essais d'immersion et d'aspersion.

5.3.1.1 Essais potentiocinétiques

Les courbes de polarisation obtenues dans la liqueur de pH=5,4 avec les quatre nuances d'acier inoxydable sont présentées à la figure 5.7a et dans celle de pH=2,2 à la figure 5.7b . Dans la liqueur de pH=5,4, l'allure générale de toutes les courbes ne varie pas de façon significative d'une nuance d'acier à l'autre. A partir des courbes de polarisation des aciers inoxydables en milieu acide (fig. 5.7b), on constate que les courants critiques de passivation diffèrent selon les nuances d'acier. Etant donné qu'un acier inoxydable est d'autant plus résistant à son milieu corrosif que son courant critique est faible (i_{crit}), on peut classer les nuances d'acier étudiées par ordre décroissant de résistance à la corrosion générale : en premier lieu, l'acier 2205 suivi des nuances 316L, 317L et 904L.

Le tableau 5.10 regroupe les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes de polarisation ainsi que les potentiels à l'immersion et à l'abandon mesurés pour les quatre nuances d'acier inoxydable. Les courants de corrosion ont été calculés à partir de la loi de Tafel et de l'équation de Stern et Geary. Les pentes de Tafel ont été déterminées selon la méthode décrite à l'annexe 5 à la page 108.

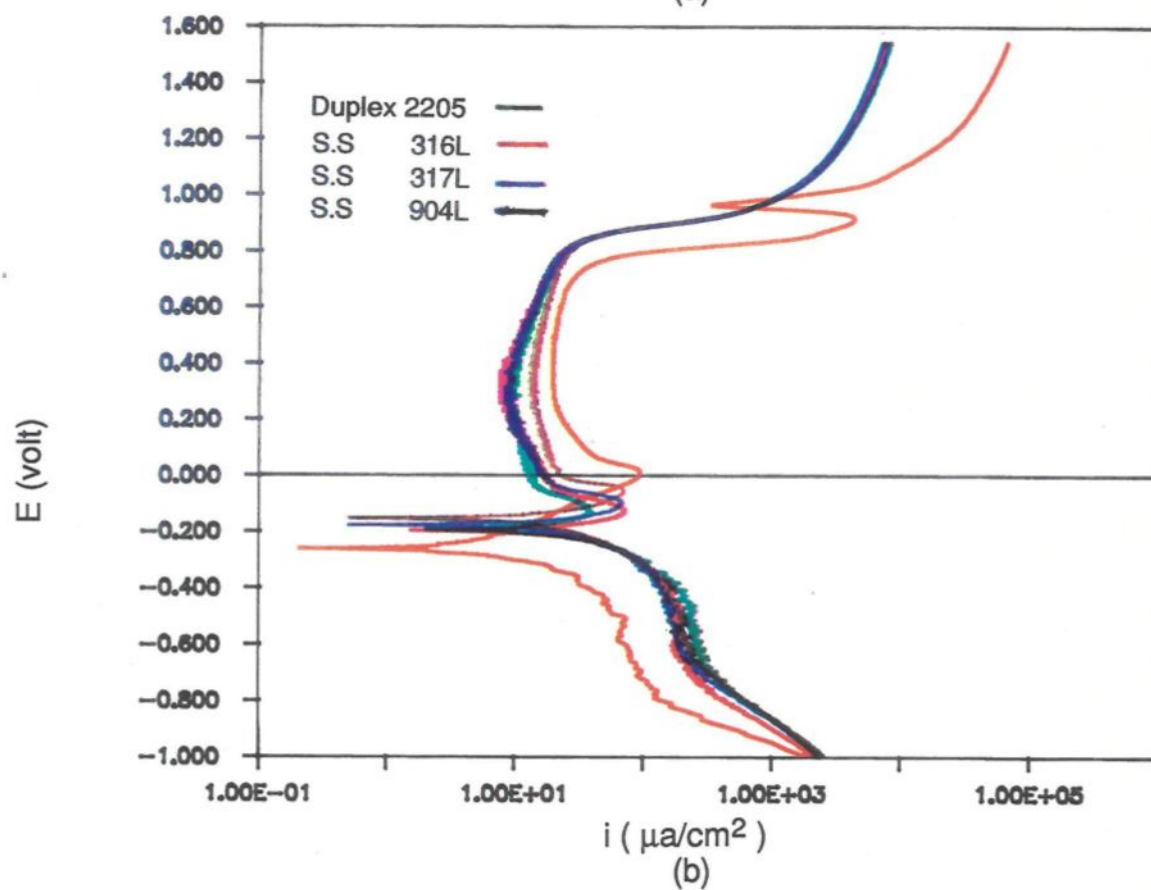
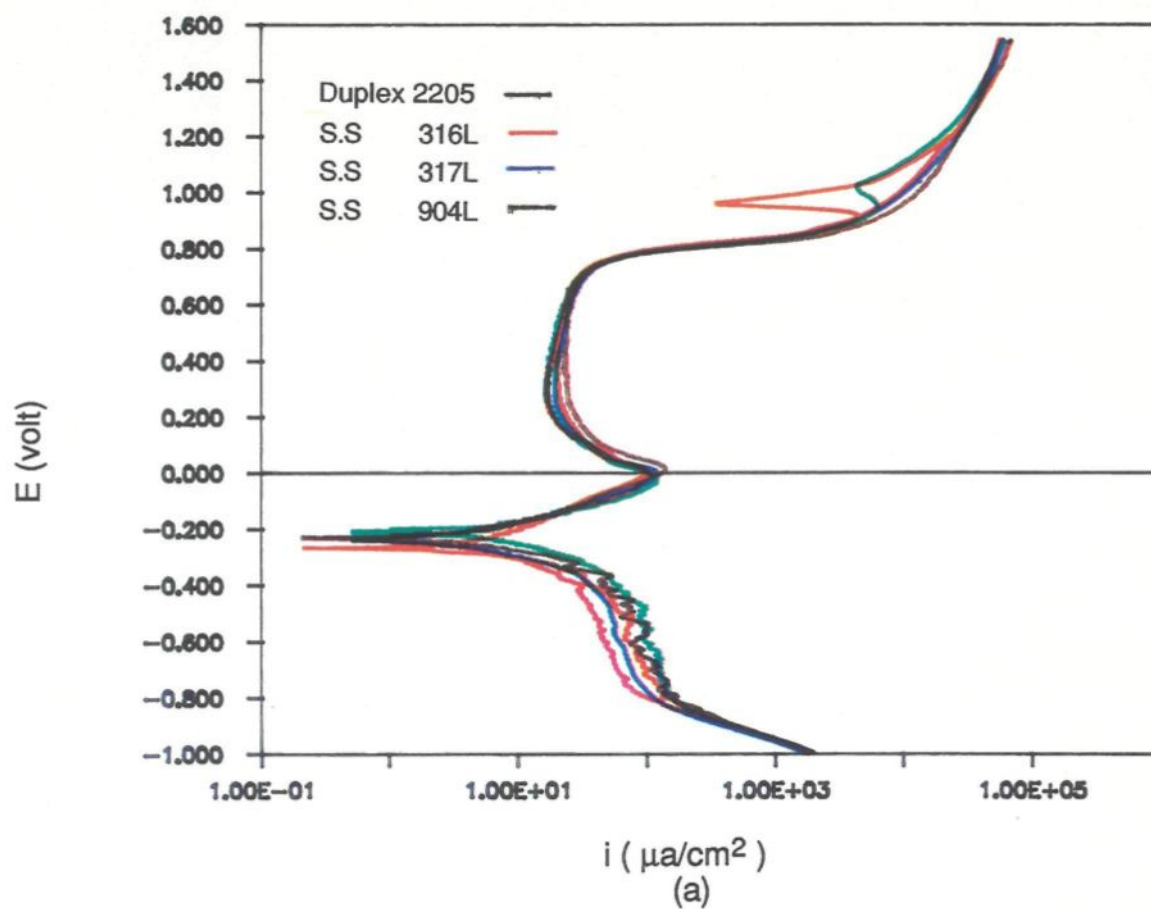


Figure 5.6 - Courbes de polarisation des quatre nuances d'acier inoxydable
 a) Liqueur de pH=5,4
 b) Liqueur de pH=2,2

TABLEAU 5.10

Paramètres électrochimiques des aciers inoxydables

Liquueur	Echan- tillon	E_{imm} (mV)	E_f (mV)	$E(i=0)$ (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	i_{corr} Tafel ($\mu a/cm^2$)	Taux de corrosion (MPA)	R_p (K-ohm)	i_{corr} Stem ($\mu a/cm^2$)	Taux de corrosion (MPA)
pH= 5,4	316	-411	-280	-236	127	-178	3,7	1,6	6,95	4,63	2,1
	317 L	-385	-242	-235	146	-146	4,1	1,9	5,91	5,36	2,4
	2205	-441	-236	-208	126	-187	7,3	3,3	3,75	8,73	3,9
	904 L	-325	-246	-230	141	-120	4,6	2,0	5,01	5,62	2,5
pH= 2,2	316 L	-325	-173	-193	167	-174	27,0	12,1	0,96	38,52	17,3
	317 L	-259	-120	-177	98	-144	14,8	6,7	0,99	25,30	11,4
	2205	-305	-117	-193	147	-196	23,4	10,5	1,14	32,15	14,4
	904 L	-200	-135	-156	111	-141	13,5	6,1	1,34	20,11	9,0

 E_{imm} = Potentiel à l'immersion E_f = Potentiel final à l'abandon (après 1000 secondes d'immersion) β_a = Pente anodique β_c = Pente cathodique R_p = Résistance à la polarisation i_{corr} = Courant de corrosion

D'après les décalages de potentiels calculés après 1000 secondes d'immersion dans les deux liqueurs, on constate que la nuance 2205 présente le plus fort anoblissement. Les aciers 316L et 317L peuvent être considérés de même ordre de noblesse (à ± 15 mV) et le 904L présente le plus faible anoblissement.

Les taux de corrosion de chaque nuance d'acier inoxydable sont ceux calculés à partir de la moyenne des vitesses de corrosion obtenues avec les deux méthodes (Tafel et Stern Geary). Dans la liqueur de pH=5,4, les aciers 316L, 317L et 904L présentent des taux de corrosion comparables variant de 1,9 à 2,3 MPA. La corrosion la plus sévère étant obtenue avec la nuance 2205 soit 3,6 MPA. Dans la liqueur de pH=2,2, l'acier 904L a un taux de corrosion inférieur aux autres nuances et les aciers 2205 et 316L présentent des taux de corrosion plus élevés (12,5 et 14,7 MPA).

5.3.1.2 Essais d'immersion

Les essais d'immersion ont été réalisés avec la liqueur de pH=5,4 pour trois nuances d'acier inoxydable: 316L, 317L et 904L. Ces résultats sont présentés au tableau 5.11. Chaque taux de corrosion correspond à une moyenne de deux échantillons. La durée des essais d'immersion est de 13 jours (311 heures). Les valeurs mesurées sont très faibles étant comprises entre 0,03 et 0,5 MPA soit de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale de mesure.

5.3.1.3 Essais d'aspersion

Les essais d'aspersion sous atmosphère d'azote dans la liqueur de pH=5,4 ont été effectués pour quatre aciers inoxydables et seulement pour trois aciers (316L, 317L et 904L) dans la liqueur de pH=2,2. Les taux de corrosion présentés au tableau 5.12 correspondent à la moyenne de deux échantillons pour chaque acier. Dans la liqueur de pH=5,4, les nuances d'acier étudiées présentent des taux de corrosion très comparables (0,1 et 0,2 MPA) à l'exception

TABLEAU 5.11

Taux de corrosion (MPA) des aciers inoxydables obtenus
à partir des essais d'immersion dans la liqueur de pH=5,4

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)
316L	0,5 (38%)
317L	0,1 (10%)
2205	n.d.
904L	0,03 (17%)

* Durée des essais = 311 heures

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation γ calculé
selon la relation présentée à la page 46.

TABLEAU 5.12

Taux de corrosion (MPA) des aciers inoxydables
obtenus à partir des essais d'aspersion sous atmosphère d'azote

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)	
	Liquueur pH=5,4	Liquueur pH=2,2
316L	0,4 (30%)	0,8 (8%)
317L	0,1 (45%)	1,0 (70%)
2205	0,1 (98%)	n.d.
904L	0,2 (98%)	0,7 (75%)

* Durée des essais = 311 heures

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation γ calculé selon la relation présentée à la page 46.

de l'acier 316L qui a un taux de corrosion légèrement plus élevé (0,4 MPA). Dans la liqueur de pH=2,2, les taux de corrosion sont plus élevés variant de 0,7 à 1,0 MPA; le 317L présentant le taux de corrosion le plus élevé.

5.3.2 Taux de corrosion mesurés en usine

Le tableau 5.13 présente les résultats des essais effectués avec les quatre nuances d'acier inoxydable à l'intérieur de deux épurateurs soit à trois emplacements dans l'épurateur opérant avec une liqueur de pH=5,4 et à un seul endroit pour l'épurateur de pH=2,2. Les valeurs présentées dans le tableau correspondent à la moyenne des taux de corrosion obtenue à partir de deux échantillons de chaque type d'acier. La durée des essais est également donnée dans ce tableau.

Dans l'épurateur de pH=5,4, les taux de corrosion observés sont en général inférieurs à 1MPA comme avec les essais d'immersion et d'aspersion effectués en laboratoire à l'exception du 316L déposé au-dessus des gicleurs et dans la cheminée qui présente des taux de corrosion plus élevés (5,0 et 26 MPA).

Dans l'épurateur de pH=2,2, les taux de corrosion mesurés sont supérieurs à 1 MPA pour le 316L et le 317L et inférieurs à cette valeur pour le 904L (0,4 MPA). Les valeurs obtenues dans cette liqueur sont plus élevées que dans la liqueur de pH=5,4, ce qui prouve à nouveau que les aciers inoxydables sont sensibles à l'acidité du milieu.

TABLEAU 5.13

Taux de corrosion (MPA) des aciers inoxydables mesurés en usine

Echantillon	Taux de corrosion (MPA)			
	Liquueur pH=5,4			Liquueur pH=2,2
	(1) Sous les gicleurs (900 hres)	(2) Au-dessus des gicleurs (620 hres)	(3) Dans la cheminée (720 hres)	(1) Au-dessus des gicleurs (590 hres)
316L	0,6 (66%)	5,0 (200%)	6,0 (78%)	26,0 (67%)
317L	0,2 (58%)	0,2 (55%)	0,2 (42%)	2,4 (100%)
2205	0,1 (40%)	0,1 (100%)	0,1 (80%)	n.d.
904L	0,3 (93%)	0,3 (63%)	0,3 (93%)	0,4 (58%)

* La valeur entre parenthèses correspond au coefficient de variation γ calculé selon la relation présentée à la page 46.

CHAPITRE VI

ANALYSE DES RESULTATS

CHAPITRE VI

ANALYSE DES RESULTATS

Ce chapitre fait une analyse comparative des taux de corrosion mesurés en usine et en laboratoire dans le but de vérifier comment les essais en laboratoire peuvent être représentatifs des essais réalisés à l'intérieur des deux épurateurs industriels. Pour établir une telle comparaison, les résultats en usine seront utilisés comme valeur de référence; ceci permettra de vérifier le niveau de validité des essais en laboratoire. Les valeurs utilisées dans le cadre de cette comparaison représentent les taux de corrosion moyens calculés avec au moins deux échantillons.

L'analyse présentée ici suit le même ordre que celui utilisé au chapitre précédent en commençant par les résultats de l'acier doux, suivi de ceux du cuivre, du nickel et de trois alliages de ces métaux et en terminant par ceux des aciers inoxydables.

6.1 ANALYSE COMPARATIVE DES TAUX DE CORROSION DE L'ACIER DOUX

Le tableau 6.1 regroupe les taux de corrosion de l'acier doux A-36 mesurés en usine et en laboratoire. L'acier A-36 est la seule nuance qui a été soumise systématiquement à tous les essais en usine. Les trois autres nuances d'acier (vanadium, hazelet, A-242) n'ont été soumises aux essais en usine que de façon sporadique et c'est pourquoi elles ne sont pas utilisées pour fin de comparaison. D'autre part, dans les essais où les quatre types d'acier étaient utilisés, les taux de corrosion mesurés présentaient tous le même ordre de grandeur. Par contre, avec les essais potentiocinétiques impliquant un seul échantillon, les taux de corrosion correspondent à la moyenne des résultats des

TABLEAU 6.1

Comparaison des taux de corrosion (MPA) de l'acier doux

Essais	Taux de corrosion (MPA)	
	Liquueur pH= 5,4	Liquueur pH= 2,2
• <u>Usine</u> :		
Emplacement : (1)*	118	n.d
(2)*	27	226
(3)*	52	n.d
• <u>Laboratoire</u> :		
Aspersion Air	64	607
N ₂	33	521
Immersion	4,5	23
Potentiocinétique	16	142

- * emplacement 1 : sous les gicleurs
- * emplacement 2 : au-dessus des gicleurs
- * emplacement 3 : dans la cheminée

quatre nuances d'acier. Cette valeur est considérée comme étant plus significative que la mesure isolée d'une seule nuance d'acier.

6.1.1 Liquideur de pH = 5,4

D'après les taux de corrosion mesurés dans l'épurateur pH=5,4, la corrosion la plus sévère (118 MPA) est observée à l'emplacement "1" sous les gicleurs. Cette corrosion est attribuable principalement à l'érosion par les jets de grosses gouttes de 5500 µm de diamètre et par l'action abrasive des particules solides en suspension (alumine) contenues dans la liqueur. Ces conditions particulières d'opération n'ont pu être simulées en laboratoire étant donné d'une part, que la liqueur utilisée lors des essais d'aspersion est une liqueur décantée, donc contenant très peu de matières en suspension et d'autre part, que dans le montage d'aspersion en laboratoire les diamètres moyens des gouttelettes valent environ 1000 µm soit une valeur de 5 fois inférieure à celle de 5500 µm atteinte par les gouttelettes des jets dans les épurateurs. Par conséquent, le taux de corrosion de 118 MPA mesuré à cet emplacement ne peut être comparé à aucun des essais effectués en laboratoire.

A l'emplacement "2" au-dessus des gicleurs, le taux de corrosion de 27 MPA mesuré pour l'acier A-36 est deux fois plus faible que celui de 52 MPA obtenu à l'emplacement "3" dans la cheminée. Cette différence serait attribuable à la concentration en oxygène de la liqueur qui est plus faible dans le brouillard au-dessus des gicleurs qu'au niveau de la cheminée. En effet, la concentration en oxygène de la liqueur recirculée est d'environ 2,6 ppm; dans la cheminée où il y a des gaz et des entrées d'air, la concentration en oxygène se rapproche plutôt de la valeur de 6 ppm correspondant à la concentration maximale de l'oxygène dans l'eau. La corrosion électrochimique de l'acier doux augmente fortement avec la concentration en oxygène du milieu dans lequel il est exposé.

Le taux de corrosion de 33 MPA mesuré en laboratoire avec l'acier A-36 dans les essais d'aspersion sous atmosphère d'azote est assez voisin de la valeur de 27 MPA mesurée en usine à l'emplacement "2" au-dessus des

gicleurs. Par ailleurs, dans le même type d'essai mais en présence d'air, le taux de corrosion de 64 MPA obtenu en laboratoire se rapproche également de la valeur de 52 MPA mesurée au niveau de la cheminée. Dans ces deux derniers cas, les taux de corrosion de l'acier mesurés en laboratoire donnent des valeurs qui sont en moyenne 23% supérieures à celles mesurées en usine. Comme dans les essais effectués en usine, la corrosion plus élevée notée au laboratoire dans les essais en présence d'air par rapport à ceux réalisés en présence d'azote, pourrait provenir de la différence dans la concentration en oxygène de la liqueur résultant de son interaction avec le milieu gazeux. En effet, en présence d'air la concentration à l'équilibre mesurée après 5 heures atteint $6,5 \pm 0,5$ ppm soit près du niveau de saturation à la température de l'essai. Par contre, avec l'azote la teneur en oxygène atteinte à l'équilibre, également après 5 heures, est de 1 ppm soit une valeur six fois plus faible.

Les essais d'aspersion sous atmosphère d'azote simulent assez bien la condition de brouillard rencontrée au-dessus des gicleurs. En effet, dans l'épurateur, ce brouillard est constitué principalement de gouttelettes réentraînées. A la vitesse moyenne des gaz, soit environ 2 m/s, les gouttelettes qui sont réentraînées doivent avoir des diamètres inférieurs à 500 μ m. Ces diamètres correspondent sensiblement à ceux des gouttelettes produites par les gicleurs utilisés dans le montage des essais d'aspersion.

Par ailleurs, les essais d'aspersion effectués en présence d'air reproduiraient assez fidèlement les conditions rencontrées à l'emplacement "3" dans la cheminée où entre autres, la concentration en oxygène des gaz à la sortie de l'épurateur se rapprocherait beaucoup de celle de l'air.

Les essais d'immersion pour leur part, présentent des taux de corrosion très éloignés de ceux mesurés en usine. La valeur de 4,5 MPA mesurée en laboratoire est en effet de 80 et 90 % inférieure à celles mesurées à l'emplacement "1" et "2" en usine. Etant donné que l'essai d'immersion n'a pas été réalisé en usine, la comparaison véritable demeure toutefois difficile. En dépit de sa grande simplicité d'exécution, l'essai d'immersion n'apparaît pas ici

comme étant un essai fiable pour estimer la résistance à la corrosion des aciers doux dans le contexte industriel étudié. Un essai fiable peut être défini comme un essai donnant des taux de corrosion plus élevés ou au moins de même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le contexte industriel. Seul un essai fiable permet d'estimer la durée de vie d'un matériau avec prudence.

Avec les essais potentiocinétiques, les taux de corrosion peuvent être estimés en moyenne à 16 MPA soit une valeur environ 2 à 3 fois plus faible que celles mesurées en usine. Cette différence relativement importante pourrait s'expliquer en partie par l'erreur inhérente à la méthode potentiocinétique de mesure introduisant plusieurs causes possibles d'erreur. En effet, ces taux de corrosion n'ont été calculés qu'à partir d'une seule méthode soit celle de Stern et Geary qui dépend étroitement de l'évaluation des pentes de Tafel (β_a et β_c). Puisque ces pentes ont été déterminées directement à partir du graphique, l'erreur est certainement relativement plus grande. Une autre cause pouvant expliquer l'écart observé proviendrait de la variation des conditions propres au milieu (T° , pH etc.)

6.1.2 Liquueur de pH=2,2

Les taux de corrosion mesurés en usine qui, à ce niveau de pH, servent de point de comparaison, n'ont été mesurés qu'à un seul emplacement soit dans le brouillard au-dessus des gicleurs. Toutefois, la valeur de 226 MPA donnée au tableau 6.1 n'est pas vraiment représentative de la corrosion observée avec l'acier A-36 à cet emplacement. En effet, en raison de la très forte dégradation des échantillons exposés à cet endroit, 2 des 4 échantillons se sont détachés du support en cours d'essais et n'ont pu être l'objet d'aucune mesure. Par conséquent, le taux de corrosion de l'acier A-36 pourrait être estimé à une valeur supérieure à 226 MPA. La figure 6.1 permet de visualiser la sévérité de la dégradation subie par l'échantillon d'acier A-36 après 841 heures d'exposition dans le brouillard acide de pH=2,2.

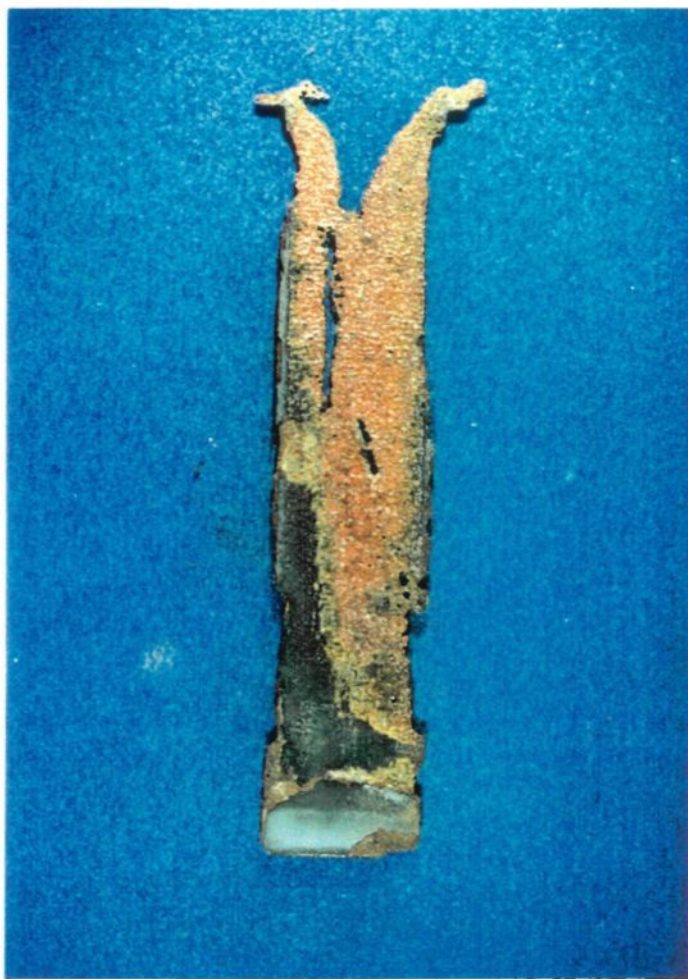


Figure 6.1- Corrosion d'un échantillon d'acier A-36 exposé au brouillard acide de pH=2,2

Il est difficile de comparer les taux de corrosion obtenus dans les essais d'aspersion avec la valeur de référence de 226 MPA puisque cette valeur est sous-estimée. Les taux de corrosion obtenus dans les essais d'immersion sont au moins 10 fois inférieurs à ceux mesurés à l'emplacement "2".

Avec les essais potentiocinétiques, les taux de corrosion sont également plus faibles d'au moins 1,5 fois comparativement à ceux mesurés en usine au-dessus des gicleurs.

6.2 ANALYSE COMPARATIVE DES TAUX DE CORROSION DES ALLIAGES DE CUIVRE ET DE NICKEL

Le tableau 6.2 présente les taux de corrosion du cuivre, du nickel et de trois alliages mesurés en usine et en laboratoire.

6.2.1 Liqueur de pH=5.4

La corrosion des métaux de la présente série diffère considérablement d'un endroit à l'autre à l'intérieur de l'épurateur. Avec le cuivre, le cupronickel et le monel, la corrosion la plus sévère est observée au niveau de la cheminée avec des valeurs de 48, 19 et 13 MPA. La corrosion est beaucoup plus faible aux emplacements "1" et "2" sous les jets de liqueur et dans le brouillard au-dessus des gicleurs où elle demeure sensiblement la même pour les trois métaux. En fait, la corrosion du cuivre et du cupronickel est 20 fois plus sévère dans la cheminée que sous les gicleurs tandis que celle du monel est d'environ 10 fois plus forte.

Ces résultats indiquent que ces métaux ont une meilleure résistance à la corrosion lorsqu'ils sont lavés en continu par les jets de liqueur et par les gouttelettes du brouillard au-dessus des gicleurs que dans la condition existant à la sortie de l'épurateur où il se forme des dépôts de poussière dont l'acidité peut augmenter en fonction des conditions d'humidité et de température.

TABLEAU 6.2

Comparaison des taux de corrosion (MPA)
du cuivre, du nickel et de trois alliages

Essais	Taux de corrosion (MPA)									
	Liquueur pH=5,4					Liquueur pH=2,2				
	cuivre	nickel	cupro- nickel	monel	hastel- loy	cuivre	nickel	cupro- nickel	monel	hastel- loy
<u>Usine :</u>										
(1)*	2,3	n.d.	0,9	1,3	0,2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
(2)*	2,4	37,0	0,7	1,2	0,1	21,0	101,0	4,0	5,0	0,2
(3)*	48,0	17,0	19,0	13,0	0,2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
<u>Laboratoire:</u>										
Aspersion (azote)	1,9	5,5	1,7	2,1	0,09	4,3	1,4	2,6	3,4	0,08
Immersion	0,7	14,0	n.d.	2,1	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04
Potentio- cinétique	3,6	3,8	2,5	2,2	1,5	n.d.	8,5	n.d.	1,3	2,4

* emplacement 1 : sous les gicleurs

* emplacement 2 : au-dessus des gicleurs

* emplacement 3 : dans la cheminée

La documentation technique consultée [12] démontre que la sévérité de la corrosion peut être attribuable à la corrosion localisée par crevasses. Cette forme de corrosion localisée s'observe généralement à la sortie des épurateurs humides en raison des poussières qui se déposent sur les surfaces exposées (voir fig. 6.2). Comme le cuivre, le cupronickel et le monel sont particulièrement sensibles aux variations de pH, il est normal que ces métaux démontrent une résistance à la corrosion plus faible dans cette partie de l'épurateur.

Le nickel présente quant à lui, une corrosion très sévère, atteignant 37 MPA au-dessus des gicleurs et 17 MPA au-niveau de la cheminée.

Enfin, l'hastelloy est le seul alliage qui présente sensiblement les mêmes taux de corrosion aux trois différents emplacements dans l'épurateur soit une valeur de 0,2 MPA. Cette valeur correspond ici à l'erreur inhérente à la mesure.

Dans l'essai d'aspersion en laboratoire, les taux de corrosion obtenus avec l'hastelloy sont tout à fait comparables à ceux mesurés aux trois emplacements dans l'épurateur. Avec le cupronickel et le monel, les valeurs obtenues sont environ 2 fois plus élevées que celles mesurées à l'emplacement "1" et "2". Par conséquent, ces valeurs peuvent être considérées comme étant fiables en ce sens qu'il serait possible, avec ces métaux, de prédire de façon conservatrice les taux de corrosion en usine à partir des résultats des essais d'aspersion en laboratoire. Cependant, avec le cuivre et le nickel, les valeurs mesurées en laboratoire sont respectivement de 1 et 7 fois plus faibles que celles obtenues à l'emplacement "1" et "2". De plus, les résultats obtenus dans l'essai d'aspersion ne peuvent être comparés à ceux mesurés à l'emplacement "3" dans la cheminée étant donné que l'essai d'aspersion en laboratoire ne favorise pas l'accumulation de dépôts à la surface des échantillons comme ce qui était observé dans la cheminée de l'épurateur.

Les essais d'immersion avec la plupart des métaux testés présentent des taux de corrosion inférieurs à ceux mesurés en usine à l'exception du monel dont

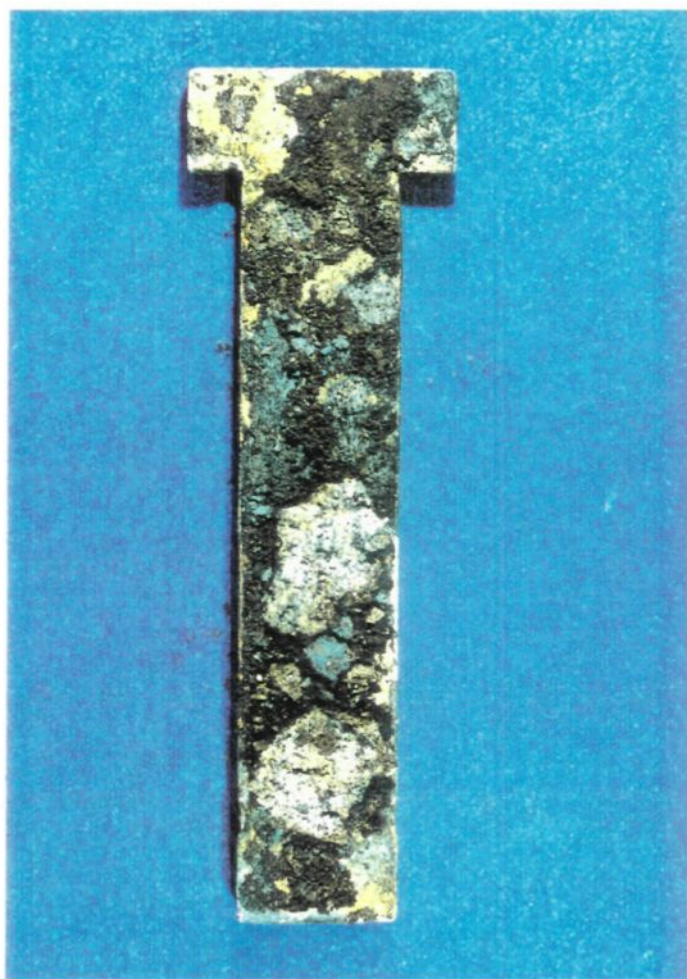


Figure 6.2 - Echantillon de cuivre après une exposition de 812 heures dans la cheminée de l'épurateur de pH=5,4.

le taux de corrosion de 2,1 MPA est environ deux fois plus élevé que ceux mesurés dans l'épurateur aux emplacements "1" et "2".

Avec les essais potentiocinétiques, les taux de corrosion mesurés sont entre 2 et 8 fois plus élevés que ceux obtenus aux emplacements "1" et "2" dans l'épurateur à l'exception du nickel, dont la valeur de 3,8 MPA est 10 fois inférieure à celle observée à l'emplacement "2" et 5 fois inférieure à celle de l'emplacement "3". Il serait donc possible avec cet essai, d'estimer avec une certaine fiabilité la durée de vie de ces métaux.

6.2.2 Liquideur de pH=2,2

Dans l'épurateur de pH=2,2, les taux de corrosion ont été mesurés seulement à l'emplacement "2" au-dessus des gicleurs. Les taux de corrosion mesurés varient beaucoup d'un alliage à l'autre. Tous ces métaux sont sensibles à une diminution de pH à l'exception de l'hastelloy dont la valeur de 0,2 MPA se compare à celle obtenue dans l'épurateur de pH=5,4. Les taux de corrosion du nickel, du monel et du cupronickel sont respectivement 3, 4 et 6 fois supérieurs à ceux obtenus dans l'épurateur de pH=5,4. Le cuivre est le plus sensible à l'acidité du milieu, le taux de corrosion dans l'épurateur de pH=2,2 est 9 fois plus élevé que celui observé dans l'épurateur de pH=5,4.

Les taux de corrosion obtenus à partir des essais d'aspersion en laboratoire sont très éloignés de ceux mesurés à l'emplacement "2" en usine à l'exception de l'hastelloy. Avec le cupronickel et le monel, les taux de corrosion sont 1,5 fois plus faibles. Avec le cuivre, le taux de corrosion est 5 fois inférieur. La valeur de 1,4 MPA mesurée avec le nickel n'est pas du tout comparable à celle mesurée en usine qui atteint une valeur de 101 MPA.

Les essais d'immersion n'ont pas été réalisés avec cette catégorie de métaux. Les essais potentiocinétiques quant à eux, ont été réalisés avec l'hastelloy, le monel et le nickel. Le taux de corrosion de l'hastelloy est 12 fois plus faible que celui mesuré dans l'épurateur. Les taux de corrosion du monel

(1,3 MPA) et du nickel (8,5 MPA) ne se comparent pas aux taux de corrosion de 5 et 101 MPA mesurés à l'emplacement "2".

6.3 ANALYSE COMPARATIVE DES TAUX DE CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

Le tableau 6.3 présente les résultats des taux de corrosion des aciers inoxydables mesurés en usine et en laboratoire. Dans la liqueur de pH=5,4 les essais de corrosion ont été réalisés avec les quatre nuances d'acier inoxydable tandis que dans la liqueur de pH=2,2 seuls les aciers 316L, 317L et 904L ont été soumis aux différents essais.

6.3.1 Liquueur de pH=5.4

Dans l'épurateur de pH=5,4, les taux de corrosion des quatre nuances d'acier mesurés aux trois emplacements sont similaires à l'exception du 316L qui présente les taux de corrosion les plus élevés atteignant jusqu'à 6 MPA. A l'emplacement "1" au-dessous des gicleurs, le taux de corrosion du 316L (0,6 MPA) est 8 fois plus faible que celui observé au-dessus des gicleurs et 10 fois inférieur à celui mesuré dans la cheminée.

Les variations obtenues avec l'acier 316L pourraient s'expliquer par le fait que les échantillons ayant servis aux différents essais ont été taillés à partir de tôles différentes. En effet, les deux tôles achetées pour la fabrication des échantillons présentaient des états microstructuraux différents, l'une correspondant à l'état laminé à froid et l'autre laminé à froid et recuit. La température à laquelle le recuit est réalisé peut affecter la résistance à la corrosion d'un matériau.

Suite à des observations visuelles, on a constaté que les échantillons exposés à l'emplacement "1" dans des conditions de lavage en continu, présentaient tous une surface relativement propre tout en ayant conservé leur fini de surface original sans signe de corrosion apparente. Les échantillons

TABLEAU 6.3

Comparaison des taux de corrosion (MPA)
des aciers inoxydables

Essais	Taux de corrosion (MPA)						
	Liquueur pH=5,4				Liquueur pH=2,2		
	2205	317L	904L	316L	904L	317L	316L
• <u>Usine</u> :							
emplacement (1)*	0,1	0,2	0,3	0,6	n.d	n.d	n.d
emplacement (2)*	0,1	0,2	0,3	5,0	0,4	2,4	26,0
emplacement (3)*	0,1	0,2	0,3	6,0	n.d	n.d	n.d
• <u>Laboratoire</u> :							
Aspersion (azote)	0,1	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	0,8
Immersion	n.d	0,1	0,03	0,5	n.d	n.d	n.d
Potentio- cinétique	3,6	2,2	2,3	1,9	7,6	9,1	14,7

* emplacement 1 : sous les gicleurs

* emplacement 2 : au-dessus des gicleurs

* emplacement 3 : dans la cheminée

déposés au-dessus des gicleurs, quant eux, étaient recouverts en partie d'un dépôt qui a été identifié à l'analyse chimique comme étant un complexe de cryolithe et de fer. Enfin, les échantillons exposés au niveau de la cheminée laissaient voir une couche composée de dépôts de sels, de cryolithe et des condensés de poussière de couleur grisâtre recouvrant la totalité de la surface exposée.

En laboratoire, après le nettoyage des surfaces, les échantillons de 317L, 904L et 2205 ont retrouvé un fini de surface comparable à celui du polissage de départ à l'exception de 316L placé dans la cheminée qui présentait des crevasses en surface.

Cette nuance est fortement sensible à la corrosion par aération différentielle, particulièrement en milieu chloré[22-23]. Par ailleurs, l'excellente résistance à la corrosion des deux autres nuances dans les mêmes conditions d'exposition peut s'expliquer en partie par le pourcentage relativement élevé de molybdène (de l'ordre de 4% et plus) contenu dans ces alliages. En pratique, l'utilisation d'alliages ayant une teneur en molybdène supérieure à 3,5% est généralement recommandée dans les milieux susceptibles de favoriser cette forme de corrosion localisée [13].

Les taux de corrosion obtenus avec les essais d'aspersion sous atmosphère d'azote sont tout à fait comparables à ceux mesurés en usine aux trois emplacements sauf pour le 316L, qui se compare seulement à la condition rencontrée à l'emplacement "1". L'essai d'aspersion simule assez bien les trois conditions particulières rencontrées dans l'épurateur de pH=5,4 pour les nuances d'acier n'étant pas sensibles à la corrosion par aération différentielle. Dans l'essai d'aspersion en laboratoire utilisant une liqueur décantée, aucun dépôt ne se formait à la surface des échantillons. Par conséquent, la corrosion par aération différentielle n'était pas favorisée dans un tel essai.

Les essais d'immersion présentent, pour leur part, des taux de corrosion comparables à ceux en usine seulement avec l'acier 317L. Avec le 316L, le taux

de corrosion de 0,5 MPA se rapproche de celui mesuré sous les gicleurs dans l'épurateur. Toutefois, cette valeur est environ 10 fois plus faible que celles obtenues au-dessus des gicleurs et dans la cheminée. Avec le 904L, le taux de corrosion mesuré est 10 fois inférieur à ceux mesurés en usine.

Les taux de corrosion calculés à partir des essais potentiocinétiques sont beaucoup plus élevés que ceux mesurés en usine. En comparant ces valeurs à celles mesurées en usine pour les aciers 317L, 904L et 2205, le facteur multiplicatif est respectivement de 8,11 et 36.

6.3.2 Liquor de pH=2.2

Dans l'épurateur de pH=2,2, les taux de corrosion ont été mesurés seulement dans le brouillard au-dessus des gicleurs. Les résultats obtenus diffèrent dépendamment de la nuance d'acier. On constate que les aciers 316L et 317L sont sensibles à une diminution du pH de la liquor. En effet, les valeurs de 2,4 MPA pour le 317L et de 26,0 MPA pour le 316L sont respectivement de 10 et 5 fois supérieures à celles mesurées dans l'épurateur de pH=5,4. Seul l'acier 904L présente des taux de corrosion comparables dans les deux épurateurs.

Les taux de corrosion calculés à partir des essais d'aspersion sous atmosphère d'azote sont différents de ceux obtenus en usine. Avec l'acier 904L, la valeur obtenue dans l'essai d'aspersion est environ deux fois plus élevée que celle mesurée en usine. Pour les nuances de 317L et de 316L, les taux de corrosion mesurés à partir de l'essai d'aspersion ne sont pas comparables à ceux mesurés en usine puisqu'ils sont beaucoup plus faibles.

Les taux de corrosion mesurés à partir des essais potentiocinétiques sont supérieurs dans le cas des aciers 904L et 317L et inférieurs pour la nuance 316L.

6.4 FIABILITE DES ESSAIS DE CORROSION DE LABORATOIRE

Un essai de laboratoire fiable peut se définir comme un essai donnant des taux de corrosion plus élevés ou au moins de même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le contexte industriel. Ainsi, à partir d'un essai fiable, il est possible d'estimer la durée de vie d'un matériau de façon conservatrice.

En comparant les résultats des trois essais de corrosion réalisés en laboratoire à ceux obtenus en usine, on constate que :

a) l'acier doux

- Seul l'essai d'aspersion semble donner des taux de corrosion acceptables. En effet, les valeurs obtenues sont environ 20% plus élevées que celles observées aux emplacements "1" et "2" dans l'épurateur de pH=5,4. Par conséquent, l'essai d'aspersion peut être qualifié de fiable.
- Les essais d'immersion et les mesures électrochimiques sous-évaluent les taux de corrosion réels observés en usine. Avec les essais potentiocinétiques, le facteur est de 2 à 3 et de 7 à 20 dans les essais d'immersion. Ces essais ne peuvent être considérés comme étant représentatifs du contexte industriel étudié.

b) les alliages de cuivre et de nickel

- Les essais d'aspersion en laboratoire (liqueur pH=5,4) donnent des valeurs comparables pour l'hastelloy. Les valeurs obtenues avec le cupronickel et le monel quant à elles peuvent être qualifiées de fiables étant environ 2 fois supérieures à celles mesurées aux emplacements "1" et "2". Les valeurs mesurées avec le cuivre et le nickel sont sous-estimées. L'essai d'aspersion ne permet pas de simuler la condition existant à l'emplacement "3" dans la cheminée étant donné que ce type d'essai ne favorise pas l'accumulation de

dépôts à la surface des échantillons comme ce qui est observé dans un épurateur.

- Les essais d'immersion sous-évaluent les taux de corrosion réels observés en usine.
- Les mesures électrochimiques (liqueur pH=5,4) donnent des valeurs fiables pour les métaux de cette catégorie à l'exception du nickel. Pour le cuivre, le cupronickel et le monel, le facteur est environ de 2 et environ de 7 pour l'hastelloy.
- Dans le milieu acide (pH=2,2) , aucun des essais de laboratoire ne semble représentatif de l'emplacement "2" au-dessus des gicleurs. Seuls les valeurs mesurés avec l'hastelloy se comparent à celles mesurées en usine.

c) les aciers inoxydables

- Les essais d'aspersion en laboratoire simulent assez bien les trois conditions particulières rencontrées dans l'épurateur de pH=5,4 pour les nuances suivantes: 317L, 904L et 2205. L'essai d'aspersion n'est pas fiable pour l'acier inoxydable 316L étant donné que cet acier est sensible à la corrosion différentielle. Cette forme de corrosion étant occasionnée par les dépôts de surface qui ne sont pas simulés en laboratoire.
- Les essais d'immersion dans la liqueur de pH=5,4 sous-évaluent les taux de corrosion réels observés en usine pour les nuances 904L et 316L. Seul l'acier 317L présente un taux de corrosion comparable aux conditions observées en usine.
- Les essais potentiocinétiques dans la liqueur de pH=5,4 donnent des taux de corrosion plus élevés que ceux mesurés en usine. Les facteurs multiplicatifs variant de 4 à 36 dépendamment de la nuance d'acier. Ces mesures peuvent donc permettre une estimation conservatrice de la durée de vie.

- Dans le milieu acide ($\text{pH}=2,2$), les essais d'aspersion ne sont pas représentatifs des taux de corrosion mesurés en usine pour les aciers 317L et 316L. Seul l'acier 904L présente une valeur fiable. Les essais potentiocinétiques peuvent être qualifiés de fiables pour deux des nuances étudiées soit le 904L et le 317L, puisque les valeurs sont respectivement 20 et 4 fois supérieures à celles mesurées en usine.

6.5 ESTIMATION DE LA DUREE DE VIE

L'estimation de la durée de vie est faite en considérant l'équation (13) décrite à la section 3.3. Cette équation s'applique dans le cas d'une plaque ou d'une tôle d'épaisseur initiale ε exposée des deux côtés à la fois au milieu de l'épurateur industriel. Cette équation considère que la plaque n'est plus utilisable lorsque son épaisseur aura diminuée du tiers de son épaisseur initiale.

Le tableau 6.4 présente les durées de vie estimées de tous les métaux utilisés pour les essais en usine (épurateur $\text{pH}=5,4$) et pour les trois essais de laboratoire. L'estimation de la durée de vie est faite en considérant une plaque de 3,2 mm d'épaisseur (125 mils) dont les deux côtés sont exposés à la liqueur de l'épurateur.

A partir de ces données, il est possible d'établir une classification générale des métaux pour chaque type d'essai. En utilisant comme référence la classification des métaux obtenue à partir des essais en usine, on constate qu'aucun des essais de laboratoire ne peut être qualifié de fiable pour l'ensemble des métaux testés. Ainsi, il n'est pas possible d'établir de règles générales de fiabilité qui seraient applicables à la fois aux aciers doux, aux alliages de cuivre et de nickel et aux aciers inoxydables. Chacune de ces catégories de métaux doit être considérée séparément. Ainsi, selon la classification proposée au tableau 6.4, on constate que :

- Avec l'acier doux, seul l'essai d'aspersion est fiable;

TABLEAU 6.4

Classification générale des matériaux
(liqueur de pH=5,4)

Durée de vie estimée	Usine			Laboratoire		
	(1)*	(2)*	(3)*	Immersion	Aspersion	Polarisation
< 1 an	acier doux	acier doux nickel	acier doux cuivre		acier doux	
1-5 ans		316L	316L nickel cupronickel monel	acier doux nickel	nickel monel	acier
5-10 ans	cuivre	cuivre		monel	cuivre monel	cuivre nickel cupro- nickel monel 2205 316L
10-20 ans	monel	monel			cupro- nickel	hastelloy 317L 904L 316L
> 20 ans	cupronickel 2205 316L 317L 904L hastelloy	cupronickel 2205 317L 904L hastelloy	2205 317L 904L hastelloy	cuivre 316L 317L 904L hastelloy	2205 316L 317L 904L hastelloy	

* emplacement 1 : sous les gicleurs

* emplacement 2 : au-dessus des gicleurs

* emplacement 3 : dans la cheminée

- Avec les alliages de cuivre et de nickel, les trois essais de laboratoire sont fiables pour l'hastelloy. Avec les autres métaux, la fiabilité des essais de laboratoire dépend de l'emplacement considéré dans l'épurateur;
- Avec les aciers inoxydables (317L,904L,2205) , les trois essais de laboratoire sont fiables. Avec le 317L, les trois essais de laboratoire sont fiables seulement par rapport aux conditions rencontrées à l'emplacement "1" dans l'épurateur.

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS

Le contexte industriel choisi dans le cadre du présent travail, en l'occurrence un épurateur humide à lit de balles servant à collecter les poussières à la sortie des cuves Soderberg, représente un exemple d'un milieu particulièrement corrosif et complexe en raison des quatre emplacements qui présentent chacun un contexte de corrosion particulier.

Suite à la réalisation de trois montages utilisés pour effectuer les essais de corrosion en laboratoire, on constate que :

- le montage nécessaire pour effectuer l'essai d'immersion totale est facilement réalisable, ne nécessitant aucun appareillage particulier. Les seuls aspects devant être considérés étant les suivants:
 - le rapport entre le volume de la liqueur et la surface totale de l'échantillon;
 - le degré d'agitation de la liqueur;
 - la durée de l'essai.
- le montage d'aspersion, sans être vraiment complexe, doit être réalisé en tenant compte des points suivants :
 - le débit et la pression du gicleur qui doivent être représentatifs de la condition réelle existant sous les gicleurs de l'épurateur;
 - l'angle du jet de gouttelettes;
 - l'atmosphère gazeuse;

- la température de la liqueur;
 - le temps d'exposition des échantillons.
- le montage réalisé pour les essais potentiocinétiques est pour sa part assez complexe. Dans le cadre de ce travail, l'équivalent électrique d'un potentiostat a dû être mis au point étant donné qu'un tel appareil n'était pas disponible. L'utilisation d'un micro-ordinateur comme source de tension s'est avérée avantageuse puisqu'elle permet également d'effectuer l'acquisition et le traitement de données. Cet essai est beaucoup moins accessible que les précédents. Comme dans toute expérimentation électrochimique, une bonne maîtrise de la technique est indispensable pour l'obtention de résultats fiables.

L'une des deux grandes questions soulevées au début de ce travail consistait à savoir dans quelle mesure des essais de corrosion réalisés en laboratoire peuvent être représentatifs du contexte industriel étudié. Afin d'apporter quelques éléments de réponse à cette question, le niveau de fiabilité des essais de laboratoire est établie en considérant les deux aspects suivants:

- un essai de laboratoire fiable est un essai donnant des taux de corrosion plus élevés ou au moins de même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le contexte industriel;
- les résultats obtenus à partir des essais réalisés en usine constituent la valeur de référence;

La très grande majorité des essais de corrosion en laboratoire et en usine ont été réalisés en présence de la liqueur de pH= 5,4. Par conséquent, étant donné le nombre relativement restreint des essais réalisés avec la liqueur de pH=2,2, il est difficile d'établir une conclusion valable, quant au niveau de fiabilité des essais de corrosion en laboratoire, basée sur les résultats obtenus avec cette liqueur. Ces essais ont principalement permis de mettre en évidence l'effet du pH sur les métaux étudiés. En effet, tous les métaux étudiés, à l'exception de

l'hastelloy, sont sensibles à une diminution de pH. Par conséquent, les principales conclusions de ce travail sont basées sur les résultats obtenus avec la liqueur de pH=5,4.

Ainsi, en considérant la classification générale des métaux basée sur l'estimation de la durée de vie, pour chacun des essais de corrosion réalisé en laboratoire et en usine on constate que

- aucun des essais de laboratoire ne peut être qualifié de fiable pour l'ensemble des métaux et alliages étudiés;
- dans le contexte industriel étudié, il est difficile d'établir des règles générales de fiabilité qui seraient applicables à la fois aux aciers doux, aux alliages de cuivre et de nickel et aux aciers inoxydables.

De façon générale, les résultats des essais de corrosion réalisés avec des échantillons de treize matériaux choisis parmi les métaux et alliages industriels conventionnels permettent de tirer les principales conclusions suivantes :

- 1.- Les essais en usine nécessitent des temps d'exposition beaucoup plus longs que les essais en laboratoire. Etant donné que les conditions prévalant en usine sont moins bien contrôlées qu'en laboratoire, les résultats obtenus présentent une variabilité plus considérable que ceux mesurés à partir des essais de laboratoire. En dépit de cette fluctuation, les taux de corrosion en usine constituent une base de référence valable pour évaluer les résultats obtenus en laboratoire.
- 2.- L'essai d'immersion est le plus simple à réaliser ne nécessitant aucun montage ni appareil de mesure sophistiqué. Il tend toutefois à sous-évaluer les taux de corrosion et c'est pourquoi, l'extrapolation de la durée de vie faite à partir de résultats de l'essai d'immersion doit être faite de façon très conservatrice en faisant intervenir un facteur multiplicatif de l'ordre de 2 à 3.

- 3.- L'essai d'aspersion suit au second rang au point de vue de la complexité, nécessitant la pulvérisation de gouttelettes de liqueur et une exposition plus longue des matériaux que pour l'essai d'immersion. Cet essai représente l'essai le plus fiable, donnant des taux de corrosion du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le milieu industriel.
- 4.- L'essai potentiocinétique est le plus complexe à réaliser requérant une cellule de corrosion électrochimique avec un système sophistiqué de contrôle et de mesure de tension et de courant. Par contre, les résultats peuvent être obtenus très rapidement. Cet essai permet de classer par niveau de corrosion certaines classes de métaux mais ne permet pas de différencier les différentes nuances commerciales qui présentent des potentiels électrochimiques voisins les uns des autres, comme par exemple dans le cas des aciers inoxydables.

La deuxième question soulevée au début de ce travail consistait à savoir si les essais de corrosion réalisés sur une courte période de temps permettaient d'estimer la durée de vie d'un matériau dans des conditions d'utilisation de plusieurs années. L'ensemble des résultats obtenus à partir des essais réalisés en laboratoire et en usine permettent de sélectionner les meilleurs matériaux potentiellement utilisables dans le cas particulier d'un épurateur humide opérant avec une liqueur de pH=5,4. Ainsi, l'hastelloy et les aciers inoxydables (317L, 904L, 2205 ou l'équivalent) ressortent comme étant les matériaux les plus résistants à la corrosion à l'intérieur de l'épurateur de pH=5,4. En pratique, la nuance 317LM, dont la teneur en molybdène est 2% plus élevée que pour le 317L, a été choisie pour la fabrication des composantes d'une unité électrostatique à l'intérieur d'un épurateur humide opérant avec une liqueur de pH=5,4.

Les résultats obtenus à partir des essais réalisés en laboratoire et en usine doivent toujours être interprétés avec beaucoup de prudence puisque dans chacun des cas, il est nécessaire d'extrapoler les résultats pour estimer la durée de vie d'un matériau. Etant donné que la sélection du meilleur matériau dépend

en grande partie de cette estimation, il est donc important de s'assurer que d'une part, les essais de laboratoire sélectionnés sont représentatifs du contexte industriel étudié et que d'autre part, la durée des essais réalisés dans le milieu naturel soit suffisamment longue pour permettre une estimation réaliste de la durée de vie d'un matériau.

De façon générale, chaque fois qu'une décision impliquant le choix d'un matériau pour une application dans un milieu particulièrement agressif doit être prise, la procédure qui ressort comme étant la plus appropriée est la suivante:

- procéder à une première sélection des matériaux potentiellement utilisables en effectuant des essais de laboratoire qui soient représentatifs des conditions du milieu étudié;
- effectuer des essais dans le milieu naturel pendant une période d'au moins trois mois.

Pour faire suite à ce travail qui se limitait principalement à la corrosion uniforme, il est recommandé pour les prochaines années de faire le suivi du comportement de l'acier inoxydable 317LM dans le milieu de l'épurateur humide. Ceci permettra de vérifier si les extrapolations faites pour estimer la durée sont réalistes et ainsi valider l'approche ayant permis de sélectionner cette nuance d'acier inoxydable. Sur le plan fondamental, il serait également intéressant d'étudier les principaux facteurs pouvant favoriser certaines formes de corrosion localisée dans le contexte d'un épurateur humide.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - DORLOT, J.M., Baillon, J.P. et Masounave, J., Des Matériaux , 2e édition Ecole Polytechnique de Montréal, 1986, pp. 445-452.
- [2] - American Society for Metals, Metals Handbook 9 th Edition, Vol. 13, Corrosion, 1987, pp. 212-228.
- [3] - ASTM, Standard Reference Method For Making Potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements (G5), Vol. 3.02, Philadelphia, Pennsylvania, 1983.
- [4] - ASTM , Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals (G31), Vol. 3.02, Philadelphia, Pennsylvania, 1983.
- [5] - ASTM , Modified Salt Spray testing (G85) , Vol. 3.02 , Philadelphia, Pennsylvania, 1983.
- [6] - Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip A. Schweitzer, New York, 1983, pp. 469-495.
- [7] - American Society for Metals, Metals Handbook 9 th Edition, Vol. 13, Corrosion, 1987, pp. 893.
- [8] - Corrosion DATA SURVEY , Nelson, NACE ,1968 .
- [9] - FONTANA,M.G.,Greene,N.D., Corrosion Engineering, McGraw Hill, 1967.
- [10] - UHLIG, H.H, Corrosion and corrosion Control, J. Wiley and Sons,1963.

- [11] - VIOLETTE,R.,Etude de corrosion à l'intérieur de l'épurateur à lit de balles flottantes, 46-C, Rapport SECAL UE-018-83, 1983, 22 p.
- [12] - MILVAINE , The electrostatic precipitator manual, The McILVAINE Company, 1987, pp. 150.1-150.7.
- [13] - N.A.C.E. , Solving Corrosion Problems in the air pollution control industry, National Association of Corrosion Engineers, Buffalo, October 14-16, 1987
- [14] - LAFORTE,J-L.,Allaire, M-A,Lavigne, L., Etude de la corrosion de différents matériaux, Février 1988, 139 p.
- [15] - N.A.C.E., Corrosion Basics , An Introduction , Houston , Texas, 1984 pp. 13-19, 309-336.
- [16] - American Society for Metals, Metals Handbook 9 th Edition, Vol. 13, Corrosion, 1987, pp. 18-24
- [17] - DORLOT, J.M., Baïllon, J.P. et Masounave, J.,Des Matériaux , 2e édition, Ecole Polytechnique de Montréal, 1986, pp. 201-239.
- [18] - American Society for Metals, Metals Handbook 9 th Edition, Vol. 13, Corrosion, 1987, pp. 30-33
- [19] - STERN, M., Geary, A.L., J. Electrochem. Soc., Vol 104, 1957, p. 56.
- [20] - STERN, M., Geary, A.L., J. Electrochem. Soc., Vol 105, 1958, p. 638.
- [21] - GHALI, E. , Corrosion des métaux et alliages dans la solution des épurateurs humides de la SECAL, 15 février 1987,63 p.

- [22] - FRATESTI, R. Statistical Estimate of the Piting Potential of AISI 316L Stainless Steel in 3,5% NaCl measured by means of two electrochemical methods, NACE, 1985, pp. 114-117
- [23] - DROUIN, R., Les aciers inoxydables dans les installations de dessalement d'eau de mer, Matériaux et techniques, Janv-Fév 1976.

ANNEXE I

COMPOSITION CHIMIQUE DES MATERIAUX

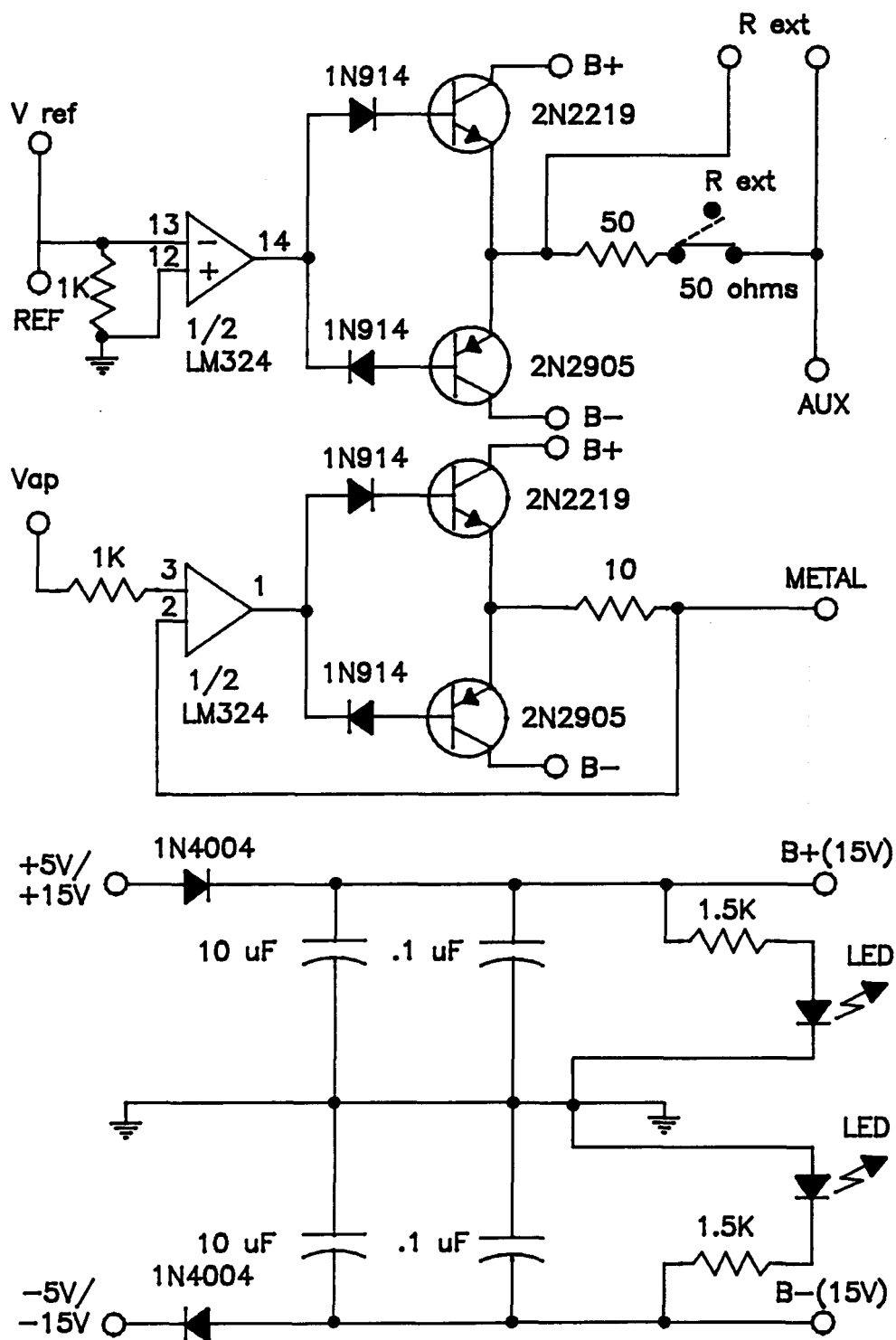
COMPOSITION CHIMIQUE DES MATERIAUX

Nuance	C	S	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Mo	Fe	Co
A-36	0,04	0,007	0,26	<0,04	0,02	0,008	0,01	<0,01	bal	---
Van	0,07	0,004	0,59	<0,04	0,002	0,03	0,004	<0,01	bal	---
Hazalet	0,09	0,006	0,31	0,34	0,29	0,79	0,34	<0,01	bal	---
A-242	0,11	0,008	0,93	0,20	0,33	0,41	0,28	<0,01	bal	---
Cuivre	0,01	0,004	<0,001	<0,02	<0,002	<0,001	bal	<0,005	---	---
Nickel 200	0,03	0,003	0,19	0,08	bal	<0,001	---	<0,005	---	---
Cupro- nickel	0,02	0,006	0,53	<0,03	30,3	0,001	bal	<0,005	0,02	0,5
Monel 400	0,16	0,003	0,79	0,20	bal	0,35	29,8	0,03	0,04	0,9
Hastel- loy C-276	0,01	0,003	0,31	0,22	45,1	12,9	0,08	13,1	0,61	5,7
316L	0,019	0,004	1,51	0,45	11,8	13,2	0,35	1,77	bal	0,43
317L	0,029	0,001	1,56	0,68	15,6	14,0	0,35	2,80	bal	0,16
2205	0,028	0,001	1,46	0,41	5,5	20,1	0,07	4,04	bal	0,12
904L	0,029	0,001	1,38	0,76	24,7	15,3	1,67	4,38	bal	0,43

ANNEXE II

SCHEMA DU CIRCUIT ELECTRONIQUE

SCHEMA DU CIRCUIT ELECTRONIQUE



ANNEXE III

**PROGRAMME PERMETTANT D'EFFECTUER
LE BALAYAGE ET LA LECTURE DES POTENTIELS**

```

INTEGER*2 ADAPT,DEVICE,CHANLO,CHANL1,CHANL2,CHANL3,CTRL
REAL T1(2000),T2(2000),T3(2000),T0(2000)
INTEGER RAW1,RAW2,RAW3,STAT,CHANL4,CHANL5
INTEGER*2 ADAPT2,RAW4,RAW5,RAW6,RAW0
LOGICAL TEST
CHARACTER*2 NFIN
C=====
C
C INITIALISATION DES VARIABLES
C
C=====
TEST=.TRUE.
ADAPT=0
ADAPT2=1
DEVICE=9
CHANLO=0
CHANL1=1
CHANL2=2
CHANL3=3
CTRL=0
STAT=0
TIME=0.0
TIME=0.0
IDEP=1600
IFIN=2663
C
C CHOIX DE LA RESISTANCE DE MESURE
C *****
C
199 WRITE(*,198)
198 FORMAT(6X,//////////,6X,'QUEL EST LA RESISTANCE DE MESURE ?',/,
- /,4X,'A) Resistance de 5 Ohms ==> I max = 1000 mAmp.',
- /,4X,'B) Resistance de 10 Ohms ==> I max = 500 mAmp.',
- /,4X,'C) Resistance de 25 Ohms ==> I max = 200 mAmp.',
- /,4X,'D) Resistance de 50 Ohms ==> I max = 100 mAmp.',
- /,4X,'E) Resistance de 100 Ohms ==> I max = 50 mAmp.',
- ///,6X,' CHOIX ==> (A,B,C,D,E) ',/,6X,'>> ',)$)
READ(*,167)NFIN
IF(NFIN.EQ.'A')THEN
    VAR=5.0
ELSE
    IF(NFIN.EQ.'B')THEN
        VAR=10.0
    ELSE
        IF(NFIN.EQ.'C')THEN
            VAR=25.0
        ELSE
            IF(NFIN.EQ.'D')THEN
                VAR=50.0
            ELSE
                IF(NFIN.EQ.'E')THEN
                    VAR=100.0
                ELSE
                    GOTO 199

```

```

                ENDIF
            ENDIF
        ENDIF
    ENDIF
C
C    DEBUT DU TEST DE POLARISATION
C    *****
C
    CALL AOUS(ADAPT,DEVICE,CHANL1,CTRL,IDEP,STAT)
99 WRITE(*,98)
98 FORMAT(6X,//////////,6X,'PRET POUR LE TEST DE POLARISATION ?',
- ' (O ou N) ',/,6X,'>> ',)$)
    READ(*,167)NFIN
167 FORMAT(A2)
    IF((NFIN.NE.'N').AND.(NFIN.NE.'O'))GOTO 99
    IF(NFIN.EQ.'N')GOTO 500
C=====
C
C OUVERTURE DU FICHIER DE DONNEE
C
C=====
    OPEN(99,FILE='LISE.DAT',STATUS='OLD')
    WRITE(99,87)
    WRITE(*,87)
87 FORMAT(////,6X,'V(o) (v)',3X,'Vin (volt)',5X,'Ip (uA)',5X,
- ' TEMPS',//)
C=====
C
C ACQUISITION DE DONNEES
C
C=====
    DO 14 I=1,1080
        CALL AOUS(ADAPT,DEVICE,CHANL1,CTRL,IDEP,STAT)
        CALL DELAY(ADAPT,1220,STAT)
C
C VOLTAGE APPLIQUEE
C
    T1(I)=(FLOAT(IDEP+1)-2048)*5.0/2048.0
C
C
C LECTURE DU VOLTAGE "Vo"
C
    CALL AINS(ADAPT,DEVICE,CHANL0,CTRL,RAW0,STAT)
    TO(I)=(FLOAT(RAW0)-2048)*5.0/2048.0
C
C LECTURE DU VOLTAGE AU BORNE DE LA RESISTANCE
C
    CALL AINS(ADAPT,DEVICE,CHANL2,CTRL,RAW2,STAT)
    T2(I)=(FLOAT(RAW2)-2048)*5.0/(VAR*0.002048)
    AMEMO=ABS(T2(I))
    IF(AMEMO.LT.9000.0)THEN
        CALL AINS(ADAPT,DEVICE,CHANL3,CTRL,RAW3,STAT)
        T2(I)=(FLOAT(RAW3)-2048)*5.0/(VAR*0.02048)

```

```

      AMEMO=ABS(T2(I))
      IF(AMEMO.LT.900.0)THEN
        CALL AINS(ADAPT,DEVICE,CHANL1,CTRL,RAW4,STAT)
        T2(I)=(FLOAT(RAW4)-2048)*5.0/(VAR*0.2048)
      ELSE
      ENDIF
    ELSE
    ENDIF
    TIME=TIME+1.22
    IDEP=IDEP+1
    T3(I)=TIME
    WRITE(*,11)T0(I),T1(I),T2(I),T3(I)
14 CONTINUE
C=====
C
C ECRITURE DES DONNEES
C
C=====
DO 15 I=1,1080
  IF(T2(I).EQ.0.0)T2(I)=0.2
  WRITE(99,11)T0(I),T1(I),T2(I),T3(I)
15 CONTINUE
11 FORMAT(3X,F10.5,3X,F10.5,3X,F10.1,3X,F7.1)
IF(STAT.NE.0) THEN
  WRITE(*,200) STAT
  STAT=0
  TEST=.FALSE.
ENDIF
IF (STAT.NE.0) THEN
  WRITE(*,100) STAT
  STAT=0
  TEST=.FALSE.
ENDIF
IF ( TEST ) WRITE(*,101)
101 FORMAT(1X,'EXECUTION COMPLETEE NORMALEMENT. '/')
100 FORMAT(1X,'ERREUR DANS EXECUTION (CHANL1) ',I6,/)
200 FORMAT(1X,'ERREUR DANS EXECUTION (CHANLO) ',I6,/)
500 END

```

ANNEXE IV

PROCEDURE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

PRINCIPALES ETAPES DE LA PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons avant l'exposition à la liqueur comporte les neuf étapes suivantes:

1. Polissage des échantillons au papier de carbure de silice 120 (minimum).
2. Lavage à l'eau déminéralisée.
3. Dégraissage à l'acétone.
4. Nettoyage chimique dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée pendant deux minutes à 25°C.
5. Lavage à l'eau déminéralisée.
6. Lavage à l'éthanol 99,5%.
7. Séchage à l'air chaud.
8. Séchage au dessicateur avec silicagel pendant 24 heures.
9. Pesage avec une balance analytique METTLER AE-200.

Après les essais, les échantillons exposés à la liqueur sont nettoyés chimiquement dans une solution d'acide qui diffère selon le métal. Ce nettoyage chimique occasionne une perte d'épaisseur négligeable (moins de 0,01 MPA). Le tableau de la page suivante identifie les solutions utilisées pour chaque classe de métaux et alliages testés.

SOLUTIONS CHIMIQUES DE NETTOYAGE DES ECHANTILLONS
APRES LES ESSAIS DE CORROSION

Matériau	Solution de nettoyage	Temps d'immersion
Aciers doux	1000 ml HCL (conc.) 20 g Sb_2O_3 50 g $SnCl_2$	Jusqu'à 25 minutes à 25°C
Alliages de Ni et de Cu	500 ml HCL (conc.) 500 ml H_2O déminéralisée Barbottage avec N_2	1-3 minutes à 25°C
Aciers inoxydables	100 ml HNO_3 (conc.) 900 ml H_2O à 60°C Chauffage à 60°C	20 minutes

ANNEXE V

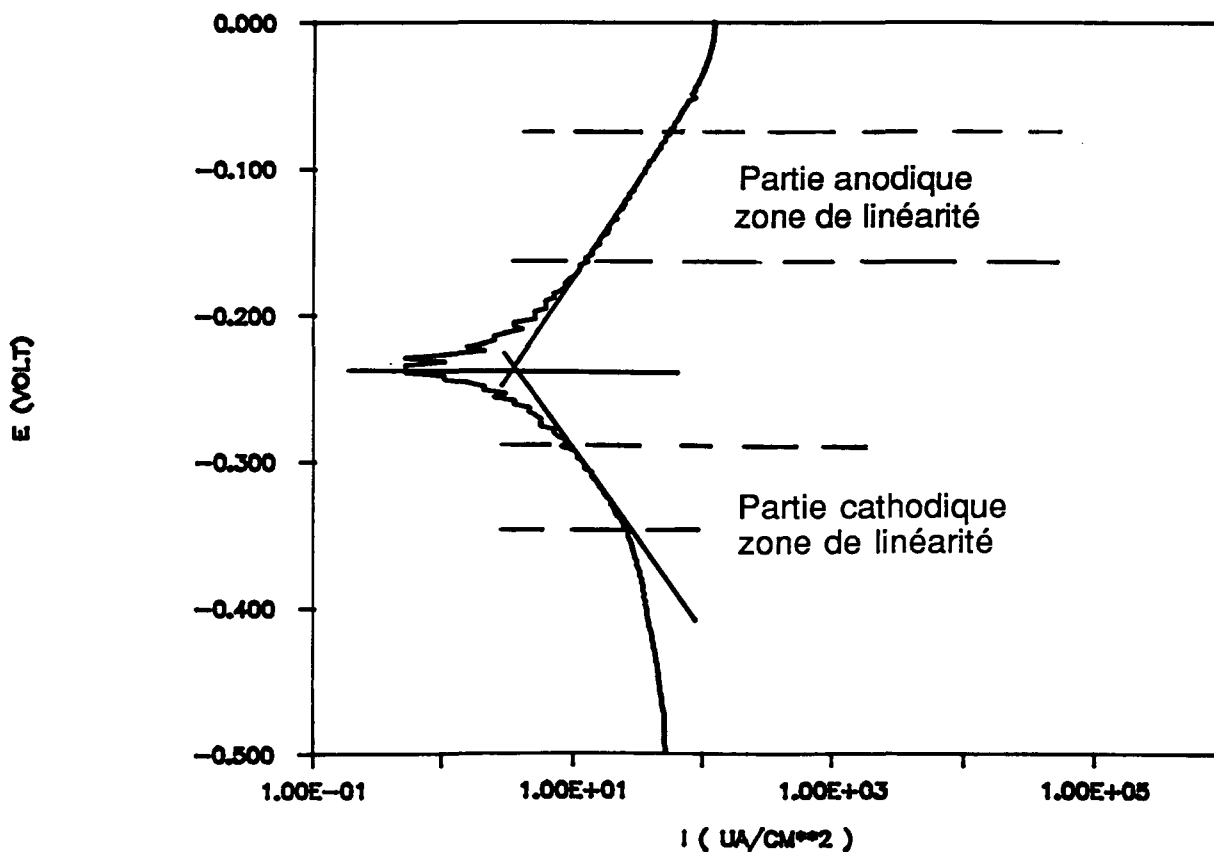
METHODE UTILISEE POUR DETERMINER LES PENTES DE TAFEL

EXEMPLE DE CALCUL

Détermination des pentes de Tafel

La littérature consultée est souvent imprécise quant à la méthode qui doit être utilisée pour calculer les pentes de Tafel à partir des courbes obtenues expérimentalement. Les exemples font toujours référence à des courbes de polarisation dont les zones de linéarité sont parfaitement définies, ce qui n'est pas le cas en pratique.

Cet exemple décrit les étapes suivies pour déterminer les pentes de Tafel (β_a et β_c). La figure ci-dessous représente la courbe de polarisation du nickel pour une zone d'environ ± 250 mV de chaque côté du potentiel de corrosion. C'est dans cette intervalle que doit être délimitée la zone de linéarité de la partie anodique et la partie cathodique.



1) Calcul de la pente anodique

- Deux points expérimentaux sont choisis dans la partie anodique :

$$E_1 = -151.37 \text{ mV} \quad i_1 = 30.3 \mu\text{a/cm}^2$$

$$E_2 = -117.19 \text{ mV} \quad i_2 = 58.6 \mu\text{a/cm}^2$$

$$E_{\text{corr}} = -219 \text{ mV}$$

En considérant l'équation de Tafel :

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad (1)$$

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (2)$$

Puisque que les deux points expérimentaux sont situés dans la partie linéaire alors :

$$\beta_1 = \beta_2 \quad (3)$$

on obtient :

$$\frac{E_1 - E_{\text{corr}}}{\log \frac{i_1}{i_{\text{corr}}}} = \frac{E_2 - E_{\text{corr}}}{\log \frac{i_2}{i_{\text{corr}}}} \quad (4)$$

E_1 , E_2 , i_1 et i_2 représentent respectivement les valeurs de potentiels (mV) et de courants ($\mu\text{a/cm}^2$) obtenues expérimentalement. E_{corr} est le potentiel de corrosion et i_{corr} est le courant de corrosion. En remplaçant par les données expérimentales on obtient :

$$\frac{67.63}{\log \frac{30.3}{i_{\text{corr}}}} = \frac{101.81}{\log \frac{58.6}{i_{\text{corr}}}} \quad (5)$$

Par la suite, des valeurs de i_{corr} sont générées pour satisfaire l'équation (5) à l'aide d'un tableau de calcul élaboré avec le logiciel Lotus 123. Ainsi, le courant de corrosion $i_{\text{corr}} = 8.216 \mu\text{a/cm}^2$ et la pente anodique $= 119.32 \text{ mV}$

La même méthode est ensuite utilisée pour la seconde partie de la courbe de polarisation de façon à évaluer l'autre pente (β_c).

La courbe de polarisation obtenue avec le nickel présente une zone de linéarité assez bien définie dans la partie anodique. Il est toutefois plus difficile de délimiter une zone de linéarité lorsque les deux parties de la courbe de polarisation comportent certaines fluctuations. La même méthode est alors utilisée, mais les valeurs choisies doivent être assez rapprochées.

ANNEXE VI

ANALYSES CHIMIQUES DES LIQUEURS DE RECIRCULATION

Analyses chimiques des liqueurs de recirculation

Analyses chimiques		Liqueur	
		pH=5,4	pH=2,2
Ca ⁺⁺	(ppm)	< 0,1	< 1,0
Na ⁺	(g/l)	19	0,14
F ⁻	(g/l)	10,8	0,89
SO ₄ ⁻⁻	(g/l)	11,2	0,21
Al ⁺⁺⁺	(ppm)	8,0	195
Cl ⁻	(ppm)	560	70