

Publication Scientifique et Technique
N° 28

LA CORROSION DU CUIVRE
PAR LES EAUX DE DISTRIBUTION
(Commission n° 10 du CEFRAÇOR)

Février 1985

LA CORROSION DU CUIVRE

PAR LES EAUX DE DISTRIBUTION

Rédigé par M. BILLIAU, Tréfinétaux
G. GRÉGOIRE, C.N.R.S.
J.-P. LABBÉ, E.N.S.C.P.
J. LÉDION, E.N.S.A.M.

Ce travail a été effectué dans le cadre de la commission n° 10 du

CENTRE FRANCAIS DE LA CORROSION

Avec la participation de :

MM.	POIRIER	Président de la Commission
	ALPHANDARY	E.D.F.
	ARNAUD	Centre Technique de la Fonderie
	DERRIEN	C.S.T.B.
	HAMOU	C.A.T.E.D.
	LEGRAND	Service des Eaux, Ville de Paris.
	LEROY	Contrôle des Eaux, Ville de Paris.
Melle	NEVEU	L.N.E.
MM.	RICHET	Centre Technique du Cuivre
	WEILL-COULY	F.F.A.H.R.

CORROSION DU CUIVRE PAR LES EAUX DE DISTRIBUTION

Avant-Propos	2
Introduction	4
I - Généralités	5
1 - Facteurs de corrosion	
2 - Morphologie de la corrosion	
3 - Un comportement électrochimique original : le cuivre dans l'eau	
II - Corrosion uniforme	8
III - Corrosion par piqûres type I	9
1 - Morphologie	
2 - Influence de la nature de l'eau	
3 - Influence de l'état de surface du métal	
4 - Mécanisme de la piqûration type I	
5 - Utilisation de l'abaque de Lucey	
IV - Corrosion par piqûres type II	45
1 - Morphologie	
2 - Influence de la nature de l'eau	
3 - Mécanisme de la piqûration	
V - Corrosions d'origines diverses	50
VI - Conclusion	53
VII - Bibliographie	54
VIII - Annexes	56
1 - Ordres de grandeur des constantes	56
2 - Influence de la mise en stagnation et de la lumière blanche sur le potentiel d'électrode du cuivre	58
3 - Diagramme de Pourbaix	61
4 - Modèle de bulletin d'analyse d'eau	73

AVANT-PROPOS

Le problème du mécanisme de la corrosion du cuivre par les eaux de distribution n'est autre qu'un problème de thermodynamique, comme, par exemple, pourrait-on dire, la corrosion des métaux ferreux. Mais, on constatera dès le début de la présente étude, qu'il n'y a aucun lien commun entre ces deux problèmes, et que leur comparaison est abusive.

On peut se demander, cependant, pourquoi la littérature, du moins en France est beaucoup plus pauvre lorsqu'il s'agit de corrosion du cuivre que lorsqu'il s'agit de corrosion des métaux ferreux. Sans doute trouve-t-on dans nos bibliothèques de nombreuses études sur le cuivre, mais elles sont fragmentaires et il est très difficile, voire impossible, de les rassembler pour obtenir un tout cohérent. Cette situation peut être expliquée par le peu d'intérêt qu'éprouvaient les ingénieurs pour l'étude de très rares cas de corrosion à une époque où les tubes de cuivre ne connaissaient pas, en France, les développements considérables dont ils sont l'objet aujourd'hui.

Mais il est une autre raison : le cuivre est un métal noble, les trois premiers états d'oxydation, Cu , Cu^+ , Cu^{2+} , aboutissent à deux systèmes d'équilibre avec les notions de dismutation et d'acido-basicité, que seuls peuvent affronter les spécialistes et cela explique encore la rareté des documents sur ce sujet.

Au cours d'une réunion de notre Commission n° 10 (Corrosion par les eaux), la question de la corrosion du cuivre a été examinée.

La raison d'être du CEFRACOR étant d'apporter son aide aux ingénieurs et industriels tourmentés par quelque problème, il convient que cette association possède une documentation sur la question posée, d'une tenue scientifique telle que l'on puisse y trouver les explications souhaitables et les remèdes efficaces.

Or, sur la corrosion du cuivre, la Commission a dû convenir que le CEFRACOR était très pauvre et c'est ainsi qu'il fut décidé d'entreprendre la rédaction de la présente monographie sur la corrosion du cuivre.

Ce travail est le fruit de recherches, de calculs, de considérations, qui ont occupé la Commission plusieurs années ; il a été mené à bonne fin grâce à M. BILLIAU, de Tréfinmétaux, Mme G. GRÉGOIRE et M. J.P. LABBÉ, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et M. LÉDION, de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, qui en ont assuré la rédaction définitive. Qu'ils trouvent ici, nos chaleureux remerciements.

Il semble indispensable d'attirer l'attention du lecteur sur les dernières pages du document qui ont pour titre "Annexe IV". Les recommandations qui concernent les analyses d'eau sont d'une importance capitale.

Les laboratoires doivent comprendre que leurs analyses sont des documents sur lesquels des ingénieurs travaillent et procèdent à des calculs. Une analyse où, par exemple Ca^{2+} et Mg^{2+} sont bloqués ensemble, ou bien sur laquelle la température de l'eau sous analyse n'est pas indiquée est une analyse parfaitement inutile dont on ne peut rien tirer puisque l'on ne peut construire la courbe d'équilibre calcocarbonique de l'eau considérée, et tout l'ouvrage perd son intérêt.

Les rédacteurs de cette monographie ont réussi à présenter aussi simplement que possible des théories fort compliquées. Les calculs et les équations sont toujours accompagnés de commentaires de lecture facile qui permettent aux non spécialistes de comprendre plus aisément les développements théoriques et c'est aussi pour ces raisons que nous sommes sûrs que ce petit ouvrage sera bien accueilli.

G. POIRIER

Président de la Commission
"Corrosion par l'eau"

CORROSION DU CUIVRE PAR LES EAUX DE DISTRIBUTION

INTRODUCTION

L'utilisation du cuivre pour la distribution d'eau sanitaire présente, entre autres, deux avantages : une grande facilité de mise en forme et une bonne résistance à la corrosion. Cependant quelques dommages ont été constatés dans des installations sanitaires. Nous nous proposons de faire le point sur les différentes formes de corrosion par l'eau des réseaux de distribution et sur les différents moyens de les éviter ou d'y remédier.

Il est bon de rappeler que le cuivre utilisé pour les canalisations correspond à la classe Cu_b norme AFNOR 53-100 c'est à-dire qu'il s'agit d'un métal dont la pureté est d'au moins 99,90 %, désoxydé au phosphore et dont la teneur résiduelle en ce dernier élément est comprise entre 0,013 et 0,05 %. Le métal est livré soit à l'état écroui (cuivre dur) soit à l'état recuit (en couronne) soit dans un état intermédiaire (1/2 dur, 1/4 dur) et souvent en 0,8 mm ou 1 mm d'épaisseur.

En 1979 la consommation française de tubes de cuivre a été de 67 000 tonnes ce qui représente environ 76 800 km de tubes

- 75 % pour le bâtiment soit 50 000 tonnes
- 25 % pour l'industrie.

Sur la part réservée au bâtiment, 72 % sont utilisés à usage sanitaire, en particulier à la distribution d'eau au robinet (86 %).

I. GENERALITES

I.1. Facteurs de corrosion

La complexité des phénomènes de corrosion rencontrés dans la pratique est due le plus souvent à l'intervention simultanée de plusieurs facteurs :

- nature de l'eau, température, aération, pollution (sulfures, et sels d'ammonium)
- nature du métal, structure et état de surface
- dépôts superficiels exogènes, protecteurs ou non
- couples galvaniques
- contraintes statiques ou cycliques
- vitesses relatives du fluide et de la pièce
- courants vagabonds

I.2. Morphologie de la corrosion

- Corrosion uniforme dite "généralisée" : lente, généralement elle n'altère pas la durée de vie du tube, ni les caractéristiques du métal.

- Corrosion perforante : se présente sous deux aspects différents selon la nature du métal, la nature de l'eau et sa température :

. Le type "pitting 1" apparaît sur des réseaux d'eaux froides assez fortement minéralisées et sur du cuivre recuit ou demi-dur. Elle est très souvent liée à la présence d'un film de résidus carbonés (ou même d'oxydes) et d'eaux de composition particulière.

. Le type "pitting 2" (rare en France) apparaît sur des réseaux d'eaux chaudes assez peu minéralisées, de $\text{pH} < 7,4$ avec un rapport de concentrations $\frac{|\text{HCO}_3^-|}{|\text{SO}_4^{2-}|}$ inférieur à l'unité

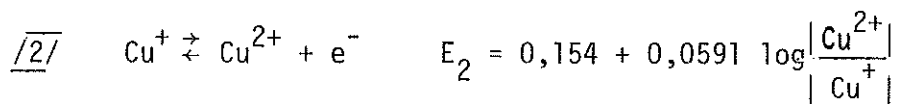
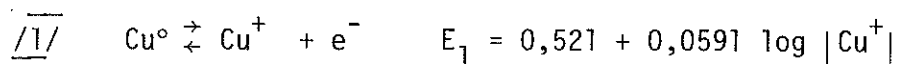
(c'est-à-dire contenant une quantité assez importante de sulfates). Nous verrons plus loin le mécanisme de formation de ces piqûres.

- Corrosion-érosion et cavitation : liées, en général, à la vitesse de circulation de l'eau et à la géométrie de l'installation. Ce type de corrosion présente une morphologie caractéristique dite "en fer à cheval".

I.3. Un comportement électrochimique original : le cuivre dans l'eau

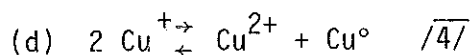
Pour simplifier un exposé dont le propos n'est pas de montrer l'exactitude des calculs thermodynamiques, mais bien de faire comprendre les idées correspondantes, on confondra activités et concentrations, en ne conservant que l'ordre de grandeur des constantes conditionnelles que cette démarche implique. De même, la formation de complexes solubles, lorsqu'elle ne change pas le raisonnement, sera systématiquement ignorée, même si elle n'est pas négligeable (cas de CuCl_2^- par exemple). Un formulaire rassemble les constantes ainsi définies avec les équilibres correspondants, énoncés dans l'ordre de l'exposé. Ce sont donc des concentrations, aisées à utiliser, qui apparaissent dans ces constantes (annexe 1).

Les espèces correspondant aux trois premiers états d'oxydation du cuivre dans l'eau sont : le cuivre Cu, l'ion cuivreux Cu^+ , l'ion cuivrique Cu^{2+} . On peut donc considérer les systèmes électrochimiques :



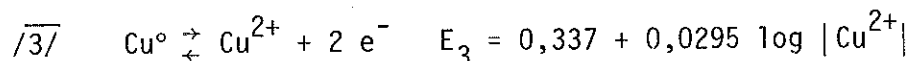
On constate une situation paradoxale : le potentiel standard du premier système est supérieur à celui du second : l'oxydant de $\overline{1/}$ (Cu^+) réagit avec le réducteur de $\overline{2/}$ (c'est-à-

dire Cu^+). En d'autres termes, Cu^+ se détruit lui-même dès que sa concentration atteint un certain niveau (on dit qu'il se dis-mute) car il ne peut y avoir qu'une seule valeur de potentiel à l'équilibre : $E = E_1 = E_2$. En appliquant cette condition, on trouve un équilibre



la constante correspondante (de dismutation) est $K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1,6 \times 10^6$

Cet équilibre est effectivement fortement déplacé vers la droite, et macroscopiquement le système que l'on observera sera :



Le potentiel reste toujours unique : $E = E_1 = E_2 = E_3$; il est

lié au rapport $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} (E_2)$.

Mais cette écriture de l'équation 3 est trompeuse. Elle masque l'espèce essentielle Cu^+ qui se trouve en concentration toujours faible, mais jamais nulle, en présence de son métal. En particulier, si un précipité se trouve suffisamment insoluble pour ne laisser subsister à l'équilibre que des quantités de Cu^+ inférieures à celles prévues par l'équilibre (d) de dismutation, celui-ci se déplace vers la formation de Cu^+ au détriment de Cu^{2+} et Cu^0 : on aura alors stabilisé le degré d'oxydation I du cuivre, par exemple en formant $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ ou $\text{CuCl} \downarrow$ (solides).

Il faut également avoir en mémoire le fait qu'augmenter le potentiel en présence de cuivre signifie des teneurs croissantes en Cu^{2+} /3/, mais aussi en Cu^+ /1/. En l'absence du métal, le seul système est E_2 : pour une somme $[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}^+] = \text{constante}$, une augmentation du potentiel signifie une élévation de la concentration en ions cuivriques, mais une diminution de la concentration en ions cuivreux. Dans les deux cas, les proportions relatives de Cu^{2+} et Cu^+ sont réglées par la valeur du potentiel, suivant E_2 .

II. CORROSION UNIFORME

Dès le contact du cuivre avec l'eau sanitaire qui contient toujours de l'oxygène, l'oxydation primaire du cuivre amène le développement d'une pellicule d'oxyde cuivreux Cu_2O . En outre en présence de dioxyde de carbone (gaz carbonique) libre, il y a diminution du pH, une légère dissolution du métal et formation d'hydroxycarbonates de cuivre très peu solubles (sels improprement appelés "carbonates basiques").

Cette attaque est lente et n'altère pas la durée de vie du tube ; elle se ralentit normalement avec le temps et s'arrête souvent après quelques mois. Les hydroxycarbonates de cuivre forment un revêtement protecteur d'autant plus efficace qu'il peut se déposer en même temps du carbonate de calcium provenant de l'eau. Dans le cas d'eau traitée, il est souhaitable de s'assurer que l'eau reste proche de l'équilibre calco-carbonique. Une précaution nécessaire (mais non suffisante) consiste à maintenir un TH final supérieur d'au moins 8°F à la différence TH initial - TAC initial.

Dans le cas particulier d'un CO_2 libre important (pH assez faible), la corrosion uniforme se trouve favorisée, surtout en présence de complexants (l'ion HCO_3^- est inclus dans cette catégorie) : c'est le phénomène des "eaux bleues" (tâches bleu-vert visibles sur les appareils sanitaires).

III. CORROSION PAR PIQUES (TYPE 1)

Statistiquement la cause historique principale de ce type de corrosion semble être l'existence d'un film continu de matières carbonées provenant par exemple des résidus de lubrifiants utilisés pour l'étirage, résidus pyrolysés lors du recuit. Cette forme de corrosion concerne spécialement les cuivres recuits. La présence de traces de lubrifiants sur des tubes étirés à froid non recuits ne semble pas avoir d'effet néfaste.

Nous verrons que le mécanisme de la piquûration est complexe et met en jeu de nombreux facteurs.

III.1. Morphologie de la corrosion : (figures 1, 2)

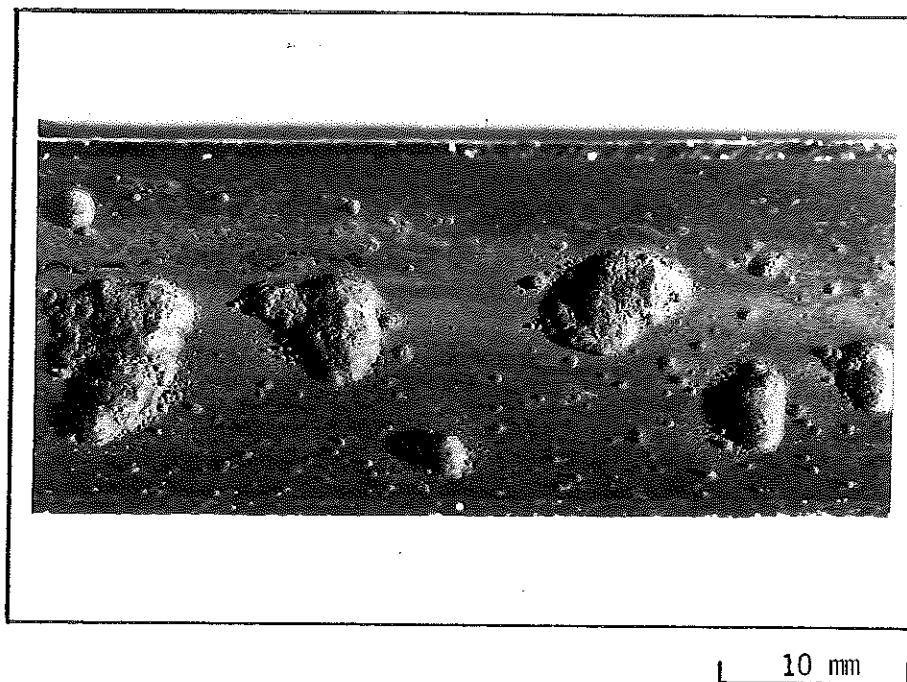
Les piquûres sont grossièrement hémisphériques ou possèdent la forme d'une soucoupe, elles contiennent du chlorure cuivreux et de l'oxyde cuivreux ; elles sont surmontées d'une pustule d'hydroxycarbonate ("carbonate basique") de cuivre vert contenant du carbonate de calcium. La paroi interne du tube, brun rouge, d'aspect glacé ou brillant, est recouverte d'un dépôt verdâtre de "tartre", régulier, souvent détachable en plaques, contenant des traces de produits de corrosion du cuivre.

III.2. Influence de la nature de l'eau :

Ce type de corrosion est généralement associé à des eaux froides de sources profondes, moyennement ou fortement minéralisées, donc de faible résistivité électrique. Le pH est souvent compris entre 7 et 7,8.

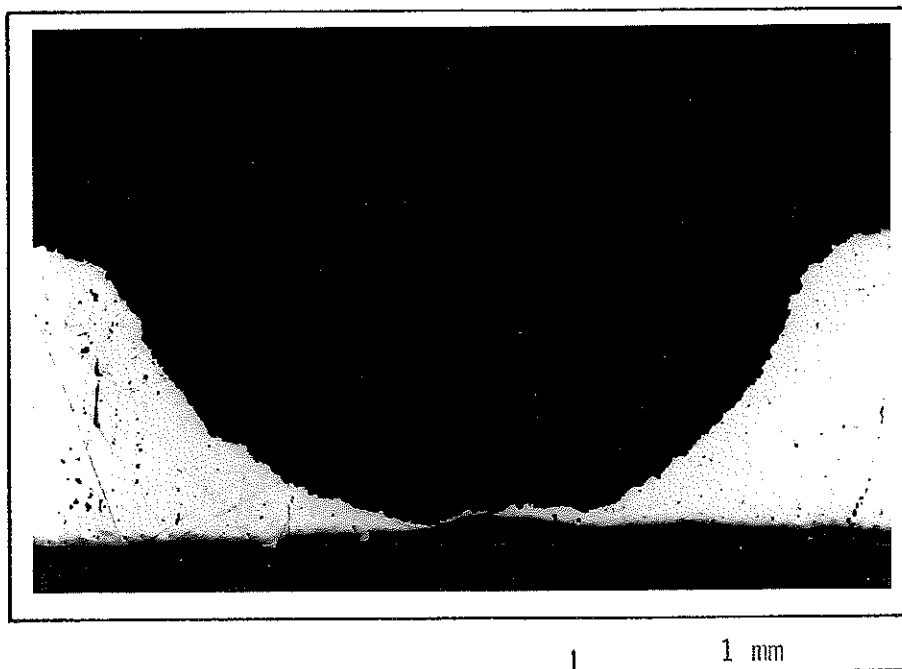
On constate que les piquûres se produisent généralement avec des eaux de forage profond et rarement avec les eaux de surface. Celles-ci contiendraient des matières organiques qui modi-

Caractéristiques morphologiques de la piqûration
Type I



Aspect intérieur d'un tube attaqué

Figure 1



Profil d'un cratère de corrosion

Figure 2

fient la formation d'oxyde cuivreux par l'eau. En l'absence de ces matières organiques l'oxyde cuivreux, peu adhérent, mal cristallisé, ne protège pas le cuivre. Au contraire, en présence de ces matières organiques, l'oxyde forme une couche adhérente qui protège contre la corrosion. Cet inhibiteur, suggéré en 1950 pour les eaux de la Grande-Bretagne (1), n'a pas encore été bien isolé ni identifié. Des expériences ont montré qu'il pourrait s'agir d'un colloïde chargé négativement, avec des propriétés acides, et qui peut être extrait par le chloroforme. A l'ultra-violet il donne une fluorescence bleuâtre ; une interprétation assez "hasardeuse" de son spectre d'absorption infrarouge peut laisser penser qu'il s'agit d'une delta-lactone non saturée (2), (3).

Un test assez spécifique permet de déduire la présence ou l'absence de cet inhibiteur en observant l'aspect de l'oxyde de cuivre formé à l'anode d'une cellule d'électrolyse contenant l'eau à expérimenter.

Une mise au point bibliographique de H.S. Campbell (4) résume les recherches menées jusqu'en 1971 ; un certain nombre d'entre elles n'ont d'ailleurs pas fait l'objet d'une publication .

C. Depommier (5) rapportant les 214 cas de piqûration observés en Belgique de 1956 à 1976, y dénombre 85 % de piqûrations de type 1. Le nomogramme qu'il présente est peu intéressant puisque le pH n'y est pas considéré, mais il dégage bien le fait important que la mise en équilibre calcocarbonique (vis-à-vis de CaCO_3) supprime cette piqûration.

Le point de vue américain apparaît dans une enquête menée en 1971 (6),(7). Le pitting 1 est associé à des eaux froides profondes ; 89 % d'entre elles sont situées dans le domaine $10 \text{ ppm} < [\text{CO}_2 \text{ dissous}] < 40 \text{ ppm}$ avec de l'oxygène dissous (10-12 ppm) et une teneur en sulfates 3 à 4 fois plus grande que celle des chlorures. Le pH se situe entre 7,0 et 7,8 mais, curieusement, les milieux plus acides réduiraient la tendance à la piqûration.

A Berlin, O. Von Franqué (8)(9)(10) disposait en 1975 de 100 cas de corrosion ; 62 d'entre eux relevaient de la piqûration de type 1. Il s'agissait à 89 % d'eaux froides dures, bien

minéralisées (notamment HCO_3^-), avec des pH de 6,5 à 7,5. Il constate une piqûration pour des teneurs en Cl^- comprises entre 10 et 100 ppm ; il n'établit pas de relation entre la piqûration et le CO_2 libre mais note que les eaux provoquant le pitting 1 contiennent de 30 à 200 ppm de sulfates et de 170 à 300 ppm d'espèces carbonatées tandis que celles qui provoquent le pitting 2 contiennent de 40 à 150 ppm de sulfates et moins de 50 ppm d'espèces carbonatées. Les résultats de Lucey sur l'analyse des eaux lui paraissent valables, mais il n'a pu utiliser le nomogramme correspondant que dans un nombre restreint de cas.

En effet, Lucey (1968) avait analysé 17 eaux et leur comportement vis-à-vis de la corrosion du cuivre (11). Il en avait tiré un nomogramme empirique, dont l'utilisation s'est révélée efficace par la suite dans l'étude de la tendance à la piqûration d'un certain nombre d'échantillons d'eaux (12)(13). Finalement, 121 eaux différentes ont pu être examinées.

J. Lédion et J. Lafourcade (14) reprenant l'analyse des 121 eaux testées par Lucey ont déterminé le caractère calcifiant ou agressif de ces eaux. Ils ont été conduits à faire les constatations suivantes :

- 1°) La tendance à la piqûration de type 1 (ou "pitting 1") est très forte lorsque les eaux sont agressives au marbre (ou à l'équilibre calco-carbonique).
- 2°) Lorsque l'eau est calcifiante la tendance à la piqûration est négligeable.

Ces constatations confirment bien le fait qu'une eau aggressive favorise la piqûration de type 1 sous réserve que d'autres conditions soient remplies (film de matières carbonées sur le cuivre par exemple...). Inversement une eau calcifiante ne conduit pas en principe à ce genre de corrosion.

Dans des travaux qui n'avaient pas de relation avec la corrosion du cuivre, Bell et Campbell ont d'ailleurs mis l'accent sur l'important taux de sursaturation vis-à-vis de CaCO_3 que l'on peut observer en présence d'acides humiques, constituants normaux

des eaux de surface (15). Le pH assez élevé de telles eaux (calcifiantes) et l'intervention d'un "inhibiteur" organique (toujours probable dans des matières organiques par essence) sont deux facteurs favorables à la non-piqûration.

En résumé, les eaux favorables au "pitting 1" sont des eaux froides de forage profond, assez dures, de pH inférieur à celui de l'équilibre calco-carbonique (agressives au marbre), avec une teneur en chlorures relativement faible (10-40 ppm) et un rapport sulfates/chlorures de l'ordre de 3 à 4.

III.3. Influence de l'état de surface du métal

L'état de surface résultant du procédé de fabrication des tubes a une grande importance dans la susceptibilité qu'ils présenteront à la corrosion par piqûres de type 1.

En 1950, la BNFMR (British Non Ferrous Metals Research Association), devenue depuis le BNFMTC (British Non Ferrous Metals Technology Centre) a constaté que sur 80 tubes perforés 63 contenaient plus de $1,9 \text{ mg/dm}^2$ de carbone et 7 seulement moins de 1 mg/dm^2 . Dans la même région, l'examen de 13 tubes non perforés indiquait qu'ils avaient tous moins de 1 mg/dm^2 de C. Les matières carbonées correspondantes proviennent de la pyrolyse, lors du recuit, des résidus de lubrifiants utilisés pour l'étirage des tubes.

L'importance de tels "films" a été reconnue par tous les auteurs (1)(5)(10)(16), mais ce n'est que récemment que des études structurales ont été menées pour connaître leur nature avec quelque précision. On a pu ainsi les distinguer essentiellement des films de "carbone" auxquels certains articles se contentent de faire allusion. Une publication récente de M. Billiau (société Tréfinmétaux) à l'occasion de la mise au point d'un nouveau type de tube en cuivre (17) montre par spectrométrie d'absorption infrarouge diverses fonctions organiques ; parmi celles-ci, le groupement $\text{C} = \text{O}$ a été mis en évidence également par spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique ("ESCA") (18). Cette dernière technique confirme également le fait que ces ma-

tières carbonées ne constituent pas un film mince, mais sont distribuées de manière sensiblement homogène dans toute l'épaisseur du revêtement de Cu_2O . Le danger potentiel lié à ces résidus carbonés étant maintenant bien établi, le nettoyage par abrasion des tubes après recuit permet une nette amélioration de leur résistance à la piquûration.

Certains fabricants sont même allés plus loin (17) en assurant, non seulement une grande propreté de surface (teneur en carbone inférieure à $0,06 \text{ mg.dm}^{-2}$), mais aussi la présence d'une couche protectrice d'oxyde (épaisseur de l'ordre du micromètre).

En effet des tubes de cuivre dans lesquels on a formé des films d'oxyde lors du recuit peuvent faire preuve d'une meilleure résistance à la corrosion par piquûres. Campbell cite à ce sujet des essais non publiés de Devroey et Depommier ainsi que deux séries d'expériences portant sur 3 ans et 4,5 ans en Hollande (4). Quelques oxydes formés à haute température peuvent cependant favoriser la piquûration. Les épaisses couches formées en particulier lors d'une opération de brasage à température trop élevée ou d'une durée excessive, sont constituées généralement d'oxyde cuivrique, et d'oxyde cuivreux en-dessous. Malgré tout, ces couches d'oxydes sont moins dangereuses que d'abondants résidus carbonés (5).

L'écrouissage défavorise la piquûration. Les premiers essais de Depommier, non publiés, sont cités par Campbell (4). Des essais plus complets, publiés en 1976 (5) montrent aussi plusieurs résultats intéressants. Par exemple :

- pour un temps de service donné, la profondeur moyenne $\bar{p}$ des piquûres est plus importante pour des tubes recuits que pour des tubes demi-durs, et surtout durs. Le tableau suivant montre un exemple pour un an de service, en 1975, dans une eau susceptible de provoquer une piquûration sur des tubes de cuivre désoxydé au phosphore, durs, demi-durs ou recuits (4). Tous ces tubes contenaient suffisamment de résidus de lubrifiant pour donner un "carbon black number" de 4 à 6 (soit $C = 0,5$ à $1,8 \text{ mg/dm}^2$)

Etat du tube	Nbre de tubes	Profondeur maximale des piqûres au bout d'1 an		
		< 0,1 mm	0,1 à 0,45 mm	> 0,45 mm
recuit	13	3 (23,1 %)	2 (15,4 %)	8 (61,5 %)
1/2 dur	62	41 (66 %)	13 (21 %)	8 (13 %)
dur	33	33 (100 %)		

- la profondeur moyenne des piqûres dépend beaucoup du type de fabrication. Elle est multipliée par quatre, toutes choses égales d'ailleurs, dans l'exemple cité, en comparant deux fabrications différentes en qualité demi-dur.

- le procédé d'obtention est moins important, le cuivre électrolytique étant moins dangereux que le cuivre désoxydé au phosphore, quel que soit l'écrouissage.

- l'allure des courbes $\bar{p} = f(a)$ où a représente l'abondance des résidus carbonés est toujours comparable, croissante après un seuil a_0 en-dessous duquel il n'y a pas piqûration.

III.4. Mécanisme de la corrosion par piqûre (type I)

III.4.1. Historique

Les premières études sur le mécanisme de la piqûration du cuivre ont été entreprises en 1953 par May (19) : il suggérait qu'il pouvait y avoir amorce de piqûre par rupture ou arrachement local des films d'oxyde protecteurs, ou par formation de piles d'aération différentielle sous les dépôts. Il fut le premier à mettre en évidence la présence de chlorure cuivreux solide à l'intérieur de la piqûre. Ce produit de corrosion jouerait le rôle d'un écran, empêchant la diffusion de l'oxygène de l'eau

vers la région anodique située au fond de la piqure et agissant comme dépolarisant anodique.

Campbell (3),(20) admet les hypothèses de May, insiste toutefois sur le fait que la piquuration se produit sur des tubes recouverts de films de matières carbonées et ne survient qu'avec des eaux d'un type particulier (voir le rôle de la composition de l'eau).

Pourbaix et ses collaborateurs (21),(22),(23),(24),(25) (26),(27) sont d'accord avec May sur l'importance du chlorure cuivreux dans la corrosion par piqures mais ils considèrent que dans certaines conditions limitant sa diffusion dans l'eau (par exemple sous un dépôt de Cu_2O ou de composés carbonatés), ce produit de corrosion primaire, métastable, s'hydrolyse pour former de l'oxyde cuivreux et de l'acide chlorhydrique. Dans de telles conditions le pH à l'intérieur de la piqure diminue, atteint localement une valeur comprise entre 2,5 et 4, le cuivre se dissout et son potentiel d'électrode est au-dessus d'une valeur critique comprise entre +20 et +77 mV/ECS environ.

Ce potentiel prévu théoriquement est confirmé par les mesures effectuées en dehors de la cavité (28) : la zone critique se situe alors entre 100 et 170 mV/ECS.

Enfin vers 1967 Lucey (29),(30) émet une nouvelle théorie dite de la "pile à membrane". Elle est la seule à bien rendre compte des principaux faits expérimentaux :

- Précipitation d'hydroxycarbonates de cuivre, globalement dénommés carbonate "basique" ou malachite, au-dessus de la piqure, dans un monticule caractéristique.

- Présence au même endroit de carbonate de calcium en quantité supérieure à celle du voisinage.

- Vitesse de piquuration : fonction du pH, de l'équilibre calco-carbonique, de la teneur en oxygène, notamment au niveau local.

- Piqure présentant grossièrement une symétrie de ré-

volution.

- Possibilité d'activer la piqûration en agissant sur des facteurs variés : potentiel, dépôt de matières carbonées (cause historiquement classique à laquelle les fabricants de tubes en cuivre restent attentifs), dépôts non adhérents (cas des parties horizontales des réservoirs, alimentées en ces produits par la corrosion uniforme des parties verticales), décollement des films d'oxyde cuivrique (brasage trop chaud, résidus d'auxiliaires de brasage tendre ou fort) etc... .

De plus, cette théorie ne nécessite pas de postuler sur la surface un type de carbone élémentaire qui, on le sait maintenant, ne s'y trouve pas (17),(18).

III.4.2. Interprétation de la théorie de la pile à membrane de Lucey

- 1 - Nous montrerons tout d'abord des différences fondamentales entre les systèmes du cuivre et du fer, car c'est une source essentielle d'erreur que de les croire comparables. Nous verrons ainsi intervenir les deux grandeurs importantes que sont le potentiel et le pH, avec le problème de la dismutation de l'ion acide Cu^+ (ion cuivreux).
- 2 - Les propriétés de semi-conducteur de la cuprite Cu_2O , oxyde non stoechiométrique, mettront ensuite en évidence les possibilités d'échange électronique entre un milieu extérieur et un espace confiné limité par une membrane d'oxyde Cu_2O .
- 3 - L'amorçage nous montrera comment, sur un support de matières carbonées par exemple, s'édifie une membrane de cuprite capable de créer un espace confiné et de transmettre à l'extérieur des électrons du métal ayant transité par le système cuivre-ions chlorures ; ce dernier système, à l'intérieur de la cavité, régénère la membrane, tout en acidifiant progressivement un milieu dont la force ionique va croissant.

- 4 - La propagation d'une piqûre établira le bilan réactionnel en soulignant les mécanismes locaux qui permettent d'interpréter la géométrie même de la piqûre et la localisation des produits de corrosion grâce à deux relais électroniques au service de l'oxygène : le système $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ et la membrane.
- 5 - L'état de régime permanent mettra en valeur l'amplitude du phénomène : suivant les conditions l'acidification locale peut aller jusqu'à la précipitation de chlorure cuivreux (caractéristique de ce type de piqûre même s'il n'est pas toujours présent), ceci à la surface même du métal (fond de la piqûre).
- 6 - Les facteurs du monogramme empirique de LUCEY réglant la tendance à la piqûration d'une eau pourront enfin recevoir une justification théorique, qu'ils soient essentiels (O_2 , pH) ou secondaires (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+).

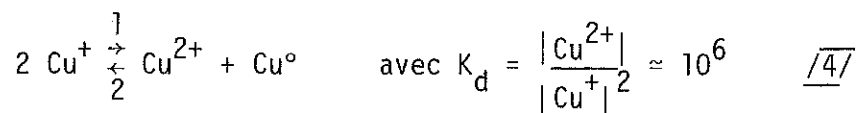
III.4.2.1. Systèmes du cuivre et du fer

Il est essentiel d'avoir bien présent à l'esprit le fait que ces deux systèmes sont fondamentalement différents, voire opposés, notamment par la compatibilité du degré d'oxydation intermédiaire avec les deux autres et les propriétés acides des ions correspondants. Le système du cuivre ne peut pas se comprendre par une analogie avec celui du fer. C'est bien la raison pour laquelle la forme même des piqûres est originale d'une part, et les mécomptes profonds si l'on cherche à faire intervenir les mêmes explications électrochimiques (aération différentielle avec grande cathode et petite anode...) d'autre part. Voyons donc les questions importantes de dismutation et d'acido-basicité.

- a) Dismutation (cf Annexe 1 pour les équilibres et les constantes)

Il est clair que la raison même de la corrosion est une oxydation, c'est-à-dire un échange électronique entre une es-

pèce qui capte des électrons (oxydant) et une autre qui les lui cède (réducteur). Les problèmes de potentiel sont donc essentiels. De ce point de vue l'ion cuivreux Cu^+ est un oxydant par rapport au cuivre dans le système Cu^+/Cu^0 /1/, mais un réducteur dans le système $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ /2/. La loi de Nernst exprime les potentiels E_1 et E_2 des deux systèmes, avec un potentiel normal du premier système ($E_1 = 0,521 \text{ V}$) supérieur à celui du second ($E_2 = 0,154 \text{ V}$). L'oxydant de /1/, c'est-à-dire Cu^+ , a toutes raisons de réagir aisément sur le réducteur de /2/, c'est-à-dire Cu^+ lui-même. Un tel ion, capable de s'auto-détruire, est donc fort peu stable en solution, ce qui ne veut pas dire qu'il n'existe pas ! Simplement, l'équilibre /4/, dit de dismutation, se trouve normalement déplacé vers la droite : en présence de beaucoup d'ions Cu^{2+} ne subsistent que fort peu d'ions Cu^+ .



La constante K_d , très grande, s'obtient en écrivant que le potentiel, en présence du métal, est unique : $E_1 = E_2$. Il revient au même de dire que les espèces en principe majoritaires sont Cu^{2+} et Cu^0 , visibles dans le système /3/, mais l'inconvénient est alors d'oublier qu'à l'équilibre, les trois espèces sont présentes (pour le fer, la présence de Fe^{3+} est incompatible avec celle de Fe^0 en présence de Fe^{2+}).

Le tableau I, où l'on applique K_d , montre d'ailleurs un fait curieux : si effectivement Cu^{2+} est la plupart du temps majoritaire, c'est l'inverse qui se produit aux très faibles concentrations : l'espèce Cu^+ est donc bien essentielle car toujours présente. C'est même souvent la limitation de son niveau que l'on constate macroscopiquement ; nous le verrons ici avec les exemples de Cu_2O et CuCl .

b) Acido-basicité

La seconde originalité de l'ion cuivreux Cu^+ est d'être un acide nettement plus fort que l'ion Cu^{2+} (alors que pour le

système du fer c'est l'ion ferrique Fe^{3+} qui est un acide plus fort que l'ion ferreux Fe^{2+} ; l'acidification dans les piqûres des aciers est d'ailleurs liée à ce type d'ion : Fe^{3+} ou Cr^{3+} ..).

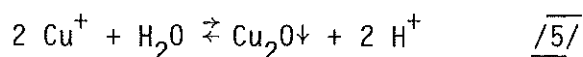
L'acidité suivant Brönsted-Lowry consiste en un échange de protons p^+ entre deux couples acide-base. Chaque ion doit être considéré comme solvaté, entouré de molécules de solvant qui lui sont liées. On a donc deux couples :



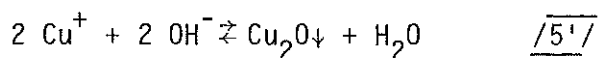
acide	base	conjuguée	particule	proton	acide	base	particule
							proton

Puisque la base d'un système (OH^-) capte la particule p^+ que peut libérer l'acide du second système ($\text{Cu}^+, n \text{H}_2\text{O}$), on ne voit pas cette particule, mais seulement la variation du niveau énergétique infligée au solvant : $|\text{OH}^-|$ diminue, ou, ce qui revient au même, $|\text{H}^+|$ augmente (ils sont liés par l'autodissociation $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$). On symbolise habituellement par Cu^+ l'espèce $\text{Cu}^+, n \text{H}_2\text{O}$.

De plus la base " Cu OH " se déshydrate spontanément pour donner un composé peu soluble : Cu_2O . Le solvant est donc modifié selon un équilibre repérable par son niveau de "pH" ($\text{pH} = - \lg |\text{H}^+|$).



Il est bien sûr équivalent d'écrire :



C'est le même milieu (le solvant "eau"). Il est modifié de la même manière par la même espèce : les ions cuivreux Cu^+ acidifient les solutions aqueuses ($|\text{H}^+|$ augmente et $|\text{OH}^-|$ diminue). La formulation /5'/ donne la valeur du pH au moyen du symbolisme représenté par un produit de solubilité :

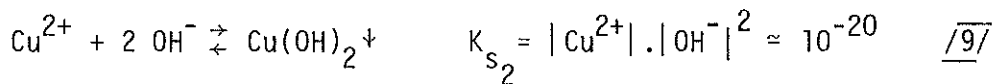
$$K_{s_1} = |\text{Cu}^+| \cdot |\text{OH}^-| \approx 10^{-15} \quad \underline{\underline{/6/}}$$

La constante d'autodissociation du solvant eau donne :

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad \underline{/7/}$$

D'où : $pH = -1 - \lg [Cu^+]$ /8/

L'équilibre /5/ conduit évidemment au même résultat. Pour comparer les propriétés acides de Cu^+ et de Cu^{2+} il suffit de considérer le second produit de solubilité



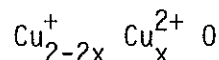
A niveau de concentration égal (10^{-3} par exemple), on voit que Cu^+ impose pH 2 et Cu^{2+} seulement pH 5,5, nettement moins acide. Il faut donc retenir que la cause de la diminution du pH est l'augmentation de la concentration en ions cuivreux (acides de Brönsted).

Le calcul du pH par /8/ a permis de compléter le tableau I.

Un fait apparaît déjà nettement : si les équilibres sont réalisés à tout instant, une augmentation du potentiel en présence du métal élève la concentration en ions cuivreux (E_1) et cuivriques (E_3), tout en fixant leurs proportions relatives (E_2); mais $[Cu^{2+}]$ croît beaucoup plus vite que $[Cu^+]$, et le milieu se concentre énormément aux alentours de pH 2-3 : la tendance à la diffusion vers l'extérieur devient très importante.

III.4.2.2. La cuprite (Cu_2O) est un semi-conducteur (de type p)

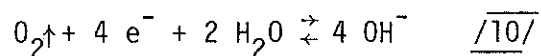
Dans les conditions les plus habituelles, le responsable de l'oxydation reste l'oxygène ; en captant des électrons que lui fournit le métal, il édifie un réseau cristallin régulier, celui de la cuprite Cu_2O . Or, tout comme ci-dessus, il n'y a pas qu'une seule sorte de cations (Cu^+) dans ce solide, mais bien deux : une partie du cuivre (assez faible d'ailleurs : quelques pour cent) est à l'état cuivrique Cu^{2+} . La formule chimique respectant l'électroneutralité est du type :



Elle a permis historiquement d'expliquer le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde : ce n'est pas l'oxygène qui diffuse au travers du solide pour échanger des électrons au contact du métal. L'inverse se produit : les ions du métal diffusent vers l'extérieur et échangent en surface leurs électrons avec l'oxygène : c'est là que se construit le réseau. Comment est-ce possible ? En comptant les atomes de cuivre du solide non stoechiométrique précédent, on trouve $n = 2 - 2x + x$, chiffre inférieur à 2. La présence de x ions Cu^{2+} dans le réseau signifie en fait celle de x lacunes de cations dans ce réseau par rapport à l'idéal Cu_2O . Les cations peuvent ainsi migrer de lacune en lacune vers l'oxygène (conduction de type p). C'est au contact de l'oxydant que se situera le maximum d'oxydation (x maximum). Or, en régime permanent, si le solide s'oxyde sur l'une de ses faces (supérieure), il se réduit nécessairement sur la seconde et provoque donc une oxydation dans le milieu correspondant. On voit la dissymétrie ainsi créée : face inférieure enrichie en électrons, face supérieure appauvrie par transfert de ces électrons à l'oxygène qui les capte en permanence. Ainsi la membrane se comporte comme une électrode en contact avec deux électrolytes différents. La cathode est située du côté de l'électrolyte le plus oxydant (face supérieure), l'anode du côté le plus réducteur (face inférieure). Les électrons circulent donc à l'intérieur de la membrane de l'anode vers la cathode c'est-à-dire de la face inférieure vers la face supérieure.

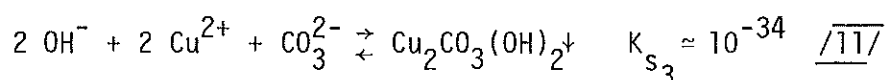
III.4.2.3. Amorçage de la piqûration

Puisque les réactions sont d'essence électrochimique il faut tout d'abord rappeler ce qui se passe dans les conditions habituelles de non piqûration pour l'échange d'électrons entre l'oxygène et le cuivre. Le processus cathodique s'écrit :



Les électrons captés proviennent d'un passage anodique du cuivre à l'état d'ions cuivreux et cuivriques comme nous l'avons vu

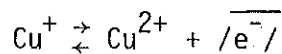
$\frac{1}{13}$, et le niveau de $|\text{Cu}^+|$ est limité par le produit de solubilité de Cu_2O $\frac{1}{6}$. Ce sont les espèces acido-basiques majoritaires dans l'eau qui imposent le pH final (tampon $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$). Dans le domaine courant ($6,5 < \text{pH} < 9$), les quantités de Cu^+ restent négligeables (tableau I). Le bilan H^+/OH^- est bien sûr équilibré, avec des microanodes et microcathodes quasi confondues. La couche de Cu_2O continue de se former, lentement, à la surface même du métal puisque la réduction de l'oxygène provoque une alcalinisation locale juste à ce niveau. Elle est adhérente, peu poreuse, protectrice. Elle passe par un maximum de compacité lorsque sa partie supérieure arrive à un maximum de non-stoechiométrie (x maximum), avant de libérer plus aisément dans le milieu des ions cuivriques dans une région localement alcalinisée $\frac{1}{10}$. Les hydroxycarbonates classiques (type malachite) se forment alors, ajoutant une barrière supplémentaire pour protéger le métal sous-jacent. Les produits de solubilité sont très faibles, ce qui signifie une grande stabilité des composés. Par exemple :



De plus, les propriétés structurales peuvent être remarquables en ce qui concerne la continuité et la faible porosité (importance du taux de cristallinité).

Si nous supposons maintenant que l'accès de l'oxygène est limité en certains points - discrets - de la surface, l'évolution peut se révéler toute différente. La présence de matières carbonées, historiquement importante, fournit le support commode d'un raisonnement qui serait le même pour tout autre confinement local lié à une couche de dépôt endommagé (31). Ces matières carbonées, complexes d'ailleurs puisque provenant de la pyrolyse de résidus d'huile d'étirage en atmosphère réductrice, sont par nature hydrophobes, limitant l'accès du solvant. Elles offrent en outre de petits pores qui exacerbent les effets de tension interfaciale et sont un support naturel pour un dépôt de Cu_2O . Ce dernier contribue à épaissir la membrane, augmentant ainsi le confinement des microcavités créées.

Dans ce milieu confiné l'oxydation du cuivre consomme l'oxygène plus rapidement que ce dernier ne peut y accéder, ce qui déplace progressivement la zone cathodique vers l'extérieur de la cavité. Le potentiel est au niveau du métal imposé par la valeur commune $E = E_1 = E_2 = E_3$ /1/, /2/, /3/, mais ailleurs par les divers systèmes électrochimiques présents, notamment celui de l'oxygène, compte tenu du type de matériau interposé (semi-conducteur ici). Autant de causes qui expliquent la présence, entre le métal et la membrane, d'un gradient de potentiel (fig. 3). Il y aura par conséquent un gradient de concentration pour le système $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$. En effet, le niveau de potentiel E au voisinage du métal y crée des ions Cu^+ et Cu^{2+} dont les proportions relatives sont régies, nous l'avons vu, par la constante K_d /4/. Mais plus loin, en l'absence du métal, à un potentiel E' supérieur, les relations E_1 et E_3 ne sont plus valables (absence de Cu^0). Seule E_2 subsiste, imposant un rapport $\left| \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+} \right|$ supérieur en E' à sa valeur en E ($E' > E$). Il y a donc eu transformation de Cu^+ en Cu^{2+} ce qui implique un transfert d'électron :

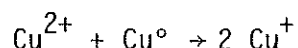


Dans le milieu cavitaire, cet électron peut être capté par l'oxygène (dont la concentration se trouve ainsi maintenue à un niveau très faible). Mais il peut aussi passer dans la membrane. Nous avons vu que cette dernière peut assurer ce transfert vers l'extérieur où l'oxygène (oxydant) a tendance à le capter.

Le point important est qu'une espèce négative e^- quitte la cavité en transitant par la membrane. Ceci n'est possible que si des espèces négatives peuvent diffuser en sens inverse (pour maintenir l'électroneutralité), lentement d'ailleurs en raison des difficultés de perméation au travers d'une barrière Cu_2O qui n'est que microporeuse. En dehors des ions du solvant (OH^-), il s'agira surtout d'espèces très peu basiques, à faible taux de solvation telles que les chlorures. Une autre cause de la lenteur du processus tient au fait que le système redox de l'oxygène est lent.

L'acido-basicité doit être considérée ici comme une

conséquence. En effet, nous venons de constater une augmentation de la concentration en ions cuivriques au niveau de la membrane ($E' > E$) (fig. 3). A la surface du cuivre ces ions Cu^{2+} sont en excès dans le système $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ puisque le métal, absent au niveau E' , s'y retrouve par définition (potentiel E) ; il y a donc oxydation du cuivre métallique par l'intermédiaire de l'oxydant Cu^{2+} formé au potentiel E' précédent et production d'ions cuivreux à un niveau de potentiel $E < E'$ (réaction /4/ dans le sens 2) :



Ces ions Cu^+ sont disponibles pour continuer les deux réactions qui se produisent à l'interface membrane-cavité :

1°) Oxydation en Cu^{2+} comme nous venons de voir. C'est là en quelque sorte un recyclage ; le système $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$, soumis à une extraction permanente d'électrons de la part de l'oxygène au travers même de la membrane, sert de "relais" électronique entre le métal et la membrane.

2°) Action sur le solvant, ce qui épaissit la membrane par sa partie inférieure (réaction /5-5'/ dans le sens 1).

L'électroneutralité du système cuivre-ions chlorures s'écrit :

$$2 |\text{Cu}^{2+}| + |\text{Cu}^+| + |\text{H}^+| = |\text{OH}^-| + |\text{Cl}^-| \quad \text{ /12/}$$

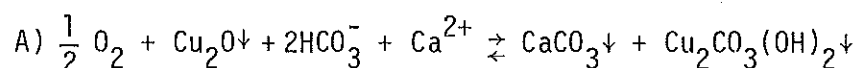
Toute oxydation au niveau de la membrane avec transmission d'un e^- à l'extérieur doit être compensée par l'arrivée d'un ion négatif. Mettons tout de suite à part les ions $|\text{OH}^-|$, très vite négligeables en milieu acide et parfaitement décrits en réactivité par les ions H^+ (équilibre /5-5'/). On constate que $|\text{Cl}^-|$ augmente au cours du temps et par là-même toutes les autres concentrations (Cu^+ étant lié à Cu^{2+} par la dismutation, et H^+ à Cu^+ acide de Brönsted : tableau I). On est en milieu de plus en plus acide, (ce qui exclut d'ailleurs la présence d'ions assez basiques tels que les hydrogénocarbonates), le pH étant imposé par l'équilibre /5-5'/ qui implique un épaississement de la membrane

par sa partie inférieure. Elle s'y trouve en fait régénérée, car elle disparaît par oxydation directe à sa partie supérieure au contact de l'oxygène qui s'y trouve ; l'échange électronique correspondant $\overline{10/}, \overline{2/}$ entraîne une alcalinisation locale : les hydrogénocarbonates du milieu donnent alors un niveau de carbonates suffisant pour former des hydroxycarbonates de cuivre, très peu solubles et assez compacts pour ralentir encore le passage des gaz (O_2 , CO_2) et des anions (HCO_3^- notamment). On voit déjà le rôle du système carbonique du milieu. Un bilan macroscopique va le préciser.

III.4.2.4. Propagation d'une pigûre

Pour faire un bilan, il suffit de rappeler le mécanisme précédent (fig. 4). Formellement, il repose sur deux sources d'électrons pour l'oxygène qui les capte :

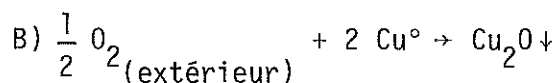
- L'oxydation de la partie supérieure de la membrane est une source directe. En équilibrant électroniquement les deux systèmes $\overline{2/}$ et $\overline{10/}$, on verra que l'on peut observer macroscopiquement le bilan :



On voit nettement l'intervention, non seulement du système carbonique du milieu, mais encore celle des ions calcium. Le solide $CaCO_3$ s'observe effectivement dans la partie supérieure de la pustule, en zone cathodique. L'équilibre calco-carbonique est donc lui-même en jeu.

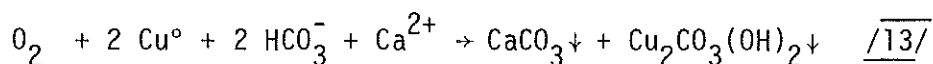
- La seconde source d'électrons est indirecte : la membrane transmet à l'extérieur un électron du milieu cavitaire. L'oxydation correspondante du milieu élève la concentration des ions cuivriques qui, diffusant vers le métal, peuvent y oxyder Cu^0 en Cu^+ ($\overline{4/}$, sens 2). Ces ions cuivreux sont limités en concentration par l'action acido-basique du solvant $\overline{5/}$. Si l'on ignore les intermédiaires, le bilan d'oxydation pour la cavité est fort

simple : le cuivre est oxydé en cuprite.



Un tel bilan est aussi trompeur, car l'équilibre /5/ montre bien que l'oxygène de la cuprite est prélevé sur le solvant (effet acido-basique). Il possède cependant deux avantages :

1 - La somme (A) + (B) fournit bien un bilan total correct sous la forme :



2 - Il contraint à remarquer que, puisque l'oxygène doit au total provenir de l'extérieur, une perméation de solvant et d'ions est indispensable en direction de la cavité. En dehors des microporosités locales, il faut remarquer les variations de volume mises en jeu : la disparition de 2 moles de cuivre ($d \approx 8,9$) ainsi que d'une mole d'oxygène à partir du solvant ($d = 1$) mettent en jeu 32 cm^3 pour former 1 mole de Cu_2O ($v \approx 24 \text{ cm}^3$) : la cavité s'agrandit. Il est donc bien évident que la membrane n'isole pas un milieu figé : c'est plutôt une frontière variable, permettant avec la solution extérieure des échanges lents par des microporosités, tout aussi bien que d'autres, plus soudains, avec fissuration.

Le bilan global /13/ ne fait guère apparaître que les produits de corrosion. Mais, décomposé en phénomènes locaux, il montre bien (figure 3) que le monticule de carbonates doit se former, non pas à côté de la piqûre (cas classiques d'aération différentielle), mais au-dessus, en raison du gradient de potentiel redox avec échange (indirect) d'électrons à travers la membrane dont la face supérieure est la principale zone cathodique. En résumé si la piqûre peut évoluer, c'est parce que, même recouverte de sels minéraux assez compacts pour ralentir les échanges, elle a piégé le système du cuivre : celui-ci fonctionne comme relais électronique entre le métal (réaction : /4/, sens 2) et la membrane (réaction : /2/, sens 1), cette dernière jouant le

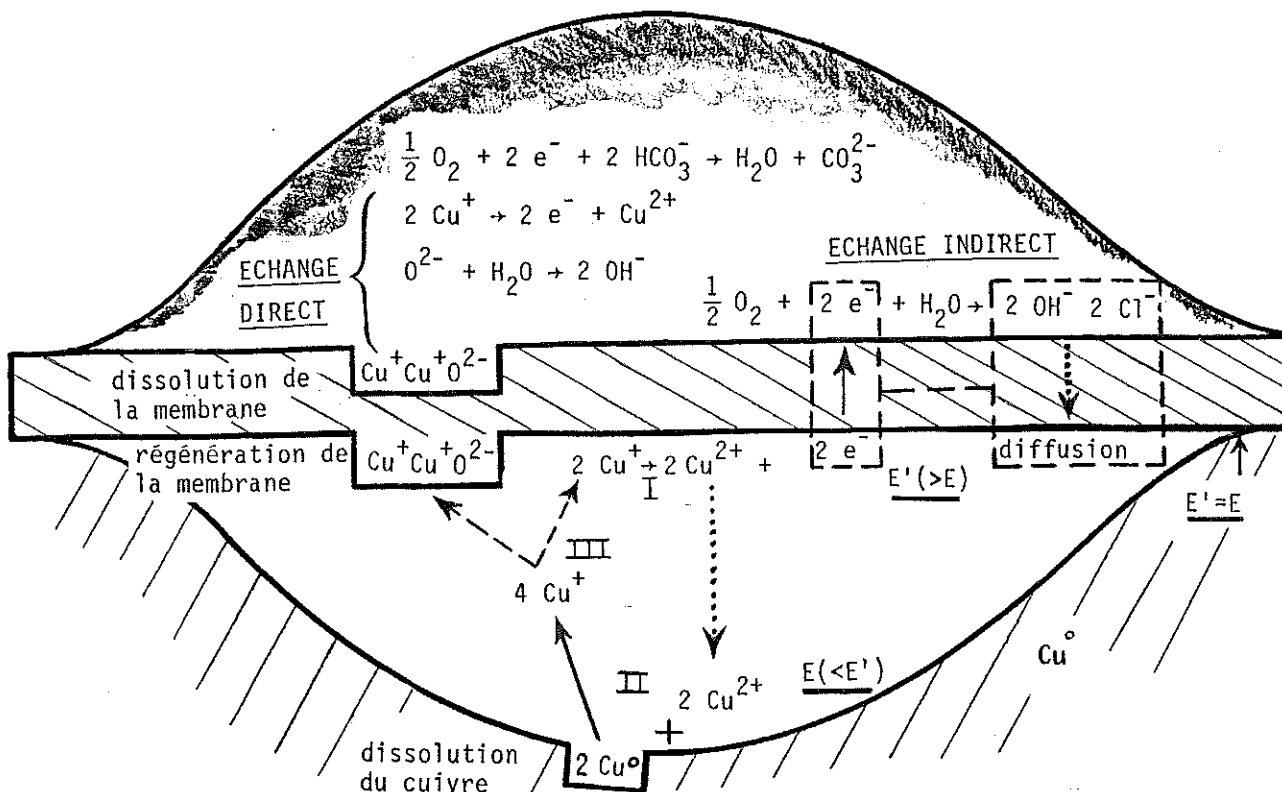


Figure 3 : Mécanismes de la piquûration type I

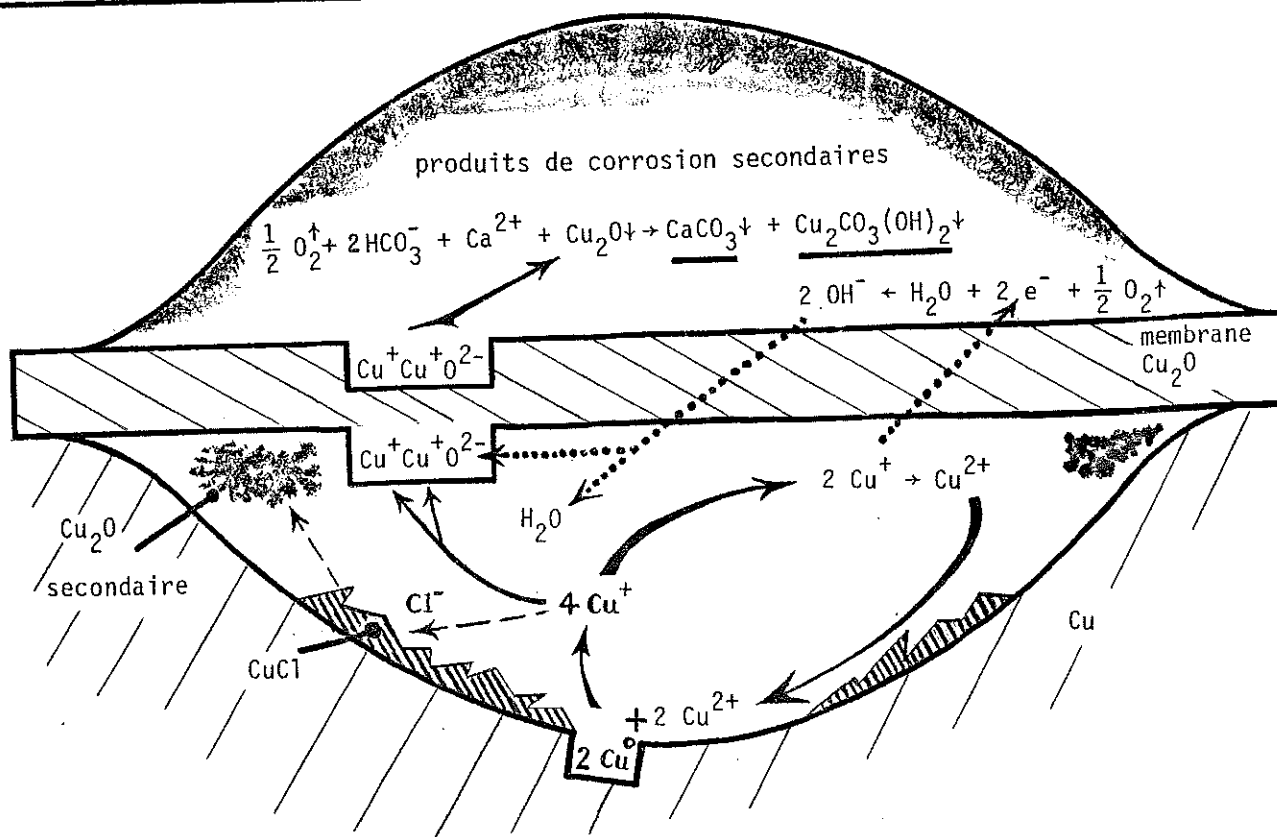


Figure 4 : Bilan des réactions

même rôle en transmettant des électrons à l'oxygène du milieu extérieur. L'augmentation de l'acidité de la cavité désaérée est donc liée à l'augmentation de la concentration en ions cuivreux acides Cu^+ , ce qui implique une croissance de $|\text{Cu}^{2+}|$ (tableau I) et donc des ions négatifs assurant la neutralité électrique (Cl^- essentiellement).

N.B. : Séparer par la pensée un échange indirect d'électrons est arbitraire car on ne précise pas le processus (il utilise toujours les ions Cu^+ et Cu^{2+} de la membrane !). Le seul avantage est de comprendre ainsi les phénomènes redox internes à la cavité en séparant le processus de destruction-régénération de la membrane.

III.4.2.5. Régime permanent

Nous avons constaté, entre le milieu homogène extérieur et l'intérieur de la piqûre, une dissymétrie se traduisant par une augmentation de la force ionique dans cette dernière. On peut caractériser ce fait très simplement par l'élévation de la concentration en chlorures /12/, puisque $|\text{OH}^-|$ est très vite négligeable en milieu acide. L'ordre de grandeur du pH permanent sera d'ailleurs connu ipso facto. Par exemple, avec $|\text{Cl}^-| = 10^{-3}\text{M}$, la résolution du système /4/, /5/, /6/, /12/ donne les ions cuivriques comme majoritaires, imposant au voisinage du métal le niveau (plus faible) des ions cuivreux /4/, donc le pH /5/. On trouve en effet $|\text{Cu}^{2+}| = 3,91 \times 10^{-4}$, $|\text{Cu}^+| = 2 \times 10^{-5}$, $|\text{H}^+| = 1,98 \times 10^{-4}$; le milieu est effectivement acide (pH 3,7). Nous détaillerons ci-après les facteurs qui règlent, de part et d'autre de la membrane, une pareille dissymétrie. Si cette dernière reste modérée, la piqûre se creusera, sûrement certes, mais lentement. Avec un déséquilibre plus important, la rapidité d'évolution se fondera désormais sur un facteur supplémentaire : la faible solubilité du chlorure cuivreux CuCl : $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$ $K_{S4} \approx 3 \times 10^{-7}$ /14/. Puisque les concentrations de Cu^+ et Cl^- augmentent simultanément /12/, dès que K_{S4} sera dépassé, ce sera la valeur de $|\text{Cl}^-|$ qui imposera le niveau de $|\text{Cu}^+|$. Or, nous avons bien vu que l'import-

tance de la corrosion se mesure au nombre d'électrons finalement captés par l'oxygène donc au nombre d'électrons échangés à travers la membrane contre des ions Cl^- . En supposant par exemple qu'une corrosion intense impose $|\text{Cl}^-| = 10^{-2}\text{M}$ au niveau du métal, on déduit $|\text{Cu}^+| = 3 \times 10^{-5}\text{M}$ /14/ puis $|\text{Cu}^{2+}| = 9 \times 10^{-4}\text{M}$ /4/. L'électroneutralité entraîne donc $|\text{H}^+| = 1,97 \times 10^{-3}\text{M}$ (pH 2,71). On constate bien que la relation /6/ n'est plus vérifiée : Cu_2O est soluble : le milieu est trop acide, et le mécanisme d'acidification n'est plus le même : "l'acide" Cu^+ est passé par un maximum de concentration au point singulier vérifiant à la fois K_{S1} et K_{S4} donc la présence simultanée de Cu_2O et CuCl solides. En ce point singulier on calcule aisément :

$$|\text{Cl}^-| \approx 2,85 \times 10^{-3}\text{M} \quad |\text{Cu}^{2+}| \approx 1,23 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$|\text{Cu}^+| \approx 3,51 \times 10^{-5}\text{M} \quad |\text{H}^+| \approx 3,51 \times 10^{-4}\text{M} \quad (\text{pH } 3,45)$$

Le nouveau mécanisme d'acidification fait donc intervenir une différence de plus en plus marquée entre une valeur croissante de $|\text{Cl}^-|$ (imposée par échange électronique) et une valeur décroissante de $|\text{Cu}^{2+}|$ (lié par la dismutation à $|\text{Cu}^+|$ dont la variation se fait en sens inverse (K_{S4}) de celle de $|\text{Cl}^-|$). En langage plus ancien l'expression frappe mieux l'imagination : il y a formation d'acide chlorhydrique libre.

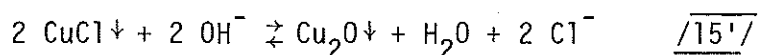
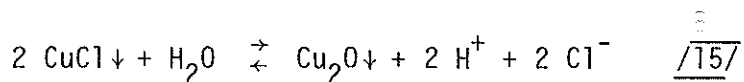
Les phénomènes peuvent maintenant se décrire de deux manières différentes :

1 - Comme les auteurs classiques (32), on considère que, en moyenne, la piqure active est représentée par le point singulier précédent car on peut y distinguer du chlorure cuivreux sans que la membrane (Cu_2O) soit pour autant dissoute. L'avantage de cette image est de pouvoir calculer un système dont tous les éléments sont déterminés, y compris le pH et le potentiel (270 mV/ENH en prenant en compte la formation du complexe CuCl_2^-). On ajoute les potentiels de diffusion estimés entre la solution caverneuse et le milieu extérieur (80-150 mV) pour retrouver un potentiel critique de protection de 350-420 mV/ENH, soit 100-170 mV/ECS :

il correspond aux observations expérimentales. Le désavantage est de laisser supposer que le milieu ne peut plus évoluer, d'une part, et que le chlorure cuivreux est uniformément réparti d'autre part.

2 - La seconde manière d'envisager les choses est de tenir compte des gradients de potentiel et de concentration dans la piqure : au contact du métal la solution est plus acide, Cu_2O est exclu et CuCl seul se trouve présent : ceci est confirmé par l'expérience ; mais vers la membrane, la solution est moins acide, ce qui exclut CuCl et autorise la régénération du matériau Cu_2O . On comprend alors également que cette non homogénéité d'un milieu caverneux de petites dimensions a des limites rapidement atteintes. Une acidification supplémentaire peut atteindre la membrane ; celle-ci se dissout alors. Mais le milieu acide est mis en contact avec les produits de corrosion (hydroxycarbonates) contenant des bases fortes (OH^-) et assez fortes (CO_3^{2-}). La piquuration s'arrête par neutralisation, mais pourra reprendre par les mêmes processus. D'ailleurs, une partie des hydroxycarbonates peut alors se transformer en produits peu solubles en milieu moins basique. C'est ce qui explique la présence d'hydroxychlorures identifiés par un certain nombre d'auteurs (5),(10),(18).

Inversement, si la corrosion devient moins forte (potentiel insuffisant), il pourra se déposer de la cuprite "secondaire", en flocons poreux édifiés aux dépens de CuCl déjà formé ; celui-ci en effet a tendance à disparaître en milieu moins acide selon :



Ces deux formalismes représentent le même fait. Par diminution du potentiel la concentration en ions cuivreux décroît $\underline{\underline{/1/}}$, et celle de Cu^{2+} encore plus rapidement $\underline{\underline{/4/}}$, ce qui signifie $\underline{\underline{/12/}}$ une fuite des ions chlorures que le système tente de reformer par

le processus /15-15'/ (pour en obtenir une image simple, on peut appliquer le principe de Le Chatelier). K_{S4} n'est plus atteint par insuffisance de Cu^+ et Cl^- , et K_{S1} peut à nouveau limiter le niveau de concentration de Cu^+ . Le processus est l'inverse de l'acidification déjà décrite. Il n'y a pas augmentation de H^+ (ou, ce qui revient au même, diminution de OH^-) suivant cette (unique) réaction /15-15'/, sens 1 ; c'est tout au contraire parce que $|\text{H}^+|$ diminue (ou $|\text{OH}^-|$ augmente) par une cause extérieure, que le système s'efforce de limiter ces effets. Il faut donc ici ne pas confondre la cause avec l'effet. Par exemple, introduire du chlorure cuivreux dans de l'eau distillée correspond à la même réaction /15-15'/, sens 1, et acidifie effectivement le milieu (H^+ libérés), tout en augmentant le potentiel /1/. Mais si l'équilibre de solubilité de CuCl est déjà atteint, c'est que le processus d'acidification qui maintient un très fort niveau de $|\text{Cu}^+|, |\text{Cu}^{2+}|, |\text{H}^+|, |\text{Cl}^-|$, avec le potentiel correspondant est déjà arrivé à son terme. A partir de ce niveau, diminuer le potentiel signifie augmenter le pH et vice-versa : les deux grandeurs sont liées (tableau I). C'est la variation concomitante des cations et anions qui entraîne le processus /15-15'/, lequel est une conséquence et non une cause. La cause peut être une variation imposée au potentiel, ou bien au pH. Certains exposés expliquent l'acidification interne par une "hydrolyse du chlorure cuivreux" /15-15'/. Il faut bien comprendre que ce dernier, pour apparaître, a besoin d'un milieu acide riche en chlorures, ce qui ne se fait que lentement : la formation (ultime) de CuCl est une conséquence du processus d'acidification et non sa cause.

On peut aussi expliquer la forme de la piqûre, pustule élargie sur les bords plutôt que cavité étroite, par la possibilité de transmettre l'électron d'échange indirect (fig. 3) vers les bords, là où l'oxygène est plus disponible (produits de corrosion moins épais). L'élargissement est donc possible, mais limité par le fait que, sur les bords, les potentiels aux niveaux de la membrane et du cuivre se rejoignent par définition.

De même, pour la tendance à la désactivation par illumination, on sait depuis longtemps que l'éclairement du semi-conducteur Cu_2O augmente nettement la conductivité électrique :

les échanges électroniques étant facilités sur l'ensemble de la surface, c'est la corrosion "généralisée" que l'on favorise au détriment de la corrosion localisée : le potentiel chute.

Les conditions particulières d'amorçage dans les réservoirs s'interprètent de même aisément : lorsqu'une paroi verticale alimente en produits de corrosion par simple gravité une surface horizontale située à son aplomb, l'expérience montre un amorçage rapide (4 jours au laboratoire en dirigeant ces produits par un capillaire). Une importante concentration locale d'ions du système du cuivre active en effet la formation de membranes de cuprite. Sur les sites localement favorables s'engage rapidement le processus précédent : confinement, désaération, acidification locale etc... Le fait qu'à l'intérieur des tubes les piqûres sont toujours situées au voisinage de la génératrice horizontale inférieure va dans le même sens.

III.4.2.6. Les facteurs du nomogramme de Lucey (fig. 5 et 6)

Les idées précédentes permettent de comprendre l'influence des divers paramètres figurant sur le nomogramme - parfaitement empirique - proposé par LUCEY.

a) Facteurs essentiels : oxygène et pH

On constate aisément sur le graphique l'influence décisive de ces deux paramètres.

- Pour l'oxygène, c'est presque une évidence. En l'absence de causes particulières susceptibles d'imposer un potentiel c'est l'oxygène qui est à l'origine même des captures d'électrons et donc des gradients de potentiel.

- En ce qui concerne le pH, nous avons vu que la cavité s'acidifie au cours du temps, créant par rapport au milieu extérieur une différence de pH. On peut alors faire plusieurs observations.

. Si le pH de la solution est élevé, l'activation d'une piqûre nécessitera une différence de pH importante par rapport à celui de la piqûre : elle ne sera pas aisée à obtenir et la piqûration sera difficile.

C.A. RAMBOW et ses collaborateurs ont apporté en 1966 une confirmation particulièrement frappante de l'importance des deux facteurs oxygène et pH (33). Dans un réseau californien, l'apparition de fuites après des délais très courts (3 mois), leur disparition, leur réapparition rapide (7 semaines) ont été clairement liées aux modifications de ces deux paramètres.

. Une mise en stagnation du milieu extérieur au-dessus d'une piqûre active a tendance à ralentir le processus. On observe une décroissance - lente - du potentiel. Ceci signifie une diminution d'acidité du milieu cavitaire (dont les teneurs en espèces Cu^{2+} , Cu^+ , Cl^- diminuent simultanément) avec dissolution corrélative d'une partie des barrières édifiées à partir d'espèces basiques, Cu_2O et $\text{Cu}_2\text{CO}_3 (\text{OH})_2$ par exemple.

. En dehors de la valeur intrinsèque du pH, il est intéressant de considérer la position de l'eau par rapport à l'équilibre calco-carbonique. Une eau agressive (au marbre) est plus dangereuse - toutes choses égales d'ailleurs - qu'une eau calcifiante. En effet, la présence de carbonate de calcium /13/ parmi les produits de corrosion secondaires de la pustule est alors nettement plus improbable, malgré l'alcalinisation locale de la zone cathodique.

b) Facteurs secondaires

- Le rôle des chlorures n'est pas aussi important que l'on pourrait penser à priori. Le nomogramme montre d'ailleurs bien que de fortes concentrations en chlorures défavorisent la piqûration. Ceci se comprend par le fait qu'une formation trop aisée de CuCl rend impossible le maintien d'une membrane de cu-

prité dans un microvolume trop acide dès les premiers instants. On observe donc un effet contraire à celui que l'on attend. Le nomogramme va même trop loin dans cette voie puisqu'il prévoit un grand danger pour une concentration nulle en chlorures, ce qui est exagéré. Un tel diagramme, purement empirique, ne saurait bien sûr s'appliquer à tous les cas, et Lucey lui-même met bien en garde contre les extrapolations au voisinage des limites. Du point de vue de la théorie, les ions Cl^- accélèrent le processus général d'augmentation de la concentration en ions du milieu cavitaire. Ils ne sont pas indispensables à la mise en route du processus mais ils peuvent le conduire jusqu'au stade d'acidification importante, en présence de CuCl solide, où les systèmes électrochimiques sont plus rapides. De plus, CuCl peut servir de "réserve d'acidité" lorsque les conditions extérieures deviennent moins favorables à la piqûration : son hydrolyse s'oppose à l'augmentation du pH /15/ avec formation de Cu_2O secondaire. Le chlorure est d'ailleurs une signature : l'absence de CuCl signifie que le processus est peut-être engagé, sa présence le rend certain. Le fait que ce sont surtout les quantités assez faibles de chlorures qu'il faut craindre est à rapprocher de l'existence d'un point singulier où Cu_2O et CuCl coexistent. L'acidification peut certes se poursuivre encore, mais plus beaucoup : le mal a déjà été fait, avant même l'apparition du chlorure cuivreux.

- Les sulfates ont aussi un rôle paradoxal. D'après l'abaque de Lucey, les types d'eau qui donnent le plus de piqûres contiennent davantage de sulfates que de chlorures. C'est l'influence du pH qui fournit l'interprétation, puisque de faibles pH correspondent plus volontiers à de petites quantités de la base HCO_3^- . A niveau de cations constant, peu de chlorures signifie par différence davantage de sulfates. Il s'agit d'une action indirecte, traduisant surtout la faible variété des anions rencontrés en solution.

- Les ions sodium interviennent sur le nomogramme de Lucey, pour corriger l'effet des ions sulfates, dans le même sens d'ailleurs. L'interprétation est du même type : pour intro-

duire ces ions dans une solution au laboratoire, on a le choix entre un sulfate, un chlorure ou un hydrogénocarbonate. Mais la nature ne peut choisir aussi bien : elle forme les hydrogénocarbonates avec, pour matière principale, le carbonate de calcium des roches. En d'autres termes, dans la nature les ions sodium (et potassium bien sûr) accompagnent surtout des chlorures et des sulfates : la piqûration est plutôt favorisée.

- Les nitrates corrigent aussi le rôle des sulfates, mais dans l'autre sens, dans les eaux de qualité alimentaire (moins de 50 mg.l^{-1} de nitrates). Ce sont en effet des anions susceptibles de diffuser dans le milieu cavitaire où leur caractère oxydant a tendance à s'opposer à la dissymétrie de potentiel créée par la différence des concentrations (interne et externe) en oxygène. Ce n'est là d'ailleurs qu'un caractère secondaire. Aux plus fortes concentrations en nitrates on peut remarquer un effet, non plus modérateur, mais accélérateur de la corrosion. Leur caractère oxydant n'est en effet plus négligeable à l'extérieur de la cavité par rapport à l'oxygène.

En résumé il faut souligner le rôle essentiel de la membrane de Cu_2O . Suffisamment étanche, elle maintient désaérée la cavité dans laquelle elle a piégé le système du cuivre ; elle peut évacuer à l'extérieur des électrons vers l'oxygène. L'équivalent de charges négatives n'est pas récupéré uniquement sous forme d'ions hydroxydes : l'élévation du nombre d'ions chlorures s'accompagne d'une augmentation de celui des cations. Ceux-ci sont créés au niveau du métal sous forme d'ions cuivreux acides Cu^+ ; ces derniers ne disparaissent pas tous en reformant la membrane par sa partie inférieure. Celle-ci s'oxyde en effet en permanence au contact de l'oxygène à sa partie supérieure pour donner naissance surtout à des hydroxycarbonates de cuivre. En zone cathodique alcalinisée le tampon $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ de la solution fournit alors suffisamment d'ions CO_3^{2-} pour précipiter simultanément CaCO_3 . Le gradient de potentiel établi en milieu confiné par cette membrane (capable de s'installer elle-même, sur des résidus carbonés par exemple), explique les gradients observés en pH et en

concentrations. Un système redox original, celui du cuivre, s'installe alors à l'intérieur de la cavité. L'ion cuivrique est oxydant vis-à-vis du métal pour être régénéré au niveau de la membrane, seule en contact avec la cause des oxydations : l'oxygène dissous. Le système redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ joue donc le rôle de relais électronique entre l'oxygène et le métal. L'acidification locale, liée aux propriétés acido-basiques de Cu^+ , peut même se trouver exaltée au niveau du métal si le milieu cavitaire se concentre beaucoup : il y a précipitation de CuCl . La différence de pH avec le milieu homogène et l'oxydation à distance par l'oxygène expliquent les données expérimentales statistiquement résumées sur le nomogramme empirique de LUCEY.

III.4.2.7. Conditions d'existence d'une piqûre (type 1)

Pour qu'une piqûre s'amorce et se développe, certaines conditions sont impératives tant du côté métal que du côté eau.

- A l'échelle microscopique le métal doit être recouvert d'une matière poreuse ou discontinue, de faible épaisseur et sans résistance mécanique (ex : film de matières carbonées).

- La présence d'une certaine quantité d'ions chlorures est indispensable. Toutefois en présence d'un excès d'ions Cl^- la piqûration ne s'amorce pas (peu de corrosion par piqûres dans l'eau de mer).

- Pour l'amorçage de la piqûre, l'accès de l'oxygène au métal doit être limité. Le film de matières carbonées joue un rôle en créant des endroits confinés où l'oxygène ne sera pas renouvelé. Cependant une certaine teneur de l'eau en oxygène est nécessaire pour que les réactions cathodiques puissent se produire.

- L'eau doit être à un pH voisin de la neutralité
 . En milieu trop acide les sels cuivriques solides (hydroxycarbonates) sont solubles et ne précipitent pas ; pour une piqûre déjà formée (dans une eau différente), il y a disso-

lution de la capsule qui ferme la piqûre, la membrane est attaquée et la piqûre se désamorce.

. En milieu basique c'est-à-dire avec un excès d'ions OH^- les réactions ont tendance à s'inverser avec polarisation des cathodes.

- Il ne doit pas y avoir dans l'eau de composés organiques "inhibiteurs" (eaux de surface).

- Enfin il semblerait nécessaire que le rapport $\frac{|\text{SO}_4^{2-}|}{|\text{Cl}^-|}$ soit assez élevé ($\frac{\text{teneur en sulfates élevée}}{\text{teneur en chlorures moyenne}}$).

Le potentiel pris par le métal ne semble pas être toujours une grandeur caractéristique du phénomène car il dépend en particulier des rapports de surface entre anodes et cathodes. Les travaux de MAY, CAMPBELL, LUCEY et VAN MUYLDER permettent d'affirmer que l'élément essentiel qui entraîne la formation de piqûres est l'existence d'un milieu confiné. Ce milieu confiné est difficile à réaliser en laboratoire sur des échantillons "propres". Cependant on peut simuler la pile de corrosion correspondante en couplant une électrode de cuivre immergée dans un électrolyte analogue à celui du milieu confiné (addition d'ions Cu^{2+} à l'eau par exemple) avec une électrode de cuivre immergée dans l'eau naturelle considérée. Lorsque le phénomène de corrosion est amorcé il s'auto-entretient et ce sont les espèces chimiques en présence qui fixent le potentiel au niveau de la piqûre. Le potentiel et la composition de l'eau étant fixés, les produits de corrosion possibles sont alors définis.

III.5. Utilisation de l'abaque de Lucey

1) L'abaque de Lucey (fig. 5) permet de déterminer un indice de tendance à la piqûration par l'eau et, à partir de cet indice un délai moyen de perforation. Il ne s'applique pas aux eaux de surface.

2) Pour pouvoir appliquer cet abaque, il faut :

- avoir une analyse sérieuse et complète (voir le modèle du bulletin d'analyse correspondant à la norme NF T 90.000 ("Essai des eaux" en annexe 4).

On connaîtra ainsi la température de l'eau sous analyse, le pH et la résistivité à la température de l'analyse, la teneur en O_2 , CO_2 , et en ions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ .

- que ces valeurs entrent dans le domaine de validité de l'abaque

$$6,8 < pH < 8,5 \qquad 5 \text{ ppm} < |Cl^-| < 55 \text{ ppm} ; |NO_3^-| < 50 \text{ ppm}$$
$$1 \text{ ppm} < |O_2| \text{ dissous} < 20 \text{ ppm} ; 10 \text{ ppm} < |SO_4^{2-}| < 220 \text{ ppm} ; |Na^+| < 250 \text{ ppm}$$

3) On utilise l'abaque de la façon suivante : (voir exemple 1 et figure 6)

On porte la teneur en chlorures sur l'échelle "chlorure" (a). On trace l'horizontale (1) jusqu'à la courbe PQ ; de ce point (b), on élève la verticale (2) que l'on reprendra ultérieurement.

On porte la teneur en sulfates sur l'échelle "sulphate" (c). On trace de même l'horizontale (3) jusqu'à couper la courbe RS (d).

Si l'eau contient des nitrates :

de 10 à 20 ppm de sulfates	on compte 1 mm pour 10 ppm de NO_3^-
de 20 à 40 ppm	" " 1 mm pour 8 ppm de NO_3^-
au-delà de 40 ppm	" " 1 mm pour 6 ppm de NO_3^-

Soit n le nombre de mm figuratifs des nitrates

On compte m, en millimètres, la teneur en Na^+ divisée par 6 (6 ppm Na^+ / mm)

On calcule m-n = correction pour les nitrates et le sodium.

A partir du point (d) on trace verticalement le segment m-n millimètres (d,e) en tenant compte des sens indiqués par les flèches. La droite (c,e) coupe RS en un nouveau point d'représentatif des "sulfates corrigés".

L'horizontale (4) qui passe par ce point coupe la verticale des chlorures (f).

Cette intersection et le point figuratif de l'oxygène (g) déterminent une droite (5) qui coupe VW en un point (j) ; de ce point on trace une horizontale (6) jusqu'à la valeur du pH (j,h). Si le pH est inférieur à 7,0 (acide), on utilise les courbes ascendantes pour couper la droite verticale YZ en un point qui donne l'indice de Lucey, indice de tendance à la piquuration (Pitting Propensity Rating). Si le pH est supérieur à 7 comme ici, on utilise les courbes descendantes.

- 4) En possession de l'indice de Lucey (PPR) on reporte sa valeur sur les droites indiquant les délais probables de piquuration avec une probabilité de 10, 50 et 90 %.
(Référence : RA.1838 BNF 1972).

N.B. 1) La composition de l'eau est susceptible de varier au cours de l'année ; il convient de prêter attention aux fluctuations saisonnières de certains forages.

2) Les mélanges d'eaux, fréquents dans les réseaux interconnectés, conduisent souvent à des eaux plus corrosives que chacune d'elles prise séparément.

3) Les délais indiqués sont valables pour les épaisseurs anglaises, plus faibles que les françaises.

Exemple 1 : soit une eau de composition

Cl^-	26 ppm
SO_4^{2-}	48 ppm
NO_3^-	17 ppm (n = 3)
Na^+	27 ppm (m = 4,5)
O_2	10 ppm
pH	7,20

Le tracé de l'abaque conduit à PPR = 5,5

Soit un délai de perforation moyen le plus probable (p = 50 %) de 1,6 ans (fig. 7) : le risque est à considérer sérieusement.

Exemple 2 : Soit une eau de composition

Cl^-	30 ppm
SO_4^{2-}	52 ppm
NO_3^-	17 ppm (n = 3)
Na^+	14 ppm (m = 2)
O_2	11 ppm
pH	7,55

On trouve un PPR de 2,5, soit un délai moyen de perforation de 8 ans (p = 50 %) (fig. 7) : le risque est déjà beaucoup plus faible

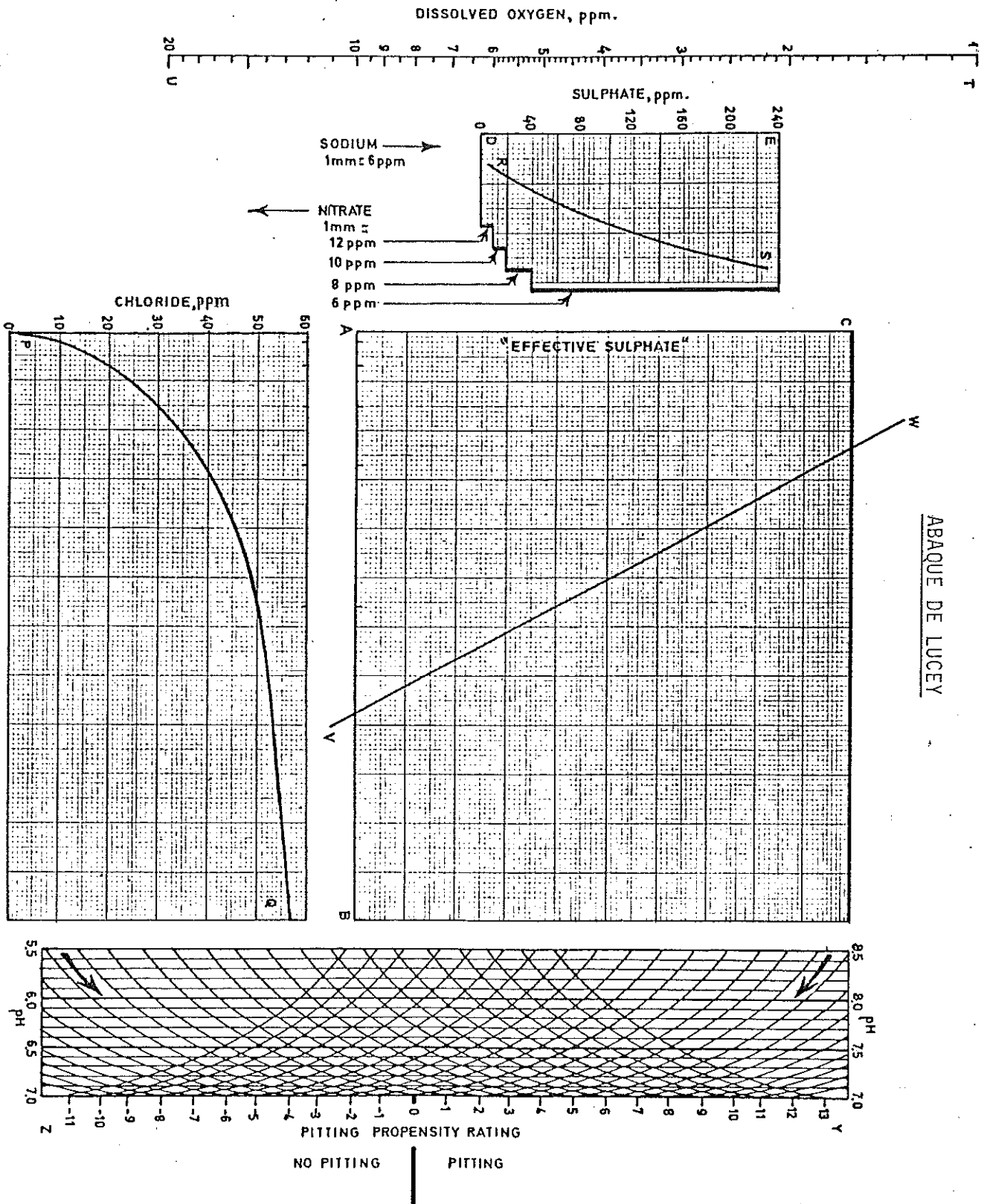
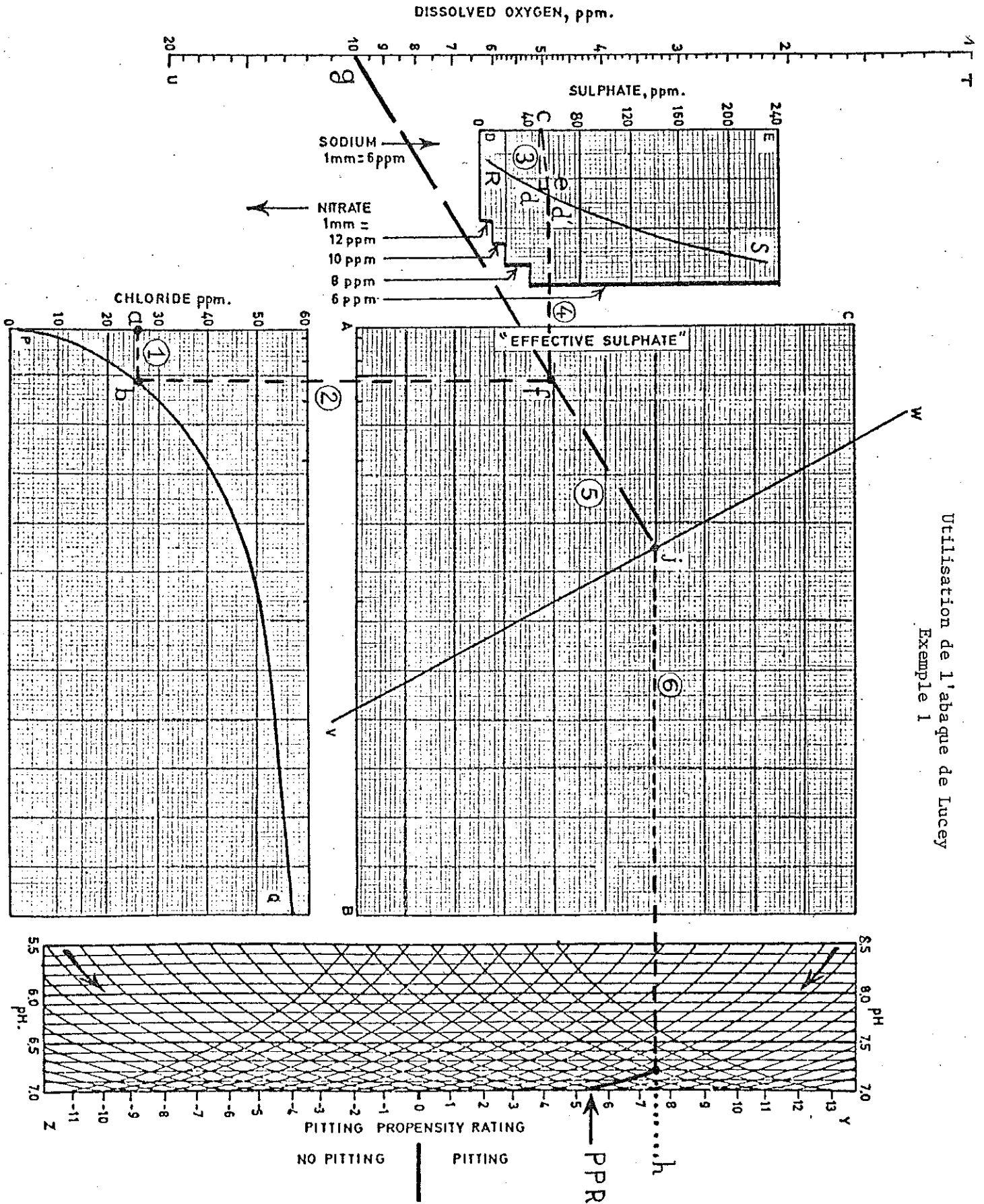


Figure 5

Figure 6



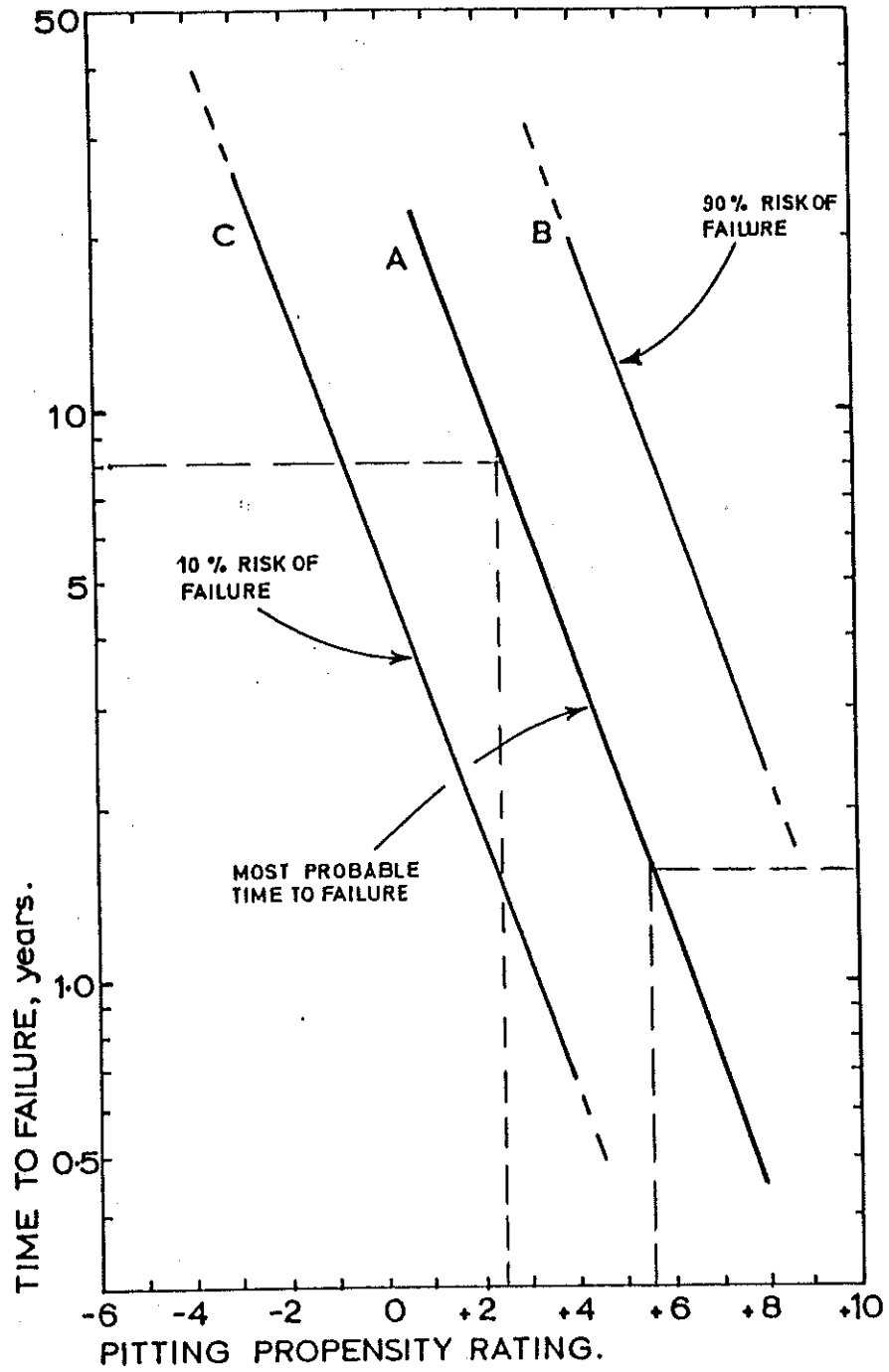


Figure 7

IV. PIQURATION DE TYPE 2

Ce type de piqûration se produit seulement dans certaines eaux douces de surface et ne se rencontre pratiquement jamais au-dessous de 60°C. Fréquent en Suède, il est extrêmement rare en France ; aussi bornerons nous cette étude à un résumé de documents bibliographiques avant d'orienter la discussion.

IV.1. Morphologie de la corrosion : (fig. 8, 9)

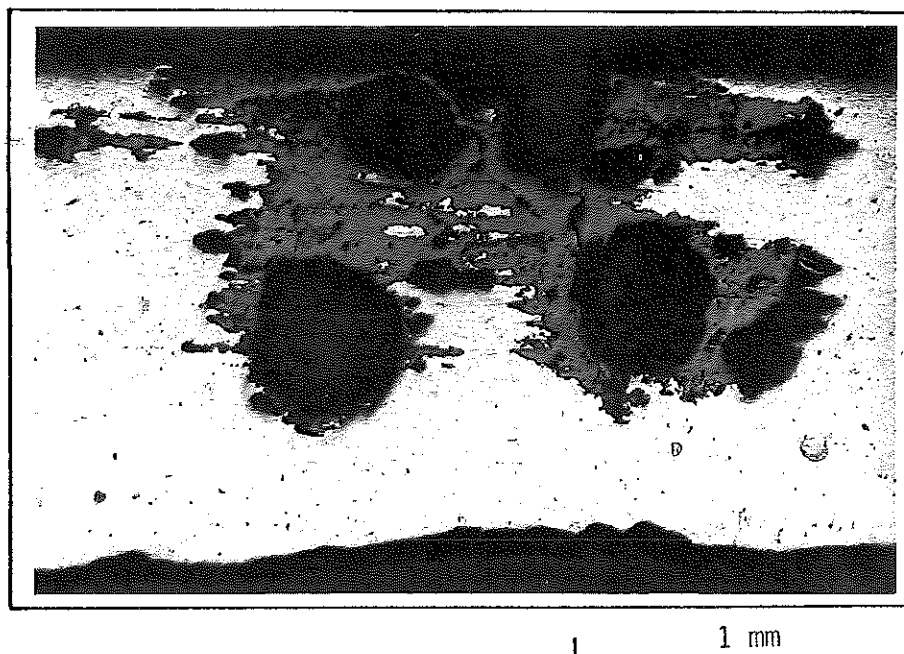
Il y a de nombreuses variantes de ce type de corrosion, ce qui explique divers produits d'oxydation secondaire décrits par différents auteurs. Les piqûres sont profondes, de faibles dimensions, et contiennent surtout de l'oxyde cuivreux cristallin. De petits monticules noir-verdâtre les recouvrent, formés d'oxyde cuivreux et de produits d'oxydation secondaire. Parmi ces derniers, on peut trouver, selon les auteurs, surtout de la malachite avec parfois de l'atacamite ou de la brochantite (3), ou bien du "sulfate basique de cuivre" (34), de la paralangite et de la brochantite d'après (11). Il faut donc retenir pour ces produits, des hydroxysulfates cuivriques majoritairement. Le reste de la surface est recouvert d'une couche irrégulière, dure, brillante, de ténorite (CuO). Une autre caractéristique est que cet ensemble est recouvert d'une barrière supplémentaire ; beaucoup d'auteurs la signalent, identifiant de l'argile (6), un revêtement riche en aluminium (34) ou des composés amorphes d'aluminium, de silicium et de fer (11). Des expériences récentes d'anodisation à chaud dans une eau chaude riche en sulfates (35) confirment bien, par spectroscopie infrarouge, un revêtement de teinte claire formé de silicates et alumino-silicates amorphes aux rayons X, surmontant des hydroxysulfates (Posnjakite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au début, se déshydratant en brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ par la suite). CuO et Cu_2O sont également aisés à discerner. Quelques

Caractéristiques morphologiques de la piquûration
Type II



Aspect intérieur d'un tube attaqué

Figure 8



Profil d'un cratère de corrosion

Figure 9

eaux douces et chaudes contenant de petites quantités de manganèse peuvent produire une piqûration de type 2. Mais dans ce cas les piqûres sont plus grosses et le dépôt noir sur les surfaces environnantes est en grande partie du dioxyde de manganèse.

IV.2. Influence de la nature de l'eau

Tous les auteurs s'accordent pour attribuer la piqûration de type 2 à des eaux sulfatées douces, acides, chaudes (11), (37), (38). Mattsson et Frederiksson (36) précisent un pH inférieur à 7,4 et un rapport hydrogénocarbonates/sulfates (exprimés en mg.l^{-1}) inférieur à l'unité. Mattsson (34) rapporte également qu'aucune piqûration n'a été observée pour $|\text{HCO}_3^-| > 100 \text{ mg.l}^{-1}$ et que pour la généralité des cas observés les sulfates se trouvaient dans le domaine 15-40 mg.l^{-1} . Quant à Levelton au Canada, (37), il a donné plus récemment des analyses types d'eaux provoquant ce genre de piqûration :

pH 6,3 ; O_2 : 10,9 mg.l^{-1} ; sels minéraux : 25,2 mg.l^{-1} ; CO_2 libre : 1,5-4,5 mg.l^{-1} ; dureté totale : 4,2 mg.l^{-1} ($< 1^\circ\text{F}$) ; alcalinité totale : 3,5 mg.l^{-1} ($< 1^\circ\text{F}$).

On trouve des données sur l'influence notamment des acides humiques et du CO_2 dans un article de M. Kristiansen (39).

La variante du "pitting II" mettant en cause le dioxyde de manganèse peut se rencontrer dans des eaux ne contenant que 0,03 ppm de manganèse. Les eaux concernées sont des eaux douces provenant de sols acides mais, à l'inverse des eaux provoquant le pitting 2 normal, elles ont généralement été traitées pour atteindre un pH bien supérieur à 7.

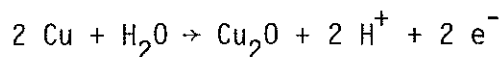
Dans une étude récente Suzuki (40), (41) indique que l'ion chlorite ClO_2^- provenant de la dismutation à chaud de l'hypochlorite utilisé pour les traitements d'assainissement de l'eau est l'une des causes du pitting 2. La réactivité de l'ion chlorite dépend de la nature de la couche protectrice qui peut se former sur le cuivre, et donc de la composition et du pH de l'eau.

Dans de tels cas, on retrouve l'ion chlorite dans la couche initiale de Cu_2O , ce qui provoque une augmentation du potentiel puis une piqûration. Le temps d'amorçage peut s'estimer d'après la concentration totale en anions (CTA). En particulier cette durée diminue par diminution du pH et de CTA. L'augmentation de la température est également néfaste en raison même de la dismutation. La concentration résiduelle en chlore actif à froid est alors l'une des variables à considérer.

IV.3. Mécanisme de la piqûration

Les auteurs (9),(11),(34),(36),(38) considèrent généralement que si dans une eau le rapport $\frac{|\text{H CO}_3^-|}{|\text{SO}_4^{2-}|}$ est inférieur à

l'unité, l'hydroxycarbonate de cuivre protecteur ne peut se former, surtout à pH peu élevé puisqu'il y a peu d'ions CO_3^{2-} . D'après Mattsson, sous des dépôts non adhérents (assez souvent de l'alumine provenant d'un traitement de floculation), il se produit des sites à pH assez bas, l'apport d'ions H^+ étant en relation avec la réaction anodique à la surface du cuivre



Il se forme alors des cellules confinées dans lesquelles la surface du cuivre agit comme anode tandis que la surface du tube aux alentours est la cathode. La concentration relativement élevée de l'eau en ions SO_4^{2-} et la grande mobilité de ces ions "divalents" font que l'action de la pile formée amène un enrichissement interne en ions SO_4^{2-} et un dépôt de "sulfate basique" de cuivre autour des cellules précédentes. La croûte ainsi formée stabilise ces structures et assure la propagation du mécanisme de corrosion à l'intérieur des piqûres ainsi amorçées. Si nous tentons maintenant d'établir un parallèle avec ce que nous connaissons du pitting I, nous constatons des différences à plusieurs niveaux :

- Tout d'abord la nature des produits d'oxydation secondaire : les hydroxysulfates sont plus fréquents avec ces eaux, plus riches en sulfates qu'en hydrogénocarbonates.

- Le faible pouvoir tampon des eaux favorables à ce type de piqûration rend plus aisé le maintien d'une différence de pH entre le milieu cavitaire et le solvant lui-même. Cette différence de pH est en outre plus faible puisque ces eaux sont plus acides *à priori*.

- La température joue un rôle décisif. Elle accélère la vitesse des systèmes électrochimiques, mais active aussi beaucoup les diffusions. C'est la raison pour laquelle une pustule large contenant une grande concentration d'ions cuivriques (et cuivreux) ne peut se maintenir. On obtient donc une multitude d'attaques plus fines sous un vernis d'alumino-silicates blanc jaunâtre à brun qui fait croire au premier abord à une absence d'attaque (5),(10). La déshydratation progressive de la Posnjakite (premier hydroxysulfate précipité) en Brochantite est également liée à l'action de la température. Ces espèces sont cristallines et n'évoluent ensuite que très lentement.

Toutefois, une étude récente (42) montre la possibilité d'obtenir, à chaud, des piqûres ayant la morphologie des types 1 ou 2 en agissant expérimentalement - au besoin en continu - sur des facteurs tels que : potentiel (addition d'hypochlorite), rapport

$$\frac{|\text{HCO}_3^-|}{|\text{SO}_4^{2-}|}, \text{ pH.}$$

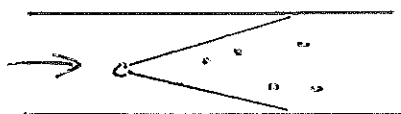
V. CORROSIONS D'ORIGINES DIVERSES

Quelques autres facteurs sont à considérer dans la corrosion du cuivre par l'eau.

V.I. Vitesse d'écoulement du fluide

La bonne tenue à la corrosion étant due à la présence sur la surface du métal d'un film protecteur mince adhérent, il est indispensable que sa vitesse d'élimination par le fluide soit inférieure à sa vitesse de formation et qu'une fois formé il ne soit pas détruit par un écoulement trop violent. D'autre part avec certaines eaux polluées par exemple, une vitesse minimale est nécessaire pour éviter les dépôts et les incrustations qui peuvent entraîner des corrosions locales. Toutefois, la vitesse maximale d'écoulement admissible est inférieure à $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ pour éviter la corrosion-érosion.

En effet, dans les canalisations, certains facteurs hydrauliques peuvent expliquer l'amorçage des phénomènes de corrosion. Des mouvements tourbillonnaires peuvent conduire à des zones où, localement, le fluide peut être en mouvement sans pour autant être renouvelé. La zone correspondante peut alors devenir anodique car la couche limite du fluide aura une composition chimique différente de la couche limite sur le reste du métal. Ainsi un creux de petit diamètre sur une surface de cuivre favorise la corrosion par piqûres en aval sans pour autant engendrer de la cavitation. Seule une modification chimique du milieu proche de la surface peut être invoquée pour expliquer les dépassivations locales.



V.2. Corrosion-Erosion

Si les couches protectrices sont éliminées sous l'effet d'un écoulement avec ou sans particules abrasives, on observe localement une corrosion uniforme. Le phénomène est appelé CORROSION-EROSION et présente une morphologie caractéristique dite en "fer à cheval" (fig. 10 et 11).

Lorsque les pressions dans le circuit hydraulique peuvent s'abaisser localement à des valeurs très faibles, le phénomène de cavitation peut apparaître et contribuer à la corrosion.

V.3. Corrosion due aux résidus d'auxiliaires de brasage ("flux")

Ces corrosions représentent 15 à 20 % des dégâts constatés.

Fondamentalement le mécanisme fondé sur un confinement initial est de même nature que la piquûration type I. Il faut noter la présence fréquente d'une substance néfaste : le chlorure de zinc.

V.4. Corrosion par courants vagabonds

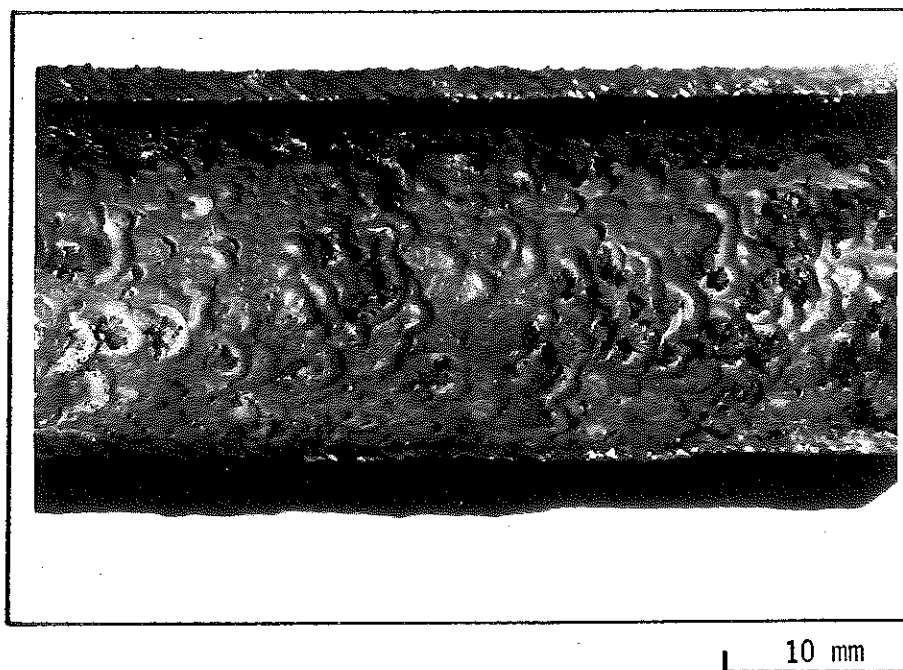
Quelques cas constatés :

- ligne de chemin de fer à proximité
- protection cathodique des canalisations enterrées
- utilisation abusive de canalisations de cuivre comme prises de terre

V.5. Corrosion chimique

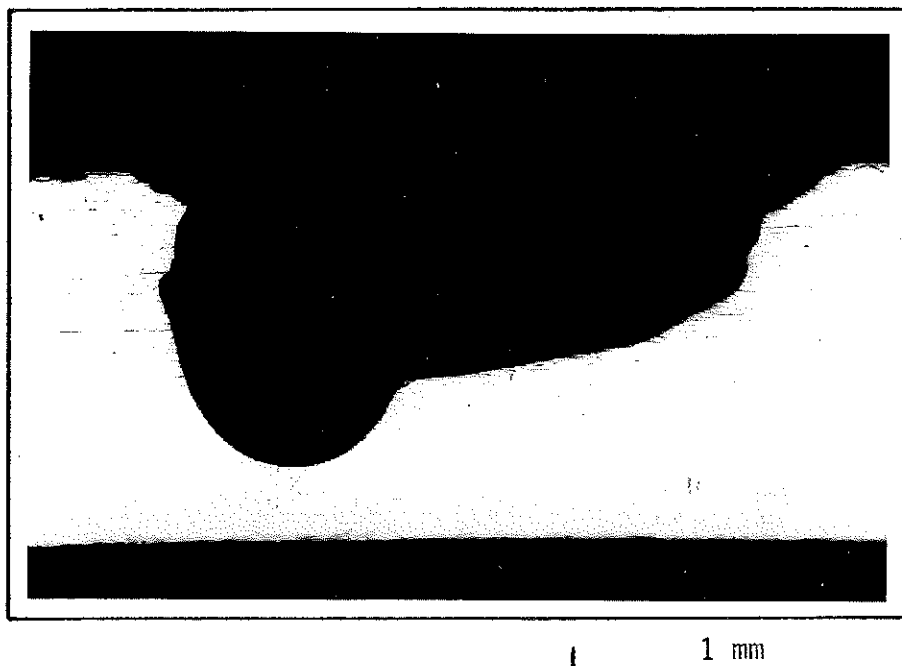
Pour mémoire, les eaux contenant des sulfures, celles qui renferment de l'ammoniac ou ses dérivés causent des corrosions chimiques bien connues.

Caractéristiques morphologiques de la Corrosion-Erosion



Aspect intérieur d'un tube attaqué

Figure 10



Profil d'un cratère d'érosion

Figure 11

VI. CONCLUSION

Comme on pouvait s'y attendre, les propriétés de corrosion, surtout perforante, du cuivre sont liées aux propriétés originales de son système électrochimique et peuvent s'en déduire jusque dans leurs aspects géométriques. Contrairement au système du fer, le degré d'oxydation supérieur n'est jamais négligeable en présence du métal, mais le degré d'oxydation intermédiaire non plus, et ce dernier règle tout. En effet, les ions cuivreux sont des acides de Brönsted nettement plus forts que les ions cuivriques, et la fixation à divers niveaux de leur concentration détermine des zones de pH différentes suivant les produits de solubilité des espèces limitantes. Pour la piquûration de type I, les ions OH^- ($\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$) ou Cl^- ($\text{CuCl} \downarrow$) interviennent successivement au cours du temps ; pour le type II, CuCl est absent.

C'est la dismutation de Cu^+ qui fixe le niveau de concentration de cette espèce au niveau du métal, et le gradient de potentiel au-dessus. Pour le type I en particulier, ce ne sont pas des problèmes d'aération différentielle au sens classique que l'on trouve ici, puisque les zones anodique et cathodique sont situées sur un même axe perpendiculaire à la surface. Quant aux matières carbonées qui ont permis les premières interprétations selon le mécanisme maintenant classique de LUCEY fondé sur une membrane semi-conductrice de Cu_2O , elles ne doivent pas être confondues avec l'élément carbone. Tout confinement résultant d'espèces non adhérentes en surface permet l'amorçage de la piquûration de type I en piégeant le système $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ dans un espace clos désaéré, la faible température permettant un fort gradient de pH entre le milieu cavitaire et la zone cathodique à espèces carbonatées où l'on trouve aussi les produits d'oxydation secondaire du cuivre (hydroxycarbonates). Ces derniers sont plus acides dans la piquûration de type II (hydroxysulfates en eaux douces peu carbonatées). L'augmentation de la température dans ce dernier cas permet la coagulation d'alumino-silicates et limite les gradients de pH en activant les diffusions.

VII. BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.S. CAMPBELL, J. Inst. Met., 77, 345 (1950).
- (2) H.S. CAMPBELL, J. Appl. Chem., London, 4, 633 (1954).
- (3) H.S. CAMPBELL, Proc. Soc. Wat. Treat. and Exam., 3, 100 (1954).
- (4) H.S. CAMPBELL, Proc. U.R. EVANS, International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, Virginia, 6-10 déc. 1971.
- (4) H.S. CAMPBELL, NACE International Conference series 3 on Localized Corrosion, 625 (1974).
- (5) C. DEPOMMIER, Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux 397, 416 (1976).
- (6) A. COHEN, W.S. LYMAN, 1971 NACE Annual Meeting, paper n° 84.
- (7) M.F. OBRECHT, W.E. SARTOR, J.M. KEYES, Proc. 4th Internat. Congress on Metallic Corrosion (1971).
- (8) O. VAN FRANQUE, Werkstoffe und Korrosion 19, 377 (1968).
- (9) O. VAN FRANQUE, D. GERTH, B. WINKLER, Werkstoffe und Korrosion, 23, 241 (1972).
- (10) O. VAN FRANQUE, D. GERTH, B. WINKLER, Werkstoffe und Korrosion, 26, 255 (1975).
- (11) V.F. LUCEY, Rapport de Recherche de la BNFMR, A1692 (1968).
- (12) V.F. LUCEY, Rapport de Recherche de la BNFMR, A1723 (1969).
- (13) V.F. LUCEY, Rapport de Recherche de la BNFMR, A1838 (1972).
- (14) J. LÉDION, J. LAFOURCADE, Mémoire E.N.S.A.M., Paris (1980).
- (15) W.A. BELL, H.S. CAMPBELL, Chem. and Ind. 305 (1965).
- (16) H.S. CAMPBELL, Water Treatment and Examination 20, 11 (1971).
- (17) M. BILLIAU, C. DRAPIER, Matériaux et Techniques, 11 (1983).
- (18) P. CALLOT, A. JAEGLE, A. KALT, G. NANSE, Werkstoffe und Korrosion, 29, 519 (1978).
- (19) R. MAY, J. Inst. Met., 32, 65 (1953).
- (20) H.S. CAMPBELL, Proc. 2nd Internat. Congress on Metallic Corrosion, 237 (1966).
- (21) M. POURBAIX, J. VAN MUYLDER, P. VAN LAER, Corrosion Science, 7, 795 (1967) ; CEBELCOR, Rapport Technique n° 125 (1965).

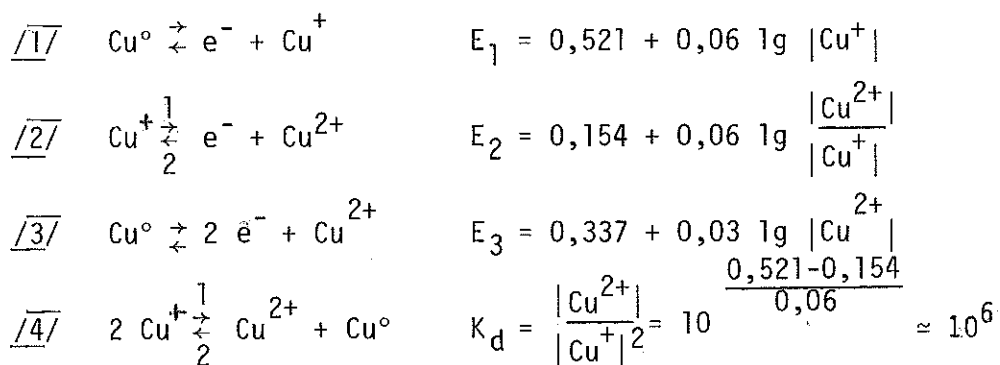
- (22) J. VAN MUYLDER, M. POURBAIX, P. VAN LAER, N. de ZOUBOV, A. POURBAIX, CEBELCOR, Rapport Technique n° 126 (1965).
- (23) J. VAN MUYLDER, M. POURBAIX, P. VAN LAER, CEBELCOR, Rapport Technique n° 127 (1965).
- (24) P. VAN LAER, J. VAN MUYLDER, N. de ZOUBOV, M. POURBAIX, CEBELCOR, Rapport Technique n° 128 (1965).
- (25) N. de ZOUBOV, J. VAN MUYLDER, P. VAN LAER, M. POURBAIX, CEBELCOR, Rapport Technique n° 133 (1965).
- (26) M.F. OBRECHT, M. POURBAIX, Proc. 3rd Internat. Congress on Metallic Corrosion, 228 (1967).
- (27) M. POURBAIX, Leçons en Corrosion Electrochimique, CEBELCOR (1975).
- (28) F.J. CORNWELL, G. WILDSMITH, P.T. GILBERT, Br. Corrosion Journal, 8, 202 (1973).
- (29) V.F. LUCEY, Br. Corrosion Journal, 2, 175 (1967) ; 7, 36 (1972).
- (30) V.F. LUCEY, Werkstoffe und Korrosion, 26, 185 (1975).
- (31) C. PAVLIDIS, R. WITTEK, H. KOCK, Praktische Metallographie, 14, 323 (1977).
- (32) J. VAN MUYLDER, XXIXes Journées Internationales du CEBEDEAU, mai 1976.
- (33) C.A. RAMBOW, R.S. HOLMGREN Jr., J.M. MONTGOMERY, J. Am. Water Works Association, 58, 347 (1966).
- (34) E. MATTSSON, Métaux, Corrosion, Industrie, 645, 173 (1979).
- (35) E. TRIKI, J.P. LABBÉ, J. LÉDION, 15th International Water Supply Congress ; Monastir (Tunisie), 1984.
- (36) E. MATTSSON, A.M. FREDERIKSSON, Br. Corrosion Journal, 3, 246 (1968).
- (37) B.H. LEVELTON, Report to NACE Technical Unit Committee T4E, March 1975.
- (38) E. MATTSSON, Br. Corrosion Journal, 13, 5 (1978).
- (39) H. KRISTIANSEN, Werkstoffe und Korrosion, 28, 743 (1977).
- (40) I. SUZUKI, Y. ISHIKAWA, Y. HISAMATSU, Corrosion Science, 23, 1095 (1983).
- (41) I. SUZUKI, Corrosion Science, 24, 429 (1984).
- (42) T. FUJII, T. KODAMA, H. BABA, Corrosion Science 24, 901, (1984).
- (43) M. POURBAIX, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars Paris, 1963.

VIII. ANNEXES

ANNEXE 1 :

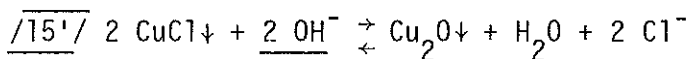
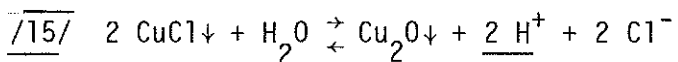
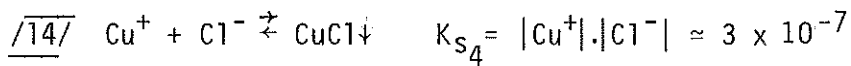
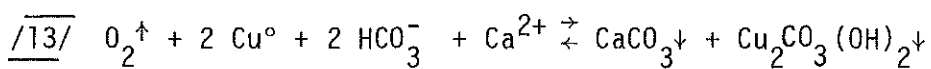
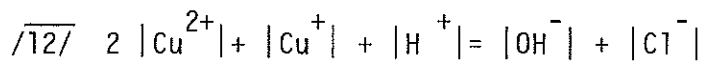
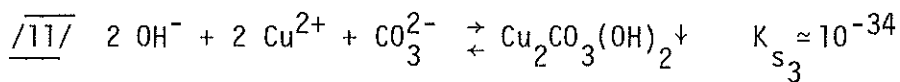
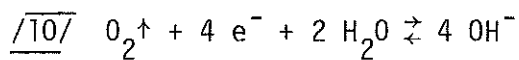
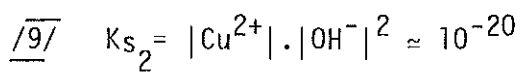
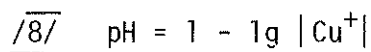
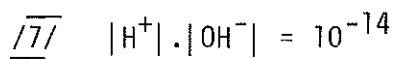
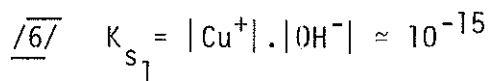
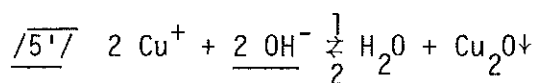
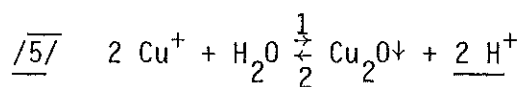
ORDRE DE GRANDEUR DES CONSTANTES

On admet que les constantes s'expriment avec les concentrations, $|C^+|$ ou $|A^-|$ par exemple, et sont valables pour les conditions (force ionique, température) utilisées, ce qui n'est qu'une approximation grossière, mais utile pour la compréhension des phénomènes en ordre de grandeur



$ Cu^+ $	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
$ Cu^{2+} $	10^{-10}	10^{-8}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}	1
E (mV/ENH)	41	101	161	221	281	341
pH	7	6	5	4	3	2

Tableau I : Concentration (mol.l^{-1}) des espèces du système cuivreux/cuivrique (Cu^+ , Cu^{2+}) en équilibre avec le métal ; valeurs correspondantes du potentiel et du pH.



ANNEXE 2

INFLUENCE DE LA MISE EN STAGNATION ET DE LA LUMIERE BLANCHE SUR LE POTENTIEL D'ELECTRODE DU CUIVRE

Jean Van MUYLDER a mené des expériences de corrosion du cuivre dans l'eau de Bruxelles. Les échantillons étaient constitués de tubes sciés ou de fils, avec un dispositif expérimental permettant d'étudier l'influence de cycles stagnation-écoulement ainsi que l'action de la lumière blanche.

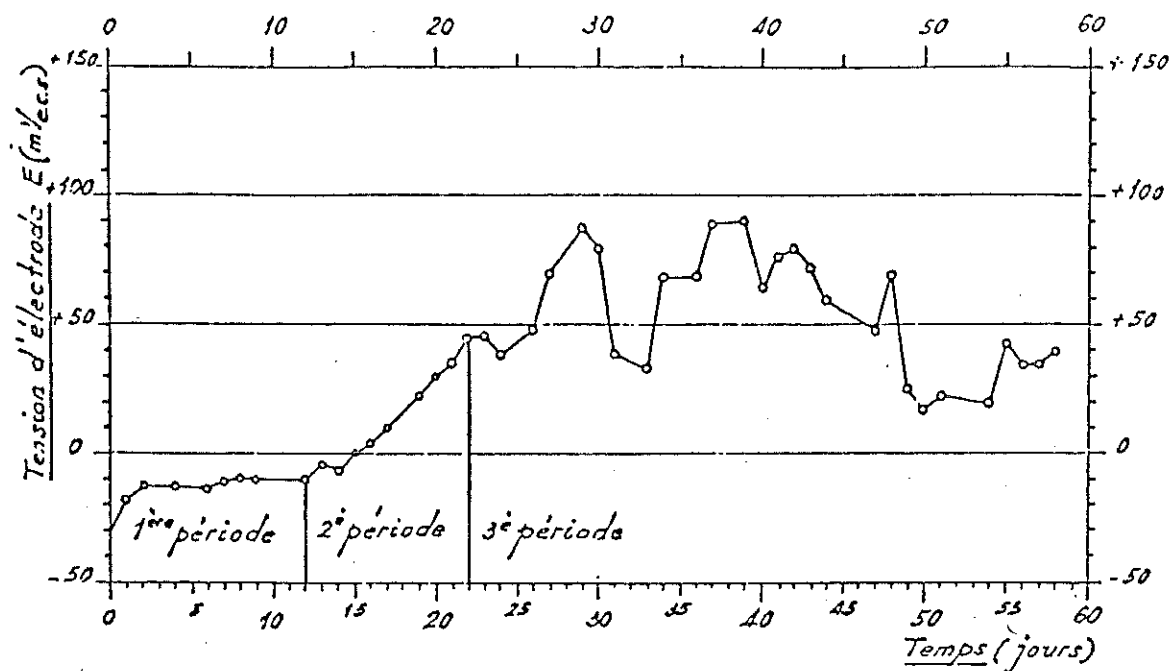
L'évolution du potentiel de l'échantillon a pu ainsi être suivie en fonction du temps (fig. 12).

La première période de dix jours voit le potentiel des échantillons se maintenir à des valeurs relativement basses. Une deuxième période correspond à un accroissement du potentiel avec apparition de produits de corrosion en surface. Lors des stagnations ainsi que lors des éclaircissements, le potentiel s'abaisse. La troisième période est caractérisée par une instabilité du potentiel, avec toujours la même action de l'éclaircissement et des stagnations.

L'interprétation de ces deux phénomènes (stagnation et action de la lumière) fait appel aux réflexions suivantes :

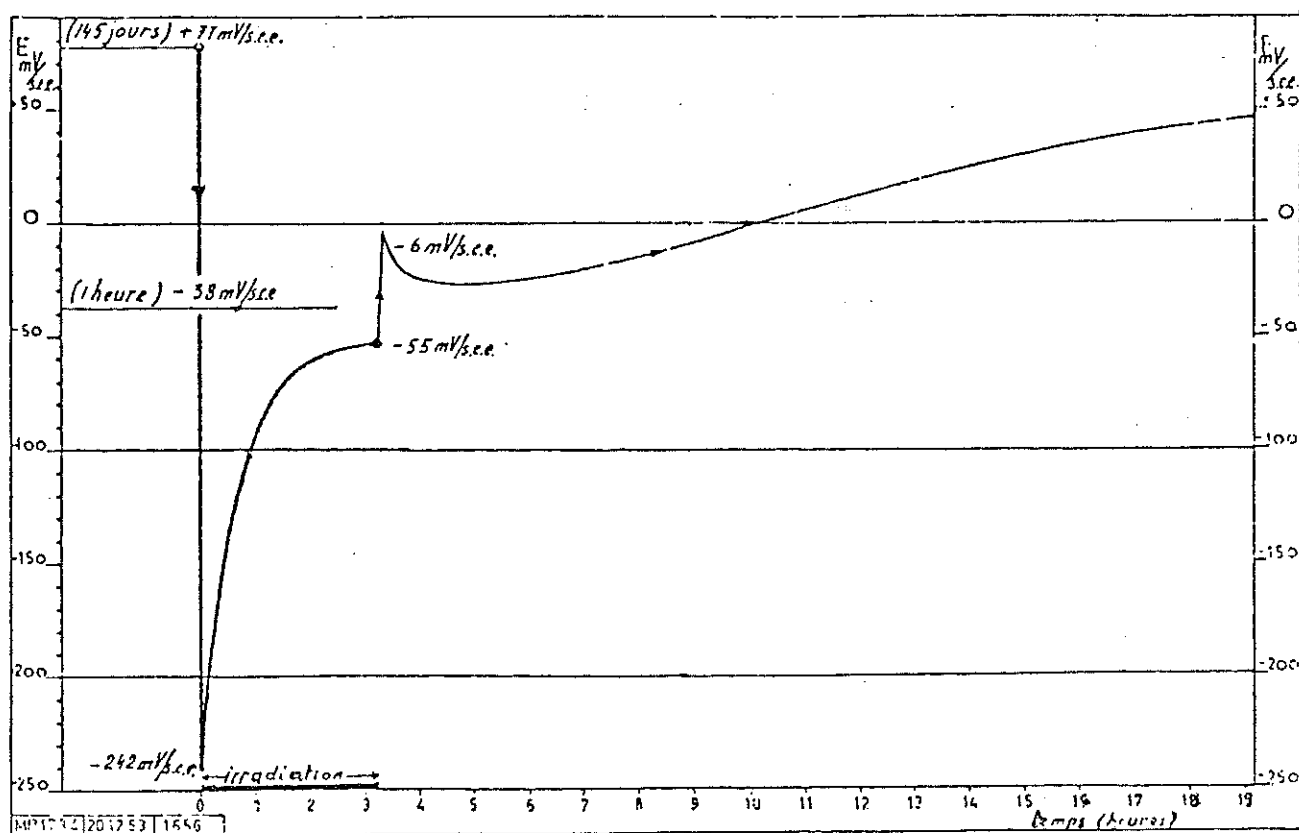
- Divers expérimentateurs ont toujours observé des variations de potentiel lors du passage de la stagnation à la circulation ou inversement.

- Dans un phénomène de corrosion, au site anodique, il y a tendance à acidification ; au site cathodique, il y a tendance à alcalinisation. Si le potentiel diminue (par mise en stagnation par exemple), il y a diminution du phénomène qui maintient le processus de piqûration. Au niveau du métal, la valeur du potentiel fixe la concentration en ions Cu^+ . Cette dernière décroît



Influence du temps d'immersion sur la tension d'électrode de cuivre électrolytique immergé verticalement dans de l'eau de Bruxelles en circulation continue. D'après (32)

Figure 12



Influence d'une illumination temporaire de cuivre électrolytique sur la tension d'électrode après 1 heure et après 145 jours d'immersion. D'après (32).

Figure 13

selon la loi de Nernst quand le potentiel diminue :

$$E = 0,521 + 0,06 \log |\text{Cu}^+|$$

- Le produit de solubilité est vérifié dans une piqure en activité pour le chlorure cuivreux ($|\text{Cu}^+|.|\text{Cl}^-| = 10^{-6,5}$) et l'oxyde cuivreux ($|\text{Cu}^+|.|\text{OH}^-| \approx 10^{-15}$). Lorsque la concentration en Cu^+ diminue par action du potentiel, le chlorure cuivreux devient soluble ($|\text{Cl}^-|$ est fixée) ; seul l'oxyde pourra précipiter, mais pour une concentration en OH^- supérieure. En d'autres termes, le pH de la cavité augmente : la consommation de protons correspond à une dissolution par l'intérieur des produits de corrosion de la pustule. Simultanément, ces derniers voient leur précipitation favorisée vers l'extérieur de la cavité : les zones anodique et cathodique tendent à se rapprocher.

L'action de l'éclairement (fig. 13) s'interprète comme un effet photovoltaïque sur la couche d'oxyde cuivreux, semi-conductrice. Van Muylder y voit encore la dismutation du cuivre cuivreux favorisée, par un mécanisme analogue (32).

ANNEXE 3

DIAGRAMME DE POURBAIX

Application au système du cuivre dans l'eau

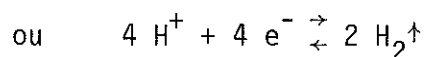
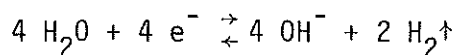
Le diagramme de Pourbaix est un diagramme potentiel-pH. Il représente, dans cet espace, des domaines où existent les différentes espèces d'un système chimique. Plusieurs graphes sont réunis sur un même diagramme. Pour chacun d'eux la somme des concentrations de toutes les espèces chimiques en solution (ici celles qui contiennent du cuivre) est constante et indiquée sur les courbes correspondantes (-2 signifie $10^{-2}M$). Les frontières entre ces domaines sont les représentations graphiques des équations d'équilibre entre deux espèces $E = f(pH)$, les paramètres étant les concentrations $|A|$, $|B|$, ... des espèces chimiques A, B, ..., leurs coefficients stoechiométriques et le nombre d'électrons mis en jeu.

Ces équations s'établissent, partant de l'équation générale d'une réaction électrochimique, en y introduisant le potentiel chimique et le potentiel électrochimique. Elles font en principe intervenir les activités. Pourbaix utilise des concentrations (ce qui induit une petite inexactitude sur la position des courbes) parce que ces grandeurs sont additives (il est nécessaire de faire le bilan $|Cu\ total| = \text{constante}$ comme nous venons de le voir) à la différence des activités. La simplification s'imposait : Pourbaix à ce niveau, a confondu concentration et activité.

I. DOMAINE DE STABILITE DE L'EAU

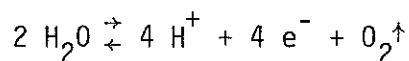
Le solvant lui-même se représente sur le diagramme. On peut en effet :

- réduire l'eau en hydrogène. Il est équivalent d'écrire :



Il y a consommation de H^+ : le système dépend du pH.

- ou bien l'oxyder :



Il y a libération de H^+ : le système dépend du pH.

La loi de Nernst, appliquée à 25°C, fournit les équations cherchées, respectivement :

$$E_a = 0 - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2} - 0,0591 \text{ pH} \quad (\text{réduction})$$

$$E_b = 1,228 - 0,0147 \lg P_{\text{O}_2} - 0,0591 \text{ pH} \quad (\text{oxydation})$$

On voit que pour chaque pression partielle (P_{H_2} ou P_{O_2}) chacun des systèmes est représenté par une droite. Par exemple, à 1 bar, le domaine de stabilité de l'eau sera délimité par les droites (fig. 14) :

$$(a) \quad E_a = - 0,0591 \text{ pH}$$

$$(b) \quad E_b = 1,228 - 0,0591 \text{ pH}$$

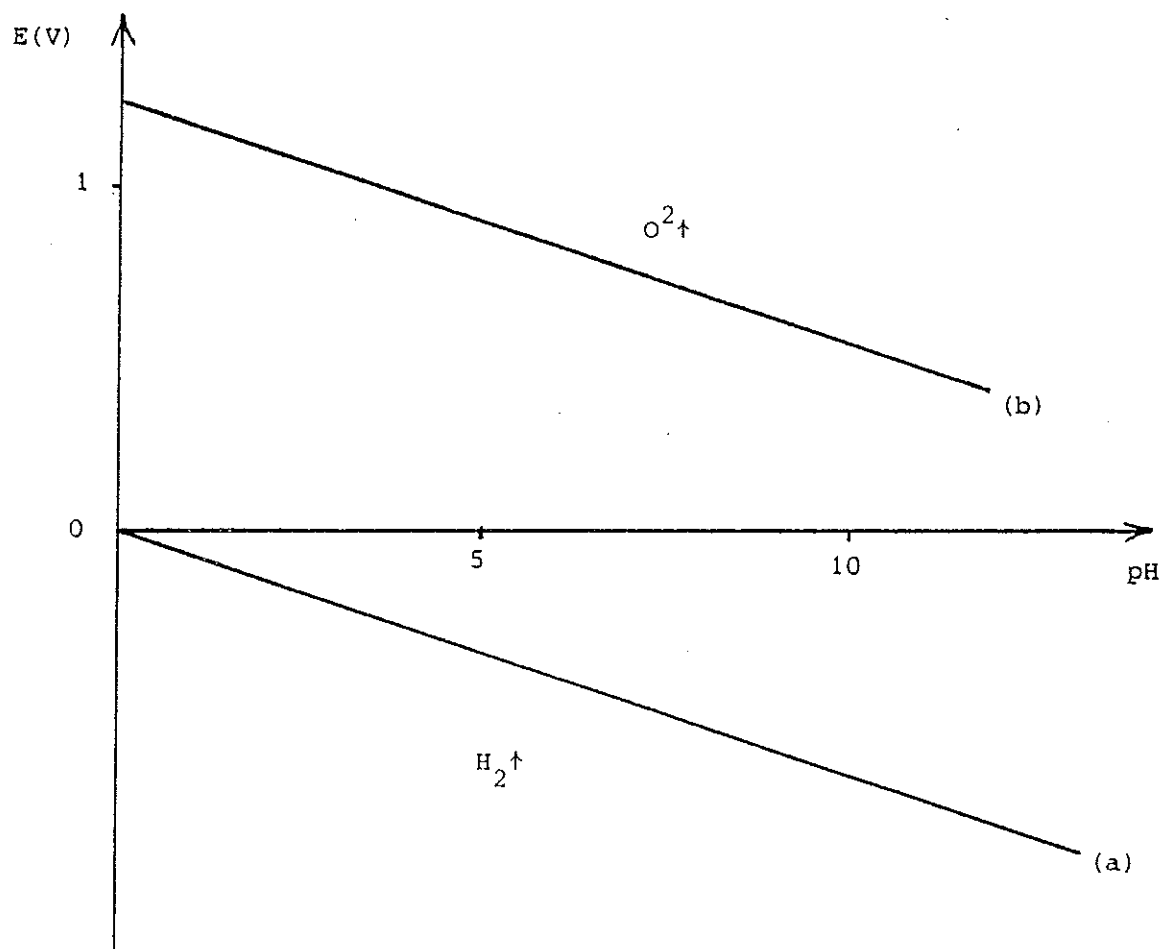
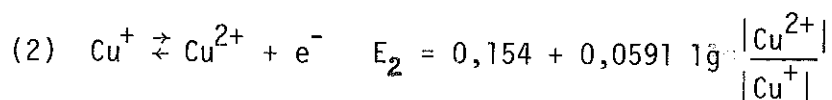
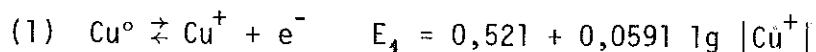


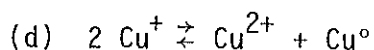
Figure 14 - Domaine de stabilité de l'eau

II. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CUIVRE DANS L'EAU

Les espèces correspondant aux trois premiers états d'oxydation du cuivre dans l'eau sont : le cuivre Cu^0 , l'ion cuivreux Cu^+ , l'ion cuivrique Cu^{2+} . On peut donc considérer les systèmes électrochimiques :

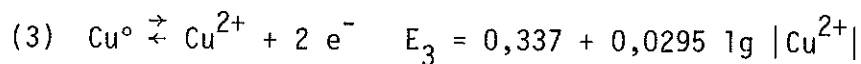


On constate une situation paradoxale : le potentiel standard du premier système est supérieur à celui du second : l'oxydant de (1) (Cu^+) réagit avec le réducteur de (2) (c'est-à-dire Cu^+). En d'autres termes, Cu^+ se détruit lui-même dès que sa concentration atteint un certain niveau (on dit qu'il se dismute) car il ne peut y avoir qu'une seule valeur de potentiel à l'équilibre : $E = E_1 = E_2$. En appliquant cette condition, on trouve pour la réaction



la constante correspondante (de dismutation) est $K_d = \frac{|\text{Cu}^{2+}|}{|\text{Cu}^+|^2} = 1,6 \times 10^6$

Cet équilibre est effectivement fortement déplacé vers la droite, et macroscopiquement le système que l'on observera sera :



Le potentiel reste toujours unique : $E = E_1 = E_2 = E_3$, ce qui impose le rapport $\frac{|\text{Cu}^{2+}|}{|\text{Cu}^+|}$ (E_2).

Mais cette écriture de l'équation 3 est trompeuse. Elle masque l'espèce essentielle Cu^+ qui se trouve en concentration toujours faible, mais jamais nulle en présence de son métal. En particulier, si un précipité se trouve suffisamment insoluble

pour ne laisser subsister à l'équilibre que des quantités de Cu^+ inférieures à celles prévues par l'équilibre (d) de dismutation, celui-ci se déplace vers la formation de Cu^+ au détriment de Cu^{2+} et Cu^0 : nous aurons stabilisé le degré d'oxydation I du cuivre, par exemple en formant $\text{Cu}_2\text{O}\downarrow$ ou $\text{CuCl}\downarrow$ (solides).

Il faut également avoir en mémoire le fait qu'augmenter le potentiel en présence de cuivre signifie des teneurs croissantes en Cu^{2+} (3), mais aussi en Cu^+ (1). En l'absence du métal, le seul système est E_2 : pour une somme $|\text{Cu}^{2+}| + |\text{Cu}^+| = \text{constante}$, une augmentation du potentiel signifie une élévation de la concentration en ions cuivriques, mais une diminution de la concentration en ions cuivreux. Dans les deux cas, les proportions relatives de Cu^{2+} et Cu^+ sont réglées par la valeur du potentiel, suivant E .

Nous allons maintenant utiliser la convention fondamentale de tracé d'un graphe de Pourbaix : dans notre système la quantité totale de cuivre est constante, exprimée en moles pour toutes les espèces contenues dans un litre de solution (ainsi, les composés insolubles seront également pris en compte dans ce bilan). Rappelons que la température, également constante, est ici de 25°C.

Partant d'un point A en milieu acide (fig. 15), la quantité de Cu^+ est très faible, $|\text{Cu}^+| = \epsilon$: la presque totalité du cuivre est sous forme d'ions cuivriques. Supposons donc l'équilibre établi au niveau de (3), avec $|\text{Cu total}| = |\text{Cu}^{2+}| + \epsilon = 10^{-2}\text{M}$ par exemple. Le potentiel est constant 0,278 V ici d'après (3) , et le reste lorsqu'on augmente le pH tant qu'une espèce insoluble ne précipite pas (droite α). Ici, deux produits de solubilité peuvent être atteints, ceux des "hydroxydes" Cu OH et Cu(OH)_2 . Pourbaix envisage ces espèces sous leur forme thermodynamiquement stable, déshydratée : Cu_2O et CuO . Les réactions de précipitation s'écrivent :



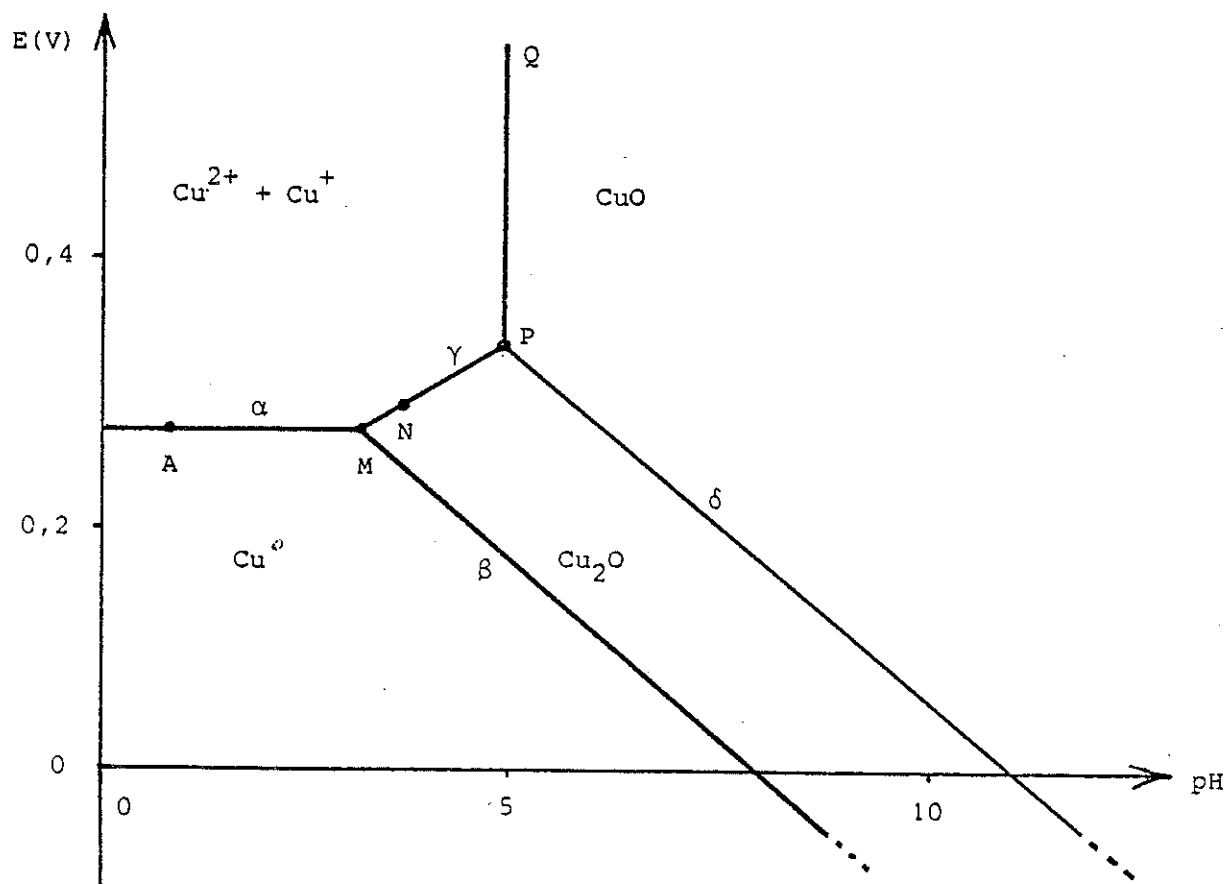
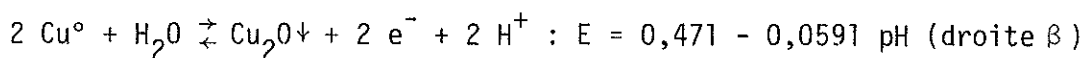


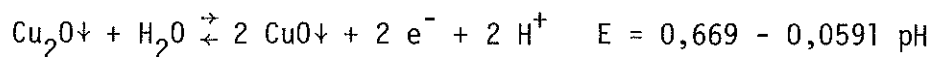
Figure 15 - Graphe $E = f(\text{pH})$; $\text{Cu}_{\text{Total}} = 10^{-2}\text{M}$

Or, il se trouve que malgré la très faible concentration en ions cuivreux (ici $7,7 \times 10^{-5}$ d'après E_1), la précipitation de Cu_2O peut se prévoir en milieu plus acide (ici $\text{pH} = 3,27$ d'après K_S) que celle de CuO (ici, d'après K'_S , $\text{pH} = 4,94$ pour $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$). Cu_2O , plus insoluble ici que CuO , précipitera le premier, à partir du point M ($\text{pH} = 3,27$), et limitera la concentration en ions cuivreux lors d'une alcalinisation ultérieure. Le potentiel, calculé d'après E_1 , correspondra au système (macroscopiquement visible) suivant :



Si maintenant à partir de M (équilibre juste avant la précipitation) nous supposons que le potentiel est supérieur à celui de la droite α ($E > E_3$), cela signifie que l'équilibre avec le cuivre n'est plus réalisé : Cu^0 a disparu dans un tel milieu, trop oxydant pour être réalisé avec $[\text{Cu total}] = 10^{-2} \text{ M}$ selon E_1 et E_3 . Au potentiel du point N, il n'y a donc comme espèces que Cu^{2+} et Cu^+ : c'est le système (2) qui impose désormais le potentiel. Seule, la valeur de ϵ , légèrement plus faible que précédemment, a varié quelque peu. La concentration en ions cuivreux, moins importante, nécessite un pH plus élevé pour atteindre la valeur de K_S : Cu_2O n'apparaîtra qu'en milieu un peu plus alcalin ceci définit un segment γ jusqu'en P, lorsque la valeur de K'_S sera également atteinte avec précipitation de CuO .

En élevant encore le pH , l'équilibre macroscopiquement observé sera donc la frontière (δ) entre CuO et Cu_2O :



Le potentiel est toujours celui du système (2) : il dépend des niveaux respectifs de concentration des espèces Cu^{2+} et Cu^+ ; il se calcule d'après E_2 , K_S , K'_S .

Sur la verticale PQ issue de P le potentiel, plus élevé signifie (E_2) que par rapport à celui du point P il y a moins d'ions cuivreux (K_S n'est donc plus atteint : Cu_2O a disparu) avec un tout petit peu plus d'ions cuivriques (ϵ étant extrême-

ment faible, $[\text{Cu}^{2+}]$ est pratiquement constante, la valeur de K'_S juste atteinte : CuO est présent, en quantité infime). Le pH est invariable, fixé par la valeur $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2}\text{M}$ d'après K'_S .

Résultat : On voit que l'espèce Cu^+ est fondamentale à considérer. D'ailleurs, sur les graphes correspondant à des valeurs plus faibles de $[\text{Cu total}]$, la proportion d'ions cuivriques et cuivreux devient moins défavorable à ces derniers, qui finissent par se retrouver au même niveau de concentration que Cu^{2+} pour $[\text{Cu total}]$ voisine de 10^{-6}M . Le potentiel est alors de 0,154 V comme le laisse prévoir E_2 : l'axe des potentiels fixe bien le rapport $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$ selon E_2 .

III. DIAGRAMMES DE POURBAIX

La figure 16 réunit sur un même diagramme les divers graphes précédents. Les traits interrompus délimitent le domaine de stabilité de l'eau. Quant aux lignes en pointillés, elles traduisent les limites de prédominance d'une espèce sur l'autre ; ainsi la ligne 4' pour $E_2 = 0,154\text{ V}$ montre bien qu'à ce niveau il y a égalité pour les ions cuivreux et cuivriques. Ces deux espèces sont écrites en caractères fins : elles existent toutes deux dans tout le domaine de potentiel. Les lignes horizontales (repérées par : 0, -2, -4, -6), elles, délimitent une frontière nette avec le cuivre à l'état métallique : Cu est tracé en caractère gras. Il en est de même pour les domaines des solides Cu_2O et CuO .

L'analyse de ce diagramme, en tenant compte des corps solides présents, permet d'estimer des domaines liés à la corrosion. Si l'on décide (arbitrairement), par exemple qu'il y a corrosion lorsque le niveau de concentration des ions passés en solution dépasse 10^{-6}M , le graphe correspondant à $[\text{Cu total}] = 10^{-6}\text{M}$ (fig. 17) montre des domaines où le cuivre en présence d'eau n'est pas attaqué (immunité aux faibles potentiels, où Cu^0 est stable), ou recouvert d'un dépôt de Cu_2O : si cette couche est protectrice, il peut y avoir passivation. Bien sûr, la corrosion pourrait thermodynamiquement reprendre pour les potentiels plus

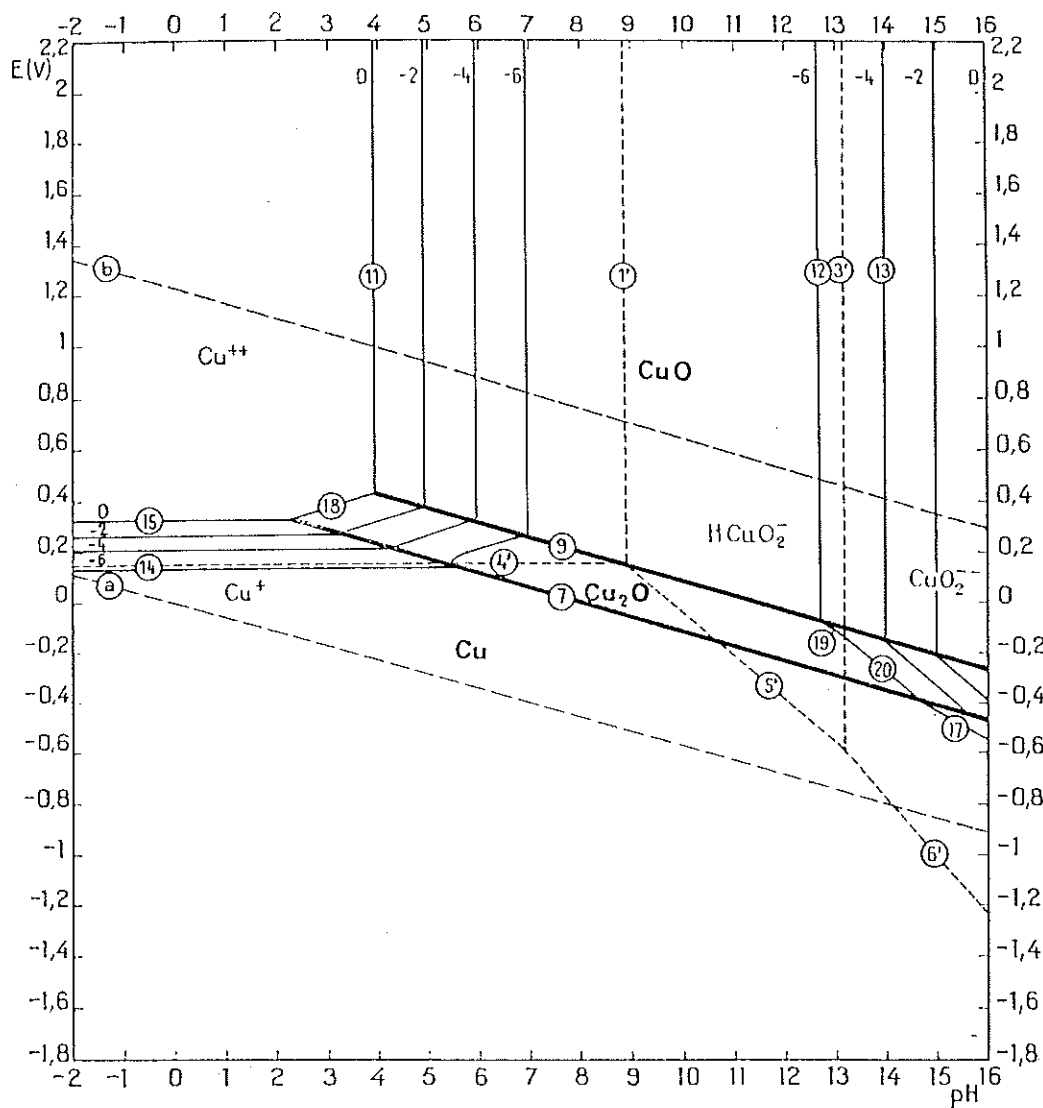


Figure 16 — Diagramme d'équilibres tension-pH du système cuivre-eau, à 25°C.

[Figure établie en considérant, comme corps solides, Cu, Cu₂O et CuO.

On n'a pas considéré Cu(OH)₂ et les composés trivalents du cuivre.]

D'après Pourbaix (43)

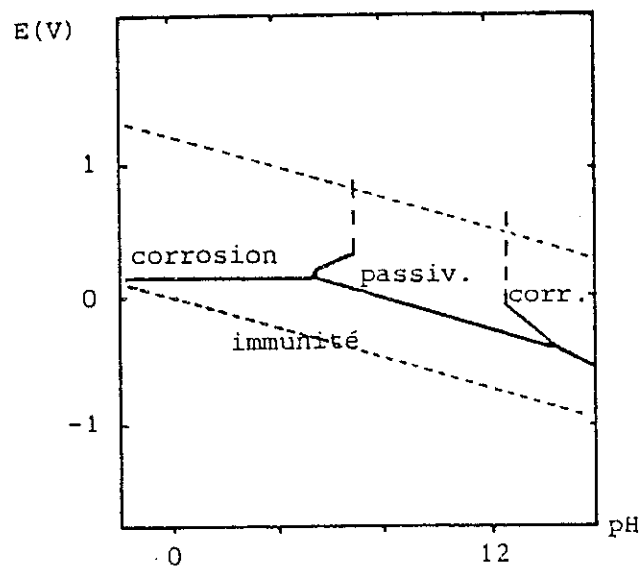


Figure 17 - Corrosion, immunité, passivation du cuivre (au niveau $Cu_{Total} = 10^{-6}M$)

D'après Pourbaix (43)

élevés correspondant au domaine de CuO (vers 2 V, la corrosion serait sans doute intense). Il est donc prudent de ne pas prendre en compte cette zone en tant que domaine de passivation. Enfin, aux deux extrémités de l'échelle de pH, la corrosion se manifeste au niveau 10^{-6}M dès que le potentiel est supérieur aux limites tracées.

Intérêt et limites des diagrammes de Pourbaix

Ces diagrammes ont l'immense intérêt de laisser entrevoir des domaines où peuvent thermodynamiquement exister des espèces chimiques. Par exemple, la figure (18), plus complexe déjà, montre qu'en présence de chlorures, de sulfates, de carbonates dans l'eau de Bruxelles, on peut s'attendre à observer des hydroxysels (malachite, brochantite...) ou du chlorure cuivreux, à l'état solide. Cette dernière espèce nous intéresse : à l'équilibre ici, au point 4, peuvent coexister CuCl , Cu_2O , Cu^0 vers pH 2,6. Mais bien sûr, ces diagrammes ne peuvent pas tenir compte des surconcentrations locales, des cinétiques d'évolution, de la lixiviation des produits en régime dynamique etc... . Il ne faut donc pas leur donner une signification qu'ils n'ont pas. Par exemple, dans une piqûre en activité, on peut supposer l'équilibre thermodynamique établi ($\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{CuCl}$) dans un espace confiné renfermant des chlorures. Il n'est pas alors possible de faire d'autres hypothèses (telles que $|\text{Cu total}| = \text{constante}$) ; le milieu est fixé : $E \approx 0,26 \text{ V}$, $\text{pH} \approx 3,5$, $|\text{Cu}^{2+}| \approx 3 \times 10^{-3}\text{M}$, $|\text{Cu}^+| \approx 4 \times 10^{-5}\text{M}$, $|\text{Cl}^-| \approx 6 \times 10^{-3}\text{M}$. Les conditions sont différentes de celles du diagramme correspondant à l'eau de Bruxelles précédente. Il n'empêche que le sens des prévisions est le même. Par élévation du potentiel il y aura augmentation simultanée des concentrations en ions cuivriques et en ions cuivreux (moindre pour ces derniers). Il y aura donc dissolution de cuivre, et précipitation de CuCl . Et si le potentiel diminue, ce sera l'inverse : CuCl va se redissoudre, et le pH augmentera (d'après K_s).

Puisque les lignes tracées correspondent à des constantes thermodynamiques, elles peuvent avoir une signification exacte : il suffit de calculer, pour le milieu utilisé, la force

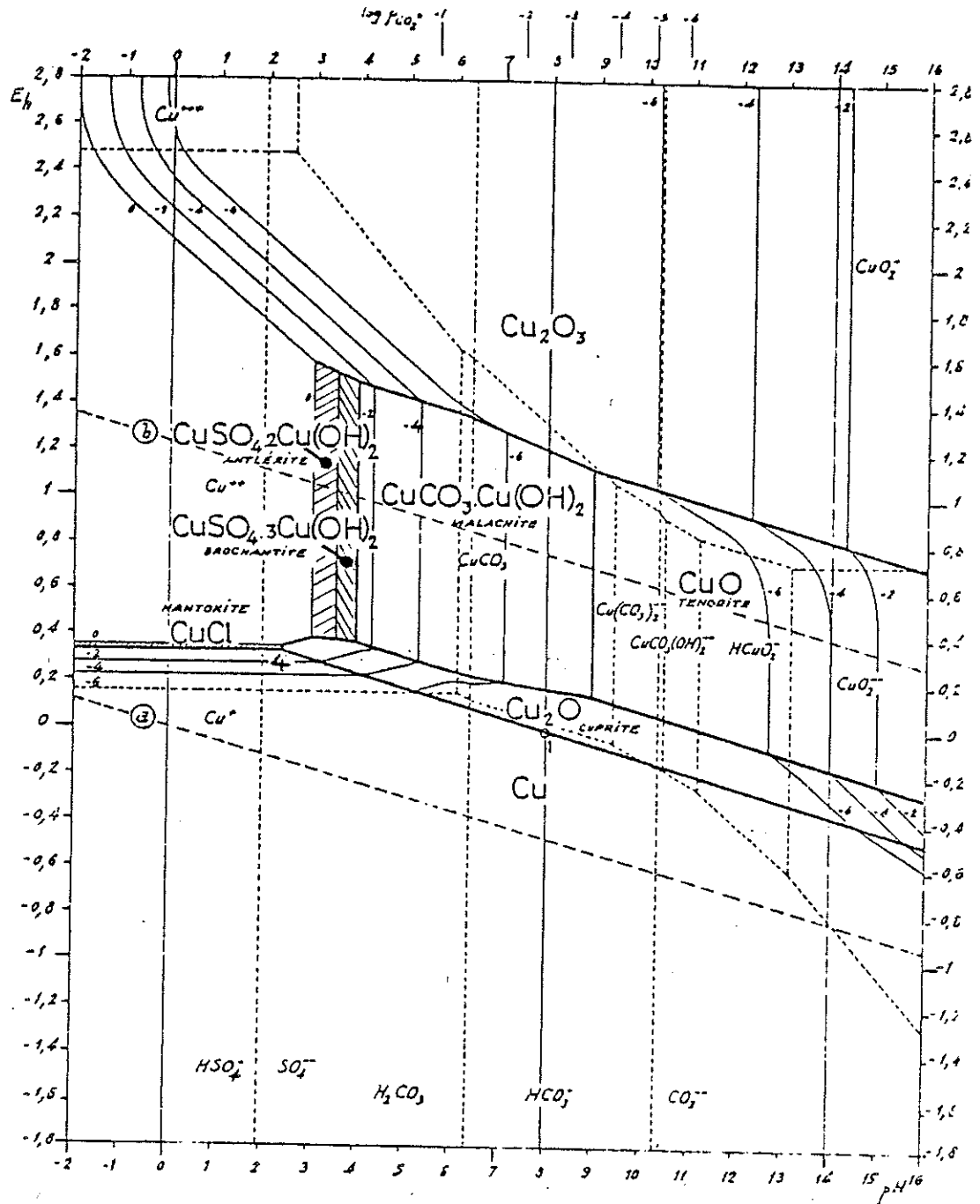


Fig.18 — Diagramme d'équilibres tension-pH du système quinaire $\text{Cu-CO}_2\text{-SO}_2\text{-Cl-H}_2\text{O}$ à 25°C .
Solutions renfermant :
 CO_2 total $10^{-2.28}$ ion g/l, soit 229 ppm; Cl total $10^{-3.21}$ ion g/l, soit 22 ppm;
 SO_2 total $10^{-3.24}$ ion g/l, soit 46 ppm;

D'après Pourbaix (43)

ionique et les coefficients d'activité des divers ions, pour obtenir les concentrations vraies. A ce niveau de précision, ce ne sera plus le diagramme qu'il conviendra d'utiliser d'ailleurs, mais les valeurs précises des constantes elles-mêmes. Ceci dépend de deux facteurs :

1) Un examen critique des données de la bibliographie. Il faut tenir compte des divers complexes possibles, parfois utiliser des constantes conditionnelles...

2) Des possibilités sérieuses d'analyse. On ne sait quelles espèces sont en présence que lorsqu'on les a effectivement observées, et leur solubilité dépend du taux de cristallinité, de la taille des grains, du système cristallin... . Par exemple, si c'est de l'hydroxyde cuivrique et non de l'oxyde que l'on observe le pH de précipitation est déplacé de plus d'une demi-unité vers les milieux alcalins !

Dans 90 % des cas par conséquent, il est judicieux d'utiliser ces diagrammes comme une première approximation et de confondre au niveau du raisonnement initial, activités et concentrations. Lorsque la recherche est plus avancée, on peut vérifier qu'il n'y a pas contradiction : à pH = 0, la force ionique est rarement faible !

ANNEXE 4

ANALYSE DES EAUX

Pour l'étude des eaux, en particulier pour construire les courbes d'équilibre calco-carbonique et utiliser le graphique de Lucey, il est indispensable de disposer d'analyses présentées conformément au modèle ci-joint sans aucune omission (sauf les concentrations négligeables devant les autres bien entendu).

On devra donc, parfois, insister auprès des laboratoires d'analyse pour obtenir cette présentation, cependant conforme à la norme NFT 90000.

Il est utile en effet de rappeler ici la nécessité absolue qu'il y a de connaître la température de l'eau sous analyse, la teneur en CO_2 libre liée au pH, le bilan anions-cations. Les concentrations en ions calcium et en ions magnésium sont indiquées séparément et non pas seulement additionnées en "dureté totale" (TH).

Les seules unités à adopter sur le modèle, pour le bilan ionique, sont le milliéquivalent par litre et le degré français. Cependant, les laboratoires peuvent indiquer les milligrammes par litre (utiles pour l'étude du graphique de Lucey), à la place des degrés français.

N.B. : La norme NFT 90000 sera vraisemblablement modifiée pour être en conformité avec les notations de l'IUPAC publiées en 1957 par la Société Chimique de France.

MODELE DE BULLETIN D'ANALYSE D'EAU*

Origine de l'eau (ex. : puits, forage, barrage, rivière)**

Température de l'eau au moment du prélèvement :

Prélèvement { Lieu (Ville, rue, n°)
Date :
Effectué par :

Analyse { Lieu :
Date :
Effectuée par :

OBSERVATIONS :
.....
.....

	Unités (°)	Sur place	Au laboratoire
— Température de l'eau sous analyse	Degrés C		
— pH à la température de l'analyse	unité pH		
— Résistivité à la température de l'analyse	ohm × cm		
— Titre hydrotimétrique (T.H.)	degrés français		
— Titre alcalimétrique à la phénolphthaleïne (T.A.)	degrés français		
— Titre alcalimétrique complet au méthylorange (T.A.C.)	degrés français		
— T.A.C. après essai au marbre	degrés français		
— pH après essai au marbre	unité pH		
— Oxygène dissous	mg/l		
— CO ₂ libre	mg/l		
— CO ₂ agressif calculé	mg/l		
— Résistivité à 20 °C calculée	ohm × cm		

BILAN IONIQUE ***

Cations	meq/l	mg/l	Anions	meq/l	mg/l
Calcium Ca ⁺⁺			Carbonate CO ₃ [—]		
Magnésium Mg ⁺⁺			Hydrogéo-carbonate HCO ₃ [—]		
Sodium Na ⁺			Sulfate SO ₄ [—]		
Potassium K ⁺			Chlorure Cl [—]		
Fer Fe ⁺⁺			Nitrate NO ₃ [—]		
Zinc Zn ⁺⁺			Silicates HSiO ₃ [—]		
Cuivre Cu ⁺⁺			Phosphate HPO ₄ [—]		
Aluminium Al ⁺⁺⁺					
Manganèse Mn ⁺⁺					
TOTAL			TOTAL		

* Le bulletin d'analyse suit les directives de la norme NF T 90-000 « Essais des eaux — Guide pour l'établissement des bulletins d'analyse ».

** Suivant l'origine de l'eau, il peut être utile de compléter ces analyses par une recherche de ferro-bactéries, de bactéries productrices d'H₂S et réductrices des sulfates.

*** Voir tableau de conversion en annexe.

TABLEAU DE CONVERSION

1 degré français vaut 0,2 meq/l

1 meq/l vaut 5 degrés français (5° f).

		Pour convertir les meq/l en mg/l multiplier par :	Pour convertir les mg/l en meq/l multiplier par :
— CATIONS			
Calcium :	Ca ⁺⁺	20,040	0,04990
Magnésium :	Mg ⁺⁺	12,156	0,08226
Sodium :	Na ⁺	22,989	0,04350
Fer :	Fe ⁺⁺	27,923	0,03581
Zinc :	Zn ⁺⁺	32,685	0,03059
Cuivre :	Cu ⁺⁺	31,770	0,03148
Aluminium :	Al ⁺⁺⁺	8,993	0,11120
Manganèse :	Mn ⁺⁺	27,469	0,03640
— ANIONS			
Carbonate :	CO ₃ [—]	30,004	0,03333
Hydrogéo-carbonate :	HCO ₃ [—]	61,009	0,01639
Sulfate :	SO ₄ [—]	48,031	0,02062
Chlorure :	Cl [—]	35,453	0,02820
Nitrate :	NO ₃ [—]	62,004	0,01612
Silicate (*) :	H Si O ₃ [—]	77,085	0,01297
Phosphate (**) :	H PO ₄ [—]	47,990	0,02083

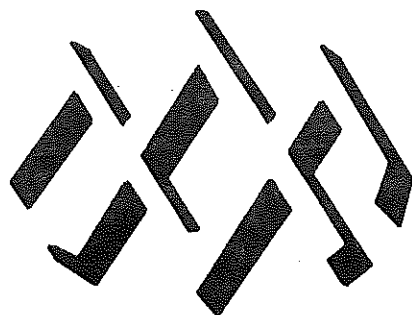
* 1 meq/l d'ion H Si O₃[—] correspond à 60,08 mg/l de SiO₂

** 1 meq/l d'ion H PO₄[—] correspond à 35,49 mg/l de P₂O₅.

PUBLICATIONS DEJA PARUES

=====

1971	N° 1	C. CHARCOSSET	Butées et paliers hydrostatiques alimentés par des séries d'orifices.	25 F
1972	N° 2	C. BERGER H. GACHON	Détermination automatique de structures à joints rigides Comportement d'un béton en sollicitation triaxiale	25 F
	N° 3	B. GIRONNET G. LOURADOUD	Etude dynamique de la distribution dans les moteurs à combustion interne	40 F
1973	N° 4	F. LUCAS	Les régleurs de courant continu de type hacheur et leur application en traction électrique.	30 F
1974	N° 5	L. VIVIER et JP HENRY	Ecoulement dans une conduite de section constante d'un liquide qui se vaporise partiellement. Visualisation d'écoulements par bulles.	30 F
1975	N° 6	R. OUZIAUX	Application des notions d'exergie et d'anergie à la théorie des machines thermiques.	45 F
1976	N° 7		Rapport d'activités scientifiques et techniques (1976)	(gratuite)
	N° 8	B. DESMET M. MEUNIER R. OUZIAUX	Programmation universelle Fortran de la loi de Colebrook-white appliquée aux trois types de problèmes posés par le calcul des pertes de charge en conduite.	25 F
1977	N° 9	L. VIVIER	Contribution à l'étude de l'énergie de la houle.	35 F
	N° 10	G. MAEDER JL LEBRUN L. CORCAUD	La diffraction des rayons X et la mesure des contraintes résiduelles.	40 F
	N° 11	J. BOZEC H. DERANCOURT I. LAUNAY	Etude et exploitation d'une machine de fatigue en flexion, à modes superposés.	40 F
1978	N° 12	D. KREMER A. MOISAN	L'usinage électrochimique appliqué à la rectification plane.	45 F
	N° 13	L. VIVIER	Contribution à l'étude du chauffe-eau solaire.	45 F
	N° 14	F. MILSANT	Commande électronique des machines à courant alternatif.	30 F
	N° 15	R. DUCHAMP	Résumé des communications présentées au Colloque Méthode du 15 juin 1977.	30 F
1979	N° 16	J. VERDU	Evolution du comportement mécanique des matériaux polymériques au cours de leur vieillissement.	48 F
1980	N° 17	M. TOURATIER	Propagation des ondes dans les tiges à section rectangulaire.	35 F
1981	N° 18	JP HENRY V. LATTUATI D. LEMOINE	Stroboscope 10 kHz de grande luminance - Analyses d'images numériques - Détection et suivi automatique des contours dans les images de teintes.	35 F
	N° 19	R. REY	Théorie simplifiée du transport hydraulique avec dépôt en conduite horizontale. Calcul économique d'une installation.	35 F
	N° 20	F. LUCAS	Moteur à cage alimenté par un onduleur fonctionnant en "commutateur de courant".	35 F
	N° 21		Rapport d'activités scientifiques et techniques	(gratuite)
	N° 22	L. CASTEX JL LEBRUN G. MAEDER JM SPRAUEL	Mesure des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X.	100 F
	N° 23	M. BERTRAND	Détermination de classes de réponse des procédés industriels.	25 F
	N° 24	F. LUCAS	Moteur asynchrone muni d'un gradateur rotorique.	35 F
1982	N° 25	J. BARRAULT S. LASSERRE J. SEGURET	Application des lois statistiques de la fatigue A. La détermination du diagramme de Wohler de l'acier 35 CD 4.	35 F
	N° 26	F. LUCAS M. EVRAD	Synchronisation, sur un pont roulant, de deux moteurs asynchrones munis de gradateurs rotoriques.	35 F
1983	N° 27	A. BARAKAT R. REY	Les turbomachines axiales de compression	50 F



OFFSET ENSAM PARIS - 151, Bd de l'Hôpital - 75640 PARIS CEDEX 13

DEPOT LEGAL 1985 - 1er trimestre - N° 35 - Janvier 1985