

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences-Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en :

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie analytique

Présenté par :

BENTAALLA Souhila

BETIT Amira

Thème

Caractérisations électrochimiques de l'acier inoxydable (18% Cr)
et l'acier au carbone (X59) utilisés dans le l'industrie pétrolière

Soutenu le 5/11/2020 devant le Jury composé de :

M ^{me} GHEMMIT Naima	M.C.A	UMBB	Présidente
M ^{me} BOUDIEB Naima	M.C.B	UMBB	Examinatrice
M ^{me} AITOUAKLI Aldjia	Chargé de recherche	IAP Boumerdes	Superviseure de stage
Mr. HAMIDOUCHE Fahim	M.C.B	UMBB	Promoteur

Remerciements

Avant tous, nous remercierons ALLAH le tout puissant qui nous a donné le courage et la force pour surmonter les difficultés durant notre étude.

Ce travail a été effectué à l'institut Algérien du pétrole sous la direction de Madame A. AITOUAKLI et Monsieur Dr. F. HAMIDOUCHE.

Mes plus sincères remerciements vont à notre promoteur Monsieur Dr. HAMIDOUCHE Fahim, pour le temps et la patience qu'il nous a accordé tout au long de cette année, pour son soutien moral, sa disponibilité, pour ses remarques constructives qu'il nous a fournies ainsi que pour ses précieux conseils durant toute la période de la réalisation de ce mémoire.

On tient à remercier aussi Madame Dr. N. GHEMMIT pour avoir accepté de présider notre jury de soutenance.

On tient à remercier également Madame Dr. N. BOUDIEB Naima pour avoir accepté d'être examinateur de ce modeste travail.

Sans oublier nos professeurs tout au long de notre parcours universitaire à qui on adresse nos sincères gratitude pour tout le savoir qu'ils nous ont transmis.

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu, le tout puissant, qui m'a donné la force, l'intelligence et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce travail à mes très chers parents, qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne.

A mon pilier, mon porte bonheur, ma source d'espoir mon papa MOUHAMED qu'il a toujours été fier de moi et m'avait transmis de bonne valeur et une bonne éducation.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a jamais épargné aucun effort pour me rendre heureuse et sans elle ma réussite n'aura pas lieu mon adorable maman NADIA.

Je mets entre vos mains le fruit de longues années d'études, chaque ligne de cette thèse, chaque mot et chaque lettre vous exprime la reconnaissance, le respect, l'estime et le merci d'être mes parents.

A mon fiancé. KADER OUZZANI, Je lui témoigne ma reconnaissance pour son soutien permanent, pour sa patience et sa compréhension. Je le remercie d'avoir toujours su être là et d'avoir été d'un très grand appui moral et affectif. Un immense merci pour le bonheur que son amour m'apporte.

Mes plus sincères remerciements vont à mes chers frères HOUSSEM ISMAIL AHMED et mes sœurs ROMAÏSSA et SARAH.

A mes grands-parents, mes tantes surtout ZAKIA, mes oncles et toutes ma famille que Dieu les donne longue et joyeuse vie.

A mon oncle HAMID et sa femme KARIMA, ses enfants BILEL NESRIN NAWEL YASSMIN Vous m'avez tendu les bras et accueilli chez vous, Vous m'avez intégré à votre famille. Ce soutien m'a permis de bien mener mes études sans difficultés majeurs.

A mes beaux-parents pour leurs encouragements et leurs prières.

A tous mes cousins et cousines en particulier ma cousine MANEL.

A mes chères amies surtout YASSMIN SAIDA NESSRIN ILHEM IKRAM AFRAH RANIA qui n'ont pas cessée de m'encourager et me soutenir tout au long de mes études.

Sans oublier mon binôme BENTAALA SOUHA pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu, le tout puissant, qui m'a donné la force,
l'intelligence et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Avec les sentiments d'amour et de gratitude les plus sincères Je dédie ce modeste
travail à la bougie de ma vie, ma chère mère que dieu la protège.

A celui qui m'a bien élevé et qui n'a jamais lésiné des efforts Pour que je ne manque de
rien, Mon père que le dieu le garde.

A ma chère grande mère Qu'ALLAH te protège et te bénisse

A mon Cher grand père qui repose en paix

A mes très chères sœurs SARA et FARAH mes tantes RACHIDA, NAIMA et
RADIA, a mes cousins et cousines

A tous mes amis LEILA, MOUNA, SALSABIL, RAOUF, MOUNIR, en particulier
Ma meilleur amie d'enfance Romaissa (repose en paix)

En fin, je remercie mon binôme BETIT AMIRA qui a contribué à la réalisation de ce
modeste travail.

Chapitre I : La corrosion dans l'industrie Pétrolière

Figure 01: Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement	03
Figure 02 : Exemple des bactéries responsables de la corrosion bactérienne et la corrosion sur un acier nucléaire.....	03
Figure 03 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.....	04
Figure 04 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.....	04
Figure 05 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.....	04
Figure 06 : Corrosion par piqûre de l'aluminium.....	05
Figure 07 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	05
Figure 08 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).....	06
Figure 09 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.....	06
Figure 10 : La tribocorrosion.....	07
Figure 11 : mécanisme de la corrosion sous contrainte.....	07
Figure 12 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.....	08
Figure 13 : Prévention par la forme du récipient.....	11
Figure 14 : Protection contre la corrosion galvanique :(a) isolation électrique, (b) : pièce.....	12
Figure 15 : Structure des numéros d'acier.....	17
Figure 15 : Exemple de corrosion par le CO ₂ d'un tube d'échangeur en acier au carbone...	25
Figure 16 : image MEB d'un faciès de rupture typique d'une fissuration SSC après un essai de traction uni-axiale en milieu H ₂ S.....	26

Chapitre II : Matériels et Méthodes expérimentales

Figure 01 : système de traitement de donnés.....	31
Figure 02 : Cellule de mesure électrochimique.....	31

Figure 03 : Schéma d'une électrode de travail.....	32
Figure 04 : Schéma d'une électrode de référence.....	32
Figure 05 : Contre électrode.....	33
Figure 06 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel...	37
Figure 07 : Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.....	40
Figure 08 : Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation.....	41

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure 01 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable (18 % Cr) et l'acier X59 immergé dans solution à 5% massique de NaCl.....	43
Figure 02 : Diagramme de Nyquist de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl.....	44
Figure 03 : Diagramme de Nyquist de l'acier (X59) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl.....	45
Figure 04 : Courbe de polarisation de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl.....	46
Figure 05 : Courbe de Tafel de l'acier X59 immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl.....	47
Figure 06 : Courbe de Tafel de l'acier (18% Cr) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl.....	48
Figure 07 : Courbe de Tafel de l'acier X59 immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl.....	48
Figure 08 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne.....	50
Figure 09 : Diagrammes de Nyquist de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne.....	51
Figure 10 : Courbe de polarisation de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne.....	52
Figure 11 : Courbe de Tafel de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne.....	53

Chapitre I : La corrosion dans l'industrie Pétrolière

Tableau 01 : facteurs de corrosion.....	09
Tableau 02 : Résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans différents milieu.....	11
Tableau 03 : Teneurs limites en éléments spécifiques permettant de distinguer aciers non alliés et aciers alliés.....	13
Tableau04 : Des nuance d'aciers selon la norme NBN EN 10020.....	17
Tableau 05 : Groupe des aciers inoxydables résistant à la corrosion.....	19
Tableau 06 : Composition chimique des aciers inoxydables résistant à la corrosion (gamme des teneurs en % masse).....	22

Chapitre II : Matériels et Méthodes expérimentales

Tableau 01 : Analyse de l'eau de forage Albienne.....	34
---	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau 01 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution des aciers dans une solution NaCl (3.5% massique).....	45
Tableau 02 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp des aciers dans une solution NaCl (3.5% massique).....	47
Tableau 03 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des aciers dans une solution NaCl (3.5% massique).....	49
Tableau 04 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution des aciers dans l'eau albienne.....	52
Tableau 05 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp des aciers dans l'eau albienne.....	53
Tableau 06 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des aciers dans l'eau albienne.....	54

SS	Stainless Steel (Acier Inoxydable)
EC	Potentiel de Claquage
BTA	Benzotriazole
SCC	Sesceptibilité
FSRT	Fast Strain Rate Testing (Test de Vitesse de Déformation Rapide)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EIS	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
NBN	Norme Belge de Normalisation
GNL	Gaz Naturel Liquéfié
MIC	Microbiologically Corrosion
EDT	Electrode à Disque Tournant
OCP	Open Circuit Potentiel
R _p	Résistance de Polarisation

Dédicaces

Remerciements

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

Chapitre I : La corrosion dans l'industrie Pétrolière

1. Généralités sur la corrosion.....	01
2. Classification de la corrosion	02
2.1. La corrosion chimique	02
2.2. La corrosion bactérienne.....	03
2.3. La corrosion électrochimique.....	03
3. Les formes de corrosion.....	04
3.1. Corrosion uniforme (généralisé).....	04
3.1. A/ La corrosion galvanique.....	04
3.1. B/ La corrosion caverneuse.....	04
3.1. C/ La corrosion par piqûres.....	04
3.1. D/ La corrosion inter-granulaire.....	05
3.1. E/ La corrosion sélective.....	06
3.1. F/ La corrosion érosion.....	06
3.1. G/ Corrosion par frottement.....	07
3.1. H/ La corrosion sous contrainte.....	07
3.1. I/ Fragilisation par hydrogène.....	08
3.2. Corrosion localisée.....	08

4. Processus de la corrosion.....	08
4.1. Réaction de corrosion.....	08
4.2. Les facteurs de la corrosion.....	09
5. Aspect économique de la corrosion.....	10
6. Comment lutter contre la corrosion.....	10
6.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	10
6.2. Prévention par une forme adaptée des pièces.....	11
6.3. Protection par revêtements.....	12
6.4. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	13
6.5. Protection électrochimique.....	14
7. Les aciers utilisés dans le domaine pétrolier.....	14
7. 1. Composition des aciers.....	15
7.2. Classification des aciers.....	16
7.3. Utilisation d'aciers.....	19
A/ Les aciers ferritiques et semi-ferritiques.....	20
B/ Les aciers martensitiques.....	20
C/ Aciers inoxydables austénitiques.....	21
D/ Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex).....	21
7.4. Composition chimique des aciers inoxydables résistant à la corrosion.....	22
8. La corrosion dans l'industrie pétrolière.....	23
A. Corrosion par le dioxyde de carbone.....	24
B. Corrosion par l'eau contenant de H ₂ S.....	25
C. Corrosion par le mercure.....	26
9. Aperçue sur des aciers inoxydables avec ajout de Chrome.....	26

Chapitre II : Matériels et Méthodes expérimentales

1. Appareillages et matériaux.....	30
1.1. Appareillages électrochimiques.....	30
a) Le potentiostat / galvanostat.....	30
b) La chaine électrochimique.....	30
c) Cellule électrochimique.....	31
1.2. Matériaux utilisés.....	33
2. Milieu d'étude.....	34
3. Méthodes d'étude de la corrosion.....	34
3.1. Etude gravimétrique.....	34
3.2. Etude électrochimique.....	35
A. Méthodes stationnaires.....	35
B. Méthodes transitoires.....	37

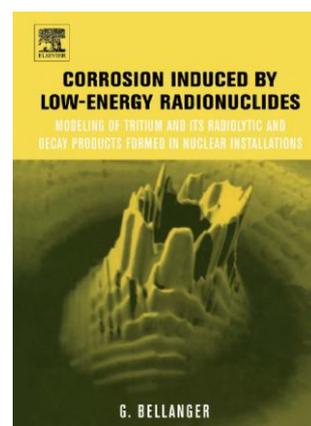
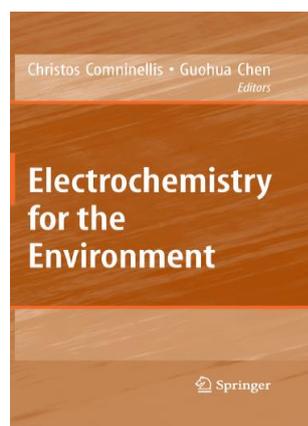
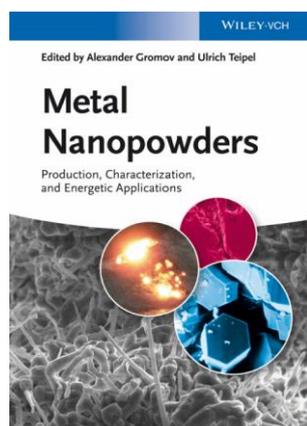
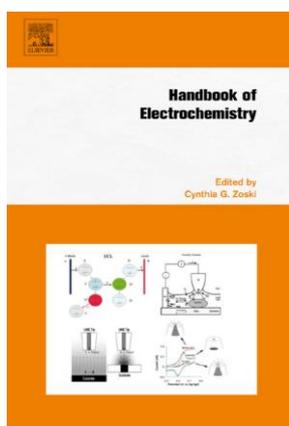
Chapitre III : Résultats et discussions

1. Comparaison entre l'acier au carbone (X59) et l'acier inoxydable 18% chrome immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl.....	43
1.1. Suivi des potentiels en fonction du temps.....	43
1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	44
1.3. La Résistance de polarisation linéaire (R_p).....	46
1.4. Mesure par la méthode de Tafel.....	48
2. Etude de la résistance de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne.....	50

2.1 Suivi des potentiels en fonction du temps.....	50
2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	51
2.3 Test de la résistance de polarisation linéaire (R_p).....	52
2.4 Mesure par la méthode de Tafel :.....	53
Conclusion générale et Perspectives.....	56



Introduction générale



La corrosion des métaux et des alliages est un phénomène connu qui entraîne des pertes matérielles considérables directes et indirectes pour l'industrie. Plus grave encore, la corrosion peut causer plusieurs effets sur les installations pétrolières et gazières et sur la production de pétrole (les coûts de remplacement des structures et machines corrodées, l'arrêt d'installation pendant la réparation des structures corrodées) et même des pertes de vie humaine (pollution, contamination ...).

Les équipements métalliques sont soumis à diverses formes de dégradation dans chacune des trois branches de l'industrie pétrolière : amont (exploration et production), aval (raffinage et distribution) et chimie. Parmi ces dégradations, certaines sont liées, en service, au phénomène de dissolution du métal : il s'agit de la corrosion. Les environnements agressifs rencontrés sont constitués par des espèces acides et comprennent le dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène sulfuré (H_2S) et des acides organiques. Les moyens de lutte contre la corrosion sont de deux types : soit d'utiliser des alliages spéciaux plus résistants, il s'agit de remplacer les aciers au carbone par des aciers alliés, principalement des aciers inoxydables à base de chrome et de nickel, Ces aciers sont notablement plus chers.

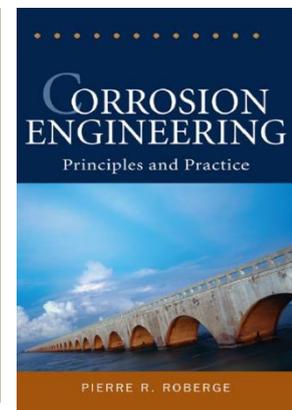
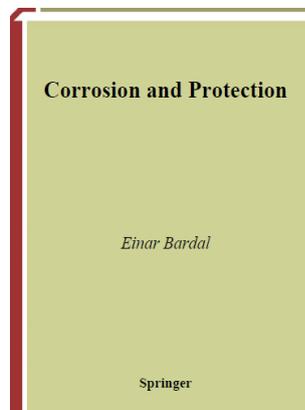
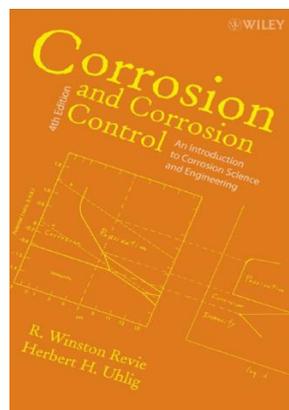
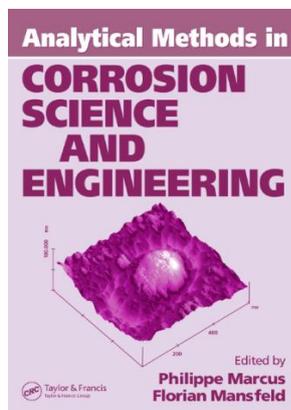
Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisé afin d'évaluer l'efficacité de ces alliages on déterminant la vitesse de corrosion, sa densité, la résistance de polarisation, ... etc., parmi ces techniques : potentiel à circuit ouvert, la résistance de polarisation linéaire, la méthode Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)...etc. Cela va permettre de diminuer l'impact de corrosion sur les équipements de production et les l'utiliser dans les meilleures conditions, et protéger le personnel en post et l'environnement contre ce phénomène. Les compagnies pétrolières et gazières ont des politiques différentes quant au choix entre les aciers, à savoir le cout des installations et durée de vie d'une installation....etc.

L'objectif de ce travail est de faire une étude comparative entre deux types d'aciers différents, à savoir l'acier au carbone X59 et acier inoxydable à 18% de chrome. Ce manuscrit est structuré comme suit :

- ✓ Introduction générale ;
- ✓ Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les notions de bases de la corrosion dans le domaine pétrolier ;
- ✓ Le second chapitre représente les techniques de caractérisations de la corrosion ;
- ✓ Le troisième chapitre englobe les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations ;
- ✓ Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et recommandations.

Chapitre I

La corrosion dans l'industrie Pétrolière



1. Généralités sur la corrosion

La corrosion est un mot d'origine latin, signifiant l'attaque ou le rangement. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement [1], voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- ✓ transformation de l'acier en rouille ;
- ✓ fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque ;
- ✓ oxydation d'un contact électrique en cuivre ;
- ✓ corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz ;
- ✓ gonflement du polyéthylène en contact avec un solvant ;
- ✓ dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet ;
- ✓ attaque d'un tuyau en nylon par un acide oxydant ;
- ✓ attaque d'un verre minéral par une solution alcaline [1].

Qu'est-ce que la corrosion ?

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que les hommes ont réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages métalliques subissent de la part de leur environnement, quel qu'il soit, une attaque dont la conséquence est de les faire retourner vers leur forme d'origine de minerais [2].

Par définition, la corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés [3].

2. Classification de la corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : **chimique, bactérienne et électrochimique.**

2.1. La corrosion chimique c'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée «corrosion sèche» ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment

directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [4].

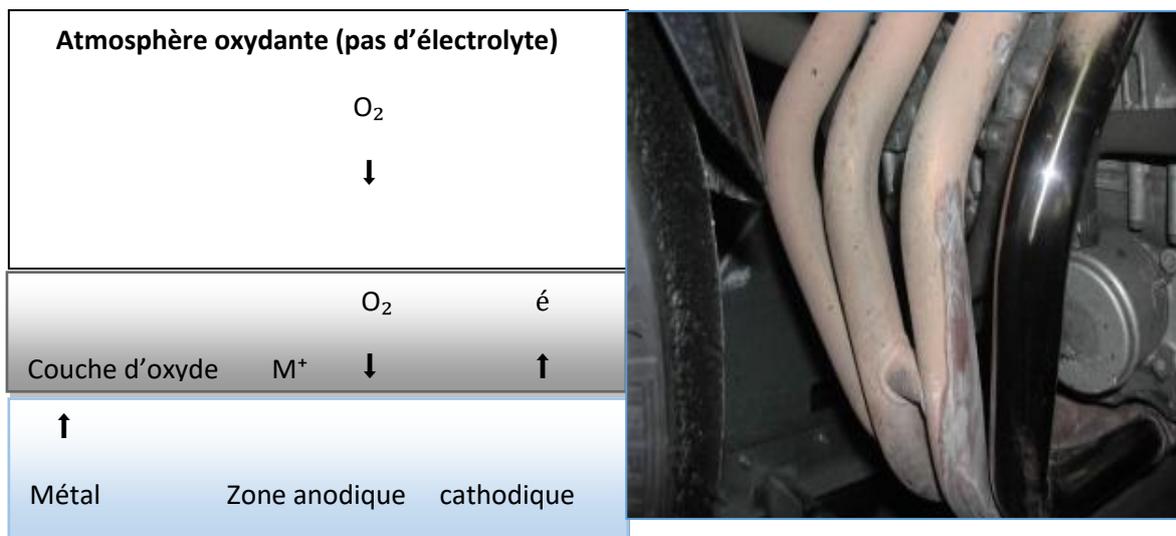


Figure 01 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique, exemple de la corrosion d'un Collecteur d'échappement [4]

2.2. La corrosion bactérienne

Appelé aussi bio-corrosion, elle rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex: production de H_2SO_4 par certains types de bactéries) [4].

2.3. La corrosion électrochimique

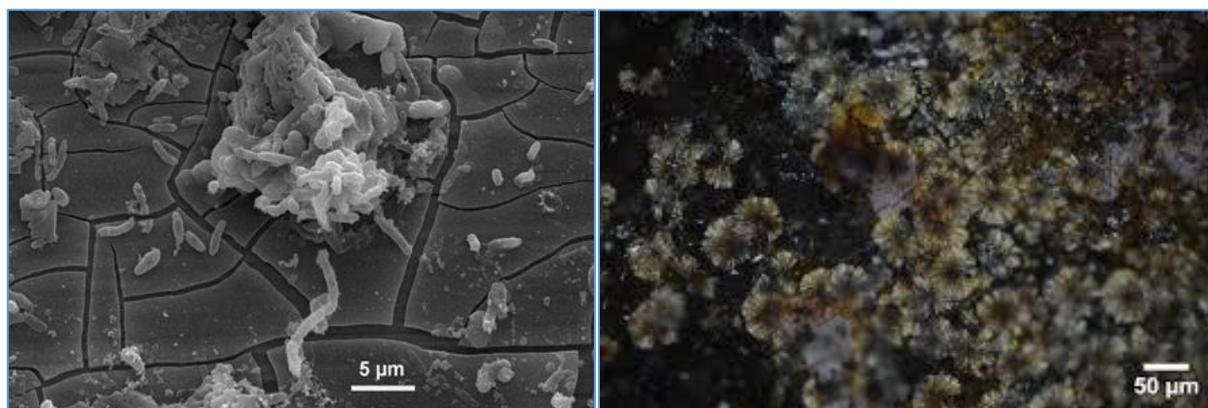


Figure 02 : Exemple des bactéries responsables de la corrosion bactérienne et la corrosion sur un acier nucléaire [4]

La corrosion électrochimique est une dégradation des matériaux et de ses propriétés par des réactions chimiques ou électrochimiques avec l'environnement, elle est causée principalement par des réactions électrochimiques dont la plus élémentaire, pour le Fer est la suivante :



Dans le cas d'un métal en contact avec le milieu aqueux, il se produit une émission d'ions métalliques dans la solution et une modification de l'interface métal/solution, avec formation de produits de corrosion et un dégagement de gaz. Le phénomène de corrosion électrochimique est accéléré par l'hétérogénéité du matériau, le pH, la composition de la solution et par la température [6].

3. Les formes de corrosion [4]

Il existe plusieurs formes de corrosion de base auxquelles les matériaux métalliques peuvent être soumis :

→ 3.1. Corrosion uniforme (généralisé)

- a. Corrosion galvanique ;
- b. Corrosion par piqûres ;
- c. Corrosion sélective ;
- d. Corrosion par frottement ;
- e. Fragilisations par hydrogène ;
- f. Corrosion caverneuse ;
- g. Corrosion inter-granulaire ;
- h. Corrosion érosion ;
- i. Corrosion sous contrainte ;

→ 3.2. Corrosion localisé.

3.1. La corrosion uniforme (généralisé)



Figure 03 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif, c'est la forme de corrosion la plus simple.

3.1. A/ La corrosion galvanique

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps.

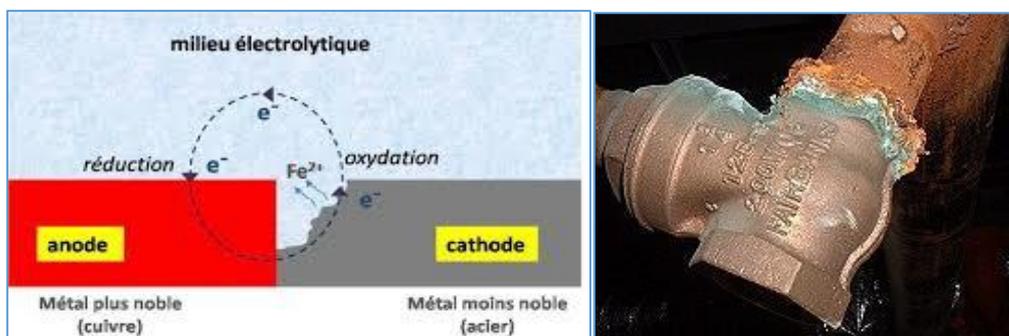


Figure 04 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé

3.1. B/ La corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé, ce phénomène concerne tous les matériaux. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.).

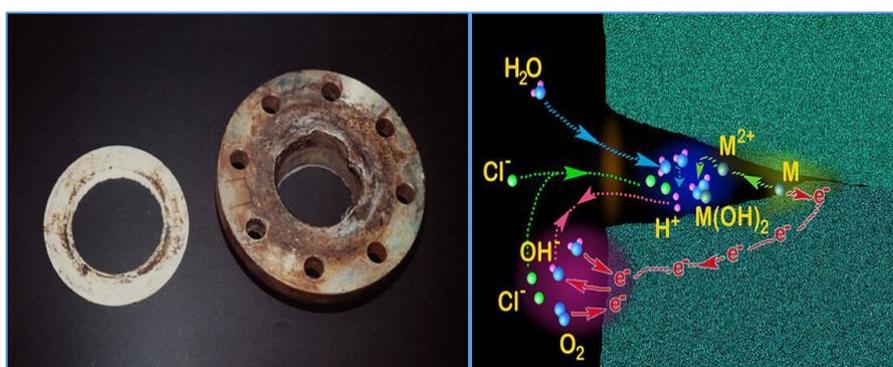


Figure 05 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse

3.1. C/ La corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » tel que l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, acier

inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif. Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse car l'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne.

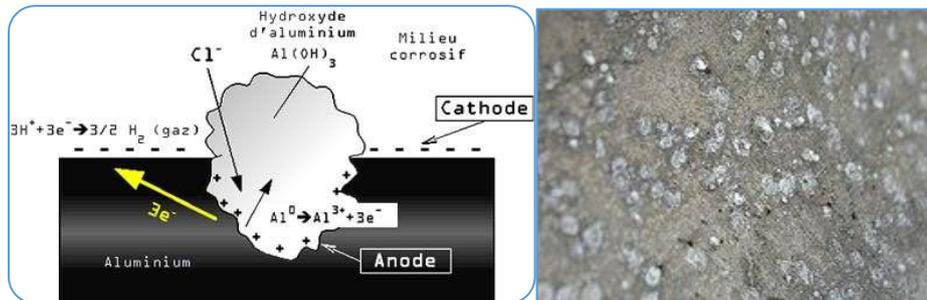


Figure 06 : Corrosion par piqûre de l'aluminium

3.1. D/ La corrosion inter-granulaire

Par définition c'est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué, alors que l'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.).

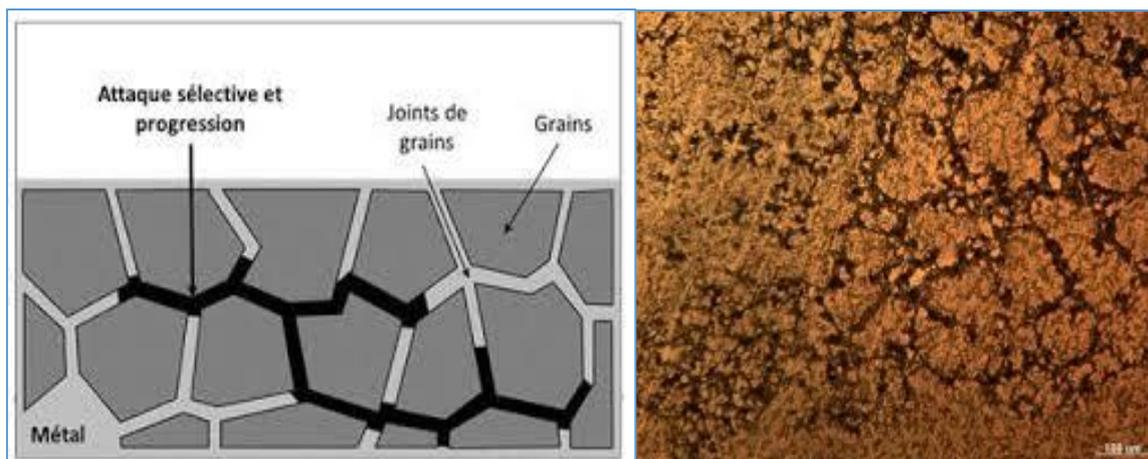


Figure 07 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique

3.1. E/ La corrosion sélective

Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse.

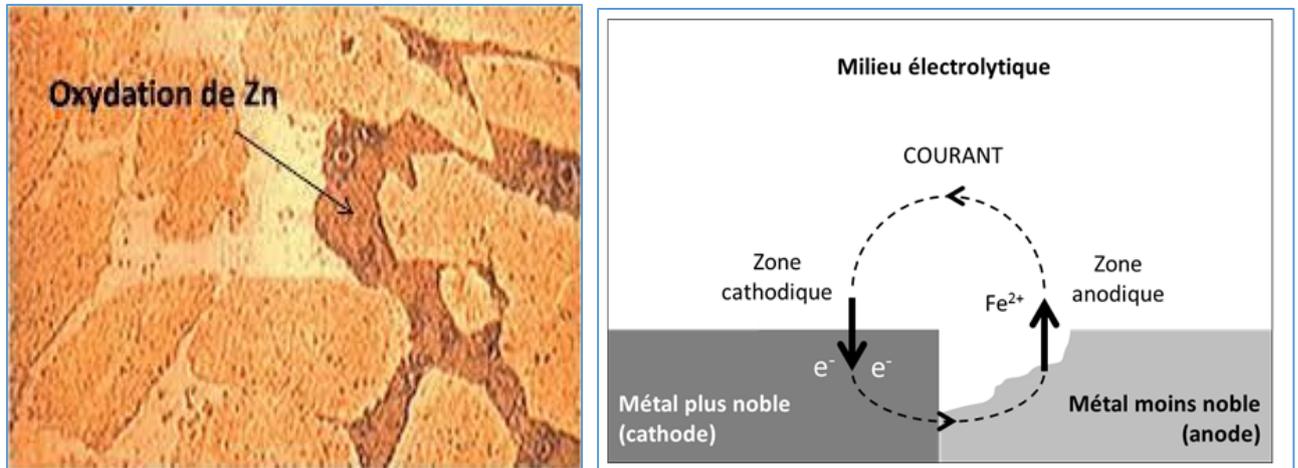


Figure 08 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)

3.1. F/ La corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Cette forme de corrosion a lieu souvent sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

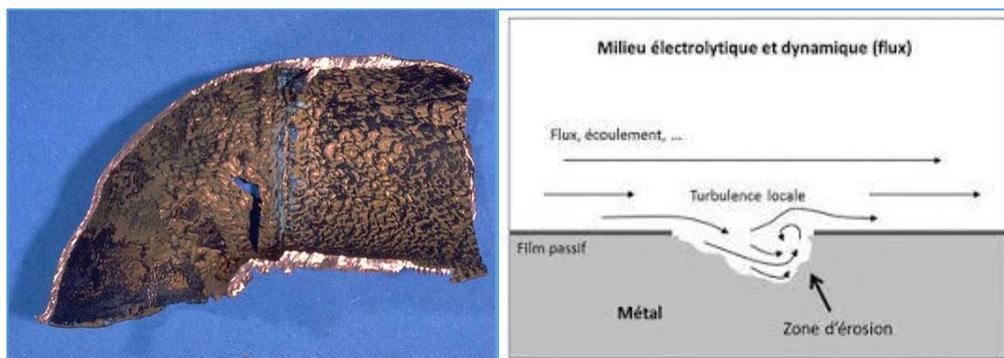


Figure 09 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion

3.1. G/ Corrosion par frottement

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.

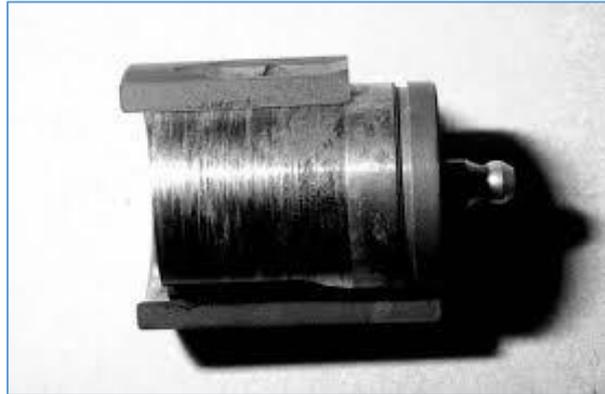


Figure 10 : La tribocorrosion

3.1. H/ La corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.



Figure 11 : mécanisme de la corrosion sous contrainte.

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la **fatigue-corrosion**. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains en service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier.

3.1. I/ Fragilisation par hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique génère de très fortes pressions à l'intérieur du métal pouvant aboutir à une rupture différée. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique.

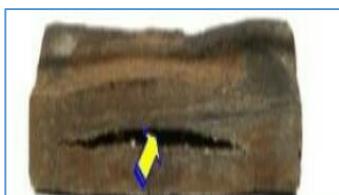


Figure 12 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique

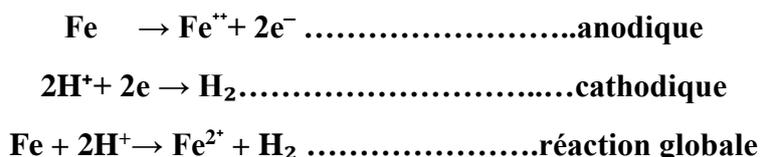
3.2. Corrosion localisée

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau.

4. Processus de la corrosion

4.1. Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction : **Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur**. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles: la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique [5].



4.2. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [5].

Tableau 01 : facteurs de corrosion

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
Concentration du réactif Teneur en oxygène pH du milieu Température Pression	Composition de l'alliage Procédés d'élaboration Impuretés Traitement thermique	Etat de surface Forme des pièces Emploi d'inhibiteur Procédés d'assemblage	Vieillessement Tensions mécaniques Modification des revêtements Protecteurs.

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres : la température et le pH, ces deux derniers ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

→**Effet de l'acidité** : La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en proton H^+ dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. Donc la corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.

→**Effet de la température** : généralement pour accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

→**Régime hydrodynamique** : Le transport des réactifs vers l'interface change la concentration des espèces et donc le potentiel de corrosion. Aussi les conditions hydrodynamique fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst. Ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire.

→**La salinité** : Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, et leur concentration locale induit une acidification du milieu d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux.

5. Aspect économique de la corrosion

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. En effet, les cas où on parle de maîtrise de la corrosion sont quelque peu trompeurs car le niveau 0 (zéro) de corrosion est inaccessible. Certaines mesures bien qu'elles réduisent la corrosion coûtent plus que l'équipement protégé, les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après :

1. arrêt de la production ;
2. coût de l'entretien et du contrôle ;
3. coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles ;
4. contamination du produit par les produits de corrosion solubles ;
5. perte du produit ;
6. perte d'efficacité [7] .

6. Comment lutter contre la corrosion

Les méthodes de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivantes :

- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux ;
- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces ;
- ✓ Protection par revêtements ;
- ✓ Protection par inhibiteurs de corrosion ;
- ✓ Protection électrochimique.

6. 1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix du matériau doit principalement tenir compte des influences défavorables du milieu et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs, et le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi tant d'autres dans le choix des matériaux, alors la résistance à la corrosion est une

propriété du système métal-milieu et non du métal seul. Le tableau ci-dessous indique la résistance à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux [8].

Tableau 02 : Résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans différents milieu [8]

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	-	+	+	+	+	m	+	+
Eau froid naturelle aérée	m	+	+	+	-	+	+	+
Eau de mer	-	+	+	m	m	-	+	+
Acide non oxydant	-	m	m	+	-	-	+	+
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-	+	+
Acide + Cl ⁻	-	+	m	-	-	-	m	+
Base + O ₂	+	+	+	+	-	-	+	m
Oxydation à haute température	m	+	+	-	-	-	m	-
+ : Bonne résistance m: Résistance moyenne - : Mauvaise résistance								

6. 2. Prévention par la forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie.

Dans les zones humides : Dans la corrosion atmosphérique, la forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie ou par la vidange complète des récipients.

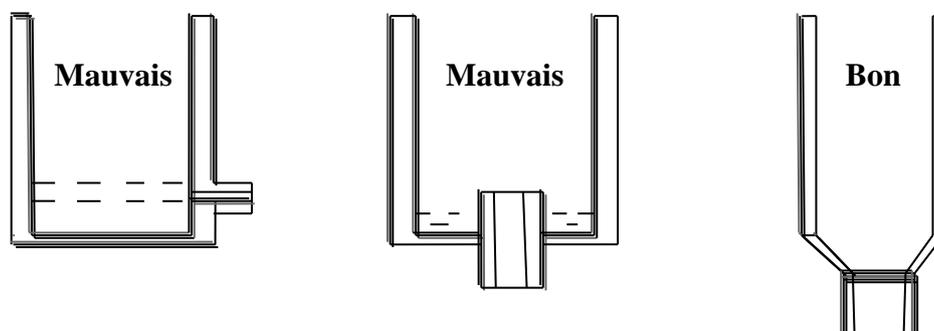


Figure 13 : Prévention par la forme du récipient

Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie [8].

Contact entre différents matériaux : Un contact électrolytique entre différents métaux permet la formation des piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal le moins noble. Par un choix adapté des matériaux, en séparant différents métaux par un isolant, pour qu'on évite ce type de corrosion.

Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement les différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas. Par exemple, le cas de la figure 18, représente une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un échangeur de chaleur en acier [8].

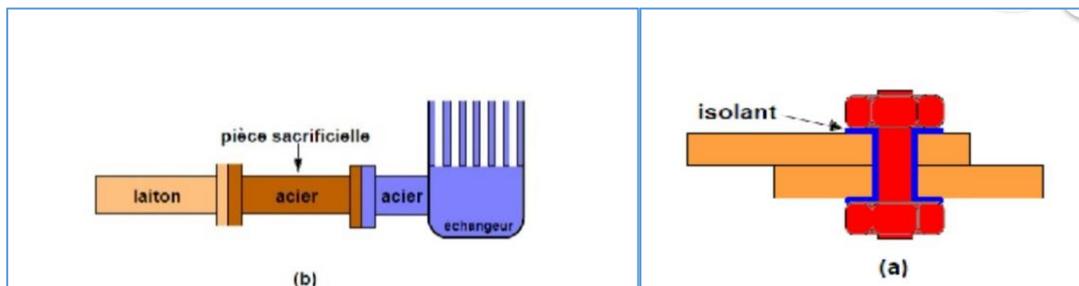


Figure 14 : Protection contre la corrosion galvanique :(a) isolation électrique, (b) : pièce

Sous contraintes : La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon par exemple pour évite la concentration des contraintes [8].

Écoulement des fluides : Une conception judicieuse des canaux pour l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction [8].

6. 3. Protection par revêtements : Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent [8].

Les revêtements métalliques : Sont couramment utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anticorrosion, les revêtements métalliques remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure[8], il existe deux types de revêtements métalliques :

- ✓ **Les revêtements anodiques :** le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. L'épaisseur est un élément important pour ce type de revêtement. Elle est en générale comprise entre 100 et 200 μm [8].
- ✓ **Les revêtements cathodiques :** le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [8].

Les revêtements organiques : Forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [8]:

- ✓ Les peintures et vernis ;
- ✓ les bitumes ;
- ✓ Les revêtements polymériques ;

Protection par inhibiteurs de corrosion : Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [8].

6. 4. Propriétés des inhibiteurs : D'une manière générale un inhibiteur doit [8] :

Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

- ✓ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- ✓ Etre stable aux températures d'utilisation ;
- ✓ Etre efficace à faible concentration ;
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité ;
- ✓ Être peu onéreux.

Les classes d'inhibiteurs : Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés

- ›En fonction de leur domaine d'application
- ›De la formulation des produits
- ›De la réaction électrochimique inhibée,
- ›De mécanisme réactionnel mis en jeu.

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. **En milieux aqueux** ils sont choisis en fonction du pH du milieu C'est-à-dire en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [8].

6. 5. Protection électrochimique : La protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle [8], on distingue :

La protection cathodique : Elle consiste à diminuer le potentiel d'électrode du métal, ou bien d'abaisser le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure du potentiel de protection en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode) [8].

La protection anodique : Son principe repose sur la propriété que possèdent certains métaux et alliages de se passiver dans un milieu donné, lorsqu'ils sont parcourus par un courant anodique. Avant d'employer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondant à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c'est-à-dire l'étendue du palier de passivité [8].

Remarque : Il existe plusieurs moyens pour lutter contre la corrosion. Le choix judicieux des matériaux, la forme adaptée des pièces, l'utilisation des revêtements, l'utilisation des inhibiteurs, la protection électrochimique constituent les divers moyens de lutte contre la corrosion. On associe en général plusieurs techniques de protections afin d'optimiser la protection.

L'état actuel de la technique ne permet pas d'empêcher complètement à la corrosion de se produire, c'est pourquoi il est nécessaire de prévoir une stratégie d'entretien de l'ouvrage [8].

7. Les aciers utilisés dans le domaine pétrolier

L'acier, un matériau nuancé à bien choisir, on distingue deux grandes **familles d'acier** :

› **Les aciers non alliés**, composés uniquement de fer et de carbone

› **Les aciers alliés**, qui intègrent d'autres éléments chimiques tels que le silicium, le molybdène ou le chrome [9].

7. 1. Composition des aciers : Fer, carbone et éléments d'alliage

L'acier est obtenu par la transformation du fer en présence de carbone additionné en quantité variable (jusqu'à environ 2 %). Lorsque la teneur en carbone est inférieure à 0,10 %, on parle d'acier 'à très bas carbone'. Si la teneur en carbone est de 2 à 6 %, il s'agit de fonte [9].

La teneur en carbone influence directement sur les propriétés de l'acier. Celui-ci sera d'autant plus plastique et malléable qu'il contient peu de carbone. A l'inverse, il sera plus dur et résistant s'il en contient beaucoup. Contrairement à la fonte, l'acier est donc ductile : on le met facilement en forme par des compressions à froid [9].

Tableau 03 : Teneurs limites en éléments spécifiques permettant de distinguer aciers non alliés et aciers alliés [9].

Eléments spécifiques (sauf c, p, s, n)	Teneur limite en % poids
Al Aluminium	0.30
B bore	0.0008
Bi Bismuth	0.10
Co Cobalt	0.30
Cr Chrome	0.40
Cu Cuivre	0.10
La Lanthanides (pris individuellement)	1.65
Mn Manganèse	0.08
Nb Niobium	0.06
Ni Nickel	0.30
Pb Plomb	0.40
Se Sélénium	0.10
Si Silicium	0.60
Te Tellure	0.10
Ti Titane	0.05
V Vanadium	0.10
W Tungstène	0.30
Zr Zirconium	0.05
Autres (pris individuellement)	0.10

L'acier peut également contenir d'autres éléments chimiques provenant d'impuretés (soufre, phosphore, ...) ou ajoutés intentionnellement (silicium, nickel, chrome, cuivre, manganèse, ...) afin d'améliorer les caractéristiques physiques (coefficient de dilatation), chimiques (résistance à la corrosion) ou mécaniques (limite d'élasticité, résistance à la traction). **On parle d'aciers alliés** à partir d'une certaine teneur en éléments autres que le carbone, le fer, le soufre, le phosphore et l'azote. Cette teneur varie pour chaque élément. En général, si aucun de ces éléments d'addition n'atteint 5 %, on dit que l'acier est faiblement allié; alors qu'il est fortement allié dans le cas contraire [9].

7.2. Classification des aciers

La norme NBN EN 10020 [9] propose une classification des nuances d'aciers sur la base de leur composition chimique et de leur principale classe de qualité. Cette dernière est définie selon les caractéristiques spécifiques des nuances d'acier et permettant de répondre aux exigences particulières de certaines applications.

Le tableau (04) fournit les différentes classes de nuances d'acier et précise les principales prescriptions relatives à chaque classe et renseigne quelques exemples d'application. D'après la norme NBN EN 10027-1 [9], il existe deux catégories de classification (selon les caractéristiques et selon la composition chimique) [9].

Catégorie 1 : les aciers désignés à partir de leur emploi et de leurs caractéristiques mécaniques ou physiques. Des symboles additionnels peuvent être ajoutés à la désignation de l'acier pour décrire celui-ci plus complètement. Ils précisent d'autres caractéristiques de l'acier ou du produit en acier, telles que son énergie de rupture, son état de livraison (normalisé, trempé et revenu, ...), ses propriétés technologiques particulières (adéquation à un revêtement, aptitude au formage à froid, résistance aux intempéries, ...) et le type de revêtement appliqué (galvanisation, électro-zingage, ...). [9].

Catégorie 2 : les aciers désignés à partir de leur composition chimique.

La norme précise encore que :

- lorsqu'un acier est spécifié sous la forme d'une pièce moulée, sa désignation symbolique doit être précédée de la lettre G.
- lorsqu'un acier est produit en métallurgie des poudres, sa désignation symbolique doit être précédée des lettres PM. [9].

Enfin, la deuxième partie de la norme NBN EN 10027 [20] spécifie un système de numérotation pour la désignation des nuances d'acier, connu sous le nom de numéros des aciers.

Ce système, dénommé système numérique, est complémentaire des systèmes de désignation symbolique présentés ci-avant. Un Bureau européen d'enregistrement est chargé de l'attribution et de la gestion des numéros d'acier.

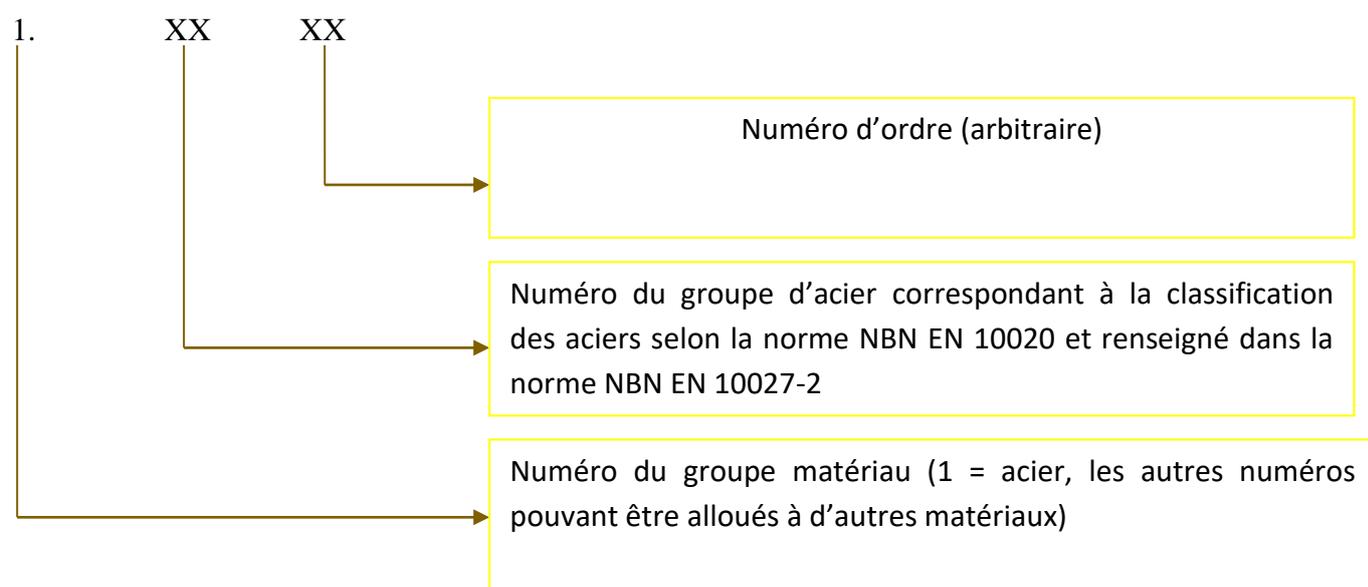


Figure 15 : Structure des numéros d'acier

Exemples : désignation numérique	désignation symbolique	norme de produit applicable
1.4542	X5CrNiCuNb16-4	NBN EN 10088-2
1.8959	S355JOW	NBN EN 10025-5

Le NBN "Bureau de Normalisation" est l'organisme national belge responsable de la réalisation et publication des normes en Belgique. L'optique de cette loi est celle d'une décentralisation des activités de normalisation vers les opérateurs sectoriels. Pour être reconnus en tant qu'opérateurs sectoriels, les candidats doivent satisfaire à un certain nombre de critères objectifs (établis dans l'arrêté royal du 21 octobre 2004).

Tableau 04 : des nuances d'acier selon la norme NBN EN 10020 [9]

<p>Classification selon la Classe de qualité</p> <p>Classification Selon la composition chimique</p>	<p>Aciers de qualité Aciers répondant à des exigences de ténacité, de grosseur de grain et/ou de formabilité.</p>	<p>Aciers spéciaux l'ajustement précis de leur composition chimique et leurs conditions particulières d'élaboration et de contrôle leur confèrent des propriétés améliorées permettant de répondre à des exigences sévères.</p>
<p>Aciers non alliés</p>	<p>Aciers non alliés de qualité</p>	<p>Aciers non alliés spéciaux aciers d'une plus grande pureté (teneurs particulièrement faibles en inclusions non métalliques).</p>
<p>Autres aciers alliés Aciers non inoxydables pour lesquels au moins une limite du tableau 8 est atteinte.</p>	<p>Autres aciers alliés de qualité par exemple : aciers à grains fins soudables pour construction - aciers pour rails, palplanches et cadres de mine. aciers pour produits plats laminés à chaud ou à froid, destinés à des opérations lourdes de formage à froid.</p>	<p>Autres aciers alliés spéciaux par exemple : aciers alliés pour constructions mécaniques, aciers pour appareils à pression, pour roulements, pour outils, ...</p>
<p>Aciers inoxydables Aciers contenant au minimum 0,5 % de chrome et au maximum, 2 % de carbone.</p>	<p>Aciers inoxydables Aciers subdivisés selon : leur teneur en nickel ($Ni < 2,5 \%$ ou $Ni \geq 2,5 \%$)/ leurs caractéristiques particulières : - résistance à la corrosion - résistance à l'oxydation à chaud - résistance au fluage.</p>	

7.3. Utilisation d'aciers : Parmi les aciers alliés, les aciers inoxydables possèdent la propriété avantageuse de résister à la corrosion. Cette propriété contribue pour l'essentiel à la réputation de ces aciers de plus en plus appréciés par les prescripteurs et les maîtres d'ouvrage. Mais il ne s'agit pas là du seul avantage des aciers inoxydables. Leurs multiples aspects (mat, brillant, poli, gravé, coloré, ...) contribuent à l'esthétique des ouvrages et leurs caractéristiques mécaniques élevées, leur recyclabilité, leurs qualités sanitaires ainsi que leur longévité offrent une réponse aux exigences du développement durable [9].

Par définition, les aciers inoxydables sont des aciers alliés qui contiennent au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone. Ces alliages présentent une résistance élevée à la corrosion à chaud ou à froid dans de nombreux milieux. Cette résistance chimique est due à la présence du chrome qui protège, par passivation, la surface de l'acier (formation d'une très fine couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3). L'expression 'acier inoxydable' est donc abusive, la formule 'acier passivable' été plus correcte d'un point de vue scientifique [9].

Deux autres éléments chimiques participent également à cette résistance à la corrosion : **le nickel et le molybdène**. Ce dernier améliore plus particulièrement la résistance à la corrosion en milieu chloruré [9].

Groupe des aciers inoxydables résistant à la corrosion

Tableau 05 : Groupe des aciers inoxydables résistant à la corrosion [9]

Groupe	Teneur en Ni	Molybdène	Additions spéciales
1.40xx	<2.5%	Sans Mo	Aucune
1.41xx	<2.5%	Avec Mo	Aucune
1.43xx	>2.5%	Sans Mo	Aucune
1.44xx	>2.5%	Avec Mo	Aucune
1.45xx et 1.46	-	-	Titane, Nb, Cu ...

Les aciers inoxydables contiennent généralement peu de carbone, pour éviter les précipitations de carbures [10]. Pour une teneur en chrome supérieur à 12 %, une fine couche protectrice d'oxyde de chrome, dite couche de passivation, se forme à la surface de l'alliage. Celle-ci donne à ces alliages une bonne résistance à la corrosion, permettant ainsi de répondre aux problèmes de tenue en milieu agressif (eau de mer, environnements chimiques et pétrochimiques, pâte à papier...).

Ils sont alors utilisés dans de nombreux domaines de la vie quotidienne, dans les industries mécaniques, du transport, chimiques, dans le médical, le bâtiment [10] en orthopédie, en instrumentation, dans les installations agroalimentaires [11].

Ils sont couramment utilisés en extérieur pour les façades ou les toitures et sont aussi régulièrement mis en œuvre en métallerie ou en décoration intérieure. Ils conviennent également pour les canalisations d'eau, les installations de chauffage et de refroidissement, les conduits de fumée, les garde-corps, la serrurerie ou encore pour les armatures du béton armé [12]. Ils résistent bien aux attaques des milieux agressifs en se protégeant d'un film passif qui leur donne la qualité d'inoxydable [11].

Les aciers inoxydables existent aujourd'hui sous plus de 100 nuances contenant, en plus des éléments précités, du titane, du cuivre, du tungstène, du niobium et de l'azote en quantité variable, ce qui leur confère des propriétés particulières. En effet, l'action conjuguée des éléments d'alliage a non seulement pour but d'accroître la résistance à l'oxydation, mais aussi celui d'améliorer d'autres caractéristiques telles que la soudabilité ou la résistance mécanique. La norme NBN EN 10088 [9] qui remplace actuellement un grand nombre de normes nationales, subdivise les aciers inoxydables suivant leur microstructure en quatre familles [9].

A/ Les aciers ferritiques et semi-ferritiques : aciers résistants à l'oxydation atmosphérique et aux solutions oxydantes, adaptables aux applications à température élevée. Ils sont magnétiques, non durcissables et ont une faible soudabilité [9]. La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'acier ferritique à haute teneur en chrome, ou encore d'aciers super-ferritiques [12].

B/ Les aciers martensitiques : ils comprennent en général de 12 à 18% de Cr et des teneurs

en carbone pouvant atteindre 1% [12]. Ils peuvent subir un traitement thermique (trempe, recuit, revenu) qui leur confère des caractéristiques de résistance mécanique intéressantes. Ils sont magnétiques, très rigides, résistants mais fragiles aux chocs et difficiles à souder. Ces aciers sont surtout utilisés dans l'outillage, les outils de coupe et les ressorts. Ils sont en général moins résistants à la corrosion que les aciers ferritiques [9].

C/ Aciers inoxydables austénitiques : de loin les plus nombreux (70 % de la production mondiale) en raison de leur excellente résistance à la corrosion, de leur très grande ductilité (proche de celle du cuivre) et de leurs très bonnes caractéristiques de déformabilité et de soudabilité [9]. Contiennent généralement entre 0,02 et 0,1 % de carbone, 17 à 20 % de chrome, 7 à 25 % de nickel et 2 à 5 % de molybdène [11]. Ils ne se trempent pas mais peuvent acquérir une certaine dureté par l'usinage à froid [9].

D/ Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex) : aciers présentant des propriétés de résistance mécanique plus élevées que les aciers austénitiques. Ces aciers ont une bonne résistance à la corrosion sous contrainte [9]. Les propriétés des aciers austéno-ferritiques sont dues, pour la plupart, à la structure biphasée de l'alliage. Ils combinent favorablement les propriétés mécaniques et de corrosion des aciers austénitiques et ferritiques. Ils contiennent à la base du fer et du carbone avec des additions de Chrome et de Nickel dont les quantités sont déterminées pour obtenir un taux de ferrite situé aux environs de 50%. Les teneurs d'éléments d'addition sont : Cr (22 à 27%), Ni (4 à 8%) [12].

Les aciers inoxydables austénitiques sont largement utilisés dans de nombreuses industries utilisant des composants à haute température tels que les échangeurs de chaleur et les réacteurs chimiques en raison de leur excellente résistance à la corrosion. Cependant, lorsqu'un acier inoxydable austénitique est soudé, sa zone affectée par la chaleur et souvent sensibilisée par la formation de carbures inter-granulaires riches en Cr, ce qui détériore les propriétés de corrosion du joint soudé. Étant donné que la formation des carbures de Cr est rapide dans le cycle de soudage est préférable pour empêcher la sensibilisation [13].

Bien qu'ils se révèlent moins précis que la dénomination européenne, les codes établis par l'American Iron and STEEL Institute (AISI) sont souvent utilisés. Par exemple, d'après **la norme européenne**, un inox AISI 316L (L pour LOW CARBON) correspond à au moins deux nuances d'acier (X2CrNiMo 18-14-3 et X2CrNiMo 17-12-2) dont l'une est plus

résistante à la corrosion car plus riche en chrome et en nickel. Le tableau 16 fournit quelques correspondances entre la classification européenne et le système AISI [9].

D'après **la norme européenne**, un inox AISI 316L (L pour LOW CARBON) correspond à au moins deux nuances d'acier (X2CrNiMo 18-14-3 et X2CrNiMo 17-12-2) dont l'une est plus résistante à la corrosion car plus riche en chrome et en nickel [9].

Les aciers austénitiques au chrome-nickel 1.4301 et 1.4307 (ou 304 et 304L selon le code AISI) qui ont une résistance améliorée à la corrosion. Ils sont couramment utilisés pour l'aménagement extérieur et intérieur de bâtiments dans un environnement urbain normal [9].

Les aciers austénitiques au chrome-nickel molybdène 1.4401 et 1.4404 (ou 316 et 316 L selon le code AISI) pour les milieux plus agressifs. Similaires aux aciers précédents, leur teneur en molybdène leur permet de résister aux attaques chimiques des chlorures et de convenir aux zones côtières, aux zones industrielles et aux soubassements des façades soumis aux dépôts des sels de déverglaçage [9].

Les aciers ferritiques au chrome 1.4510 et 1.4016 (ou 439 et 430 selon le code AISI). La première nuance est utilisée pour les toitures et est revêtue d'une couche d'étain. La deuxième nuance convient pour l'intérieur dans des assemblages sans soudure [9].

7.4. Composition chimique des aciers inoxydables résistant à la corrosion

Tableau 06 : Composition chimique des aciers inoxydables résistant à la corrosion (gamme des teneurs en % masse) [9]

Famille	Carbone	Chrome	Nickel	Molybdène
Ferritique	0.025 à 0.08 %	10.5 à 30 %	0 à 1.6%	Jusqu'à 4.5%
Martensitique + A durcissement par précipitations	Jusqu'à 1.2%	11.5 à 19 %	Jusqu'à 7.8 %	Jusqu'à 2.8%
Austénitique	Jusqu'à 0.15%	16.0 à 28 %	3.5 à 35%	Jusqu'à 8%
Austéno-ferritique	0.03 à 0.05%	21 à 28%	3.5 à 8%	0.1 à 4.5%

Parmi la catégorie des aciers austénitiques les aciers austénitiques sans molybdène sont les nuances les plus fréquemment utilisées parce qu'elles représentent un bon compromis entre le coût et la résistance à la corrosion [9].

L'équipement utilisé dans l'industrie de la raffinerie doit être recouvert d'une couche interne en matériaux à haute résistance à la corrosion, comme l'acier austénitique, pour résister aux conditions de travail difficiles. Lorsque cette couche de recouvrement est usée, un revêtement en acier inoxydable austénitique est généralement appliqué [14].

Dans l'industrie pétrolière, les pipelines sont des outils essentiels pour le transport d'importants débits d'hydrocarbures sur de grandes distances [15]. Le mode de transport le plus sûr et le plus économique [16]. Cependant, la multiplication d'accidents plus ou moins graves, dus notamment à la corrosion, ainsi que leur incidence sur l'économie et leur impact sur l'environnement rendent ce type de transport de plus en plus préoccupant [17].

Les données statistiques indiquent que les pertes [18] causées par des défaillances produites par la corrosion oscillent entre 25 et 30% de toutes les pertes de la corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières [19]. Elle peut aussi entraîner des pertes économiques et humaines majeures et des tragédies écologiques irrémédiables [15].

En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion [20]. Les plus utilisés, **dans l'industrie du pétrole et du gaz**, sont ceux de nature tensioactive contenant un groupement ammonium en raison de leur pouvoir inhibiteur remarquable [21].

8. La corrosion dans l'industrie pétrolière

La corrosion dans l'industrie pétrolière et gazière est le résultat de l'action des substances corrosives présentes dans le pétrole brut. Divers facteurs doivent être pris en compte pour résoudre les problèmes de corrosion de cette industrie. Le type de roches réservoirs, les acides utilisés pour la stimulation, les équipements de puits de pétrole tels que les tubings et les cuvelages et les conditions de fonctionnement sont quelques facteurs importants qui affectent la corrosion [22].

Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière : afin de protéger l'intégrité des puits, un traitement par les inhibiteurs de corrosion est nécessaire. Ces derniers sont des substances chimiques (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu

corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière vis-à-vis du milieu agressif[22].

A. Corrosion par le dioxyde de carbone

A.1. Equipements concernés par la corrosion par le CO₂

L'eau contenant de l'acide carbonique dissous est un milieu corrosif des aciers au carbone et faiblement alliés. Comme le CO₂ est un gaz acide présent dans tous les champs pétroliers en quantité plus ou moins importantes, cette corrosion concerne les équipements de production pétrolière pour lesquels il peut y avoir contact d'eau libre contenant de l'acide carbonique avec les aciers au carbone et faiblement alliés : on peut citer les tubings de puits ; têtes de puits, séparateurs, pipelines, pompes, etc. [24].

A.2. Type de corrosion provoquée par le dioxyde de carbone

- ✓ Corrosion généralisée par attaque de la surface conduisant à la formation d'une couche de carbonate de fer ayant un effet partiellement protecteur [24].
- ✓ Corrosion par piqûre : ce phénomène apparaît dans les conditions de faible vitesse de circulation et pour de la température proche du point de rosé (DEW POINT) de l'eau[24].
- ✓ Mesa ATTACK : cette corrosion localisée apparaît lorsqu'il y a instabilité lors de la formation de la couche de carbonate de fer et pour des vitesses de circulation faible ou moyenne du fluide. Pour des surfaces partiellement recouvertes de carbonate de fer, son origine pourrait être également liée au couplage galvanique entre la ferrite de l'acier et la cémentite piégée dans le dépôt de FeCO₃ [24].
- ✓ Corrosion localisée sous écoulement (flow induced localized corrosion) : cette forme de corrosion a le plus souvent pour origine de la piqûre ou des attaques de type mesa[24].

A.3. Les principaux paramètres influant sur la corrosion par le dioxyde de carbone : La

corrosion des aciers au carbone et faiblement alliés par l'acide carbonique dissous dans l'eau est influencée par de nombreux facteurs chimiques, physique et métallurgique interdépendants :

- ✓ Composition de l'eau (présence d'élément basique ou acide), l'acidité de l'eau, dans laquelle du CO₂ est dissous, dépend de sa composition [24].

- ✓ La présence, la nature et la concentration des hydrocarbures associés à l'eau ainsi que les conditions hydrodynamique sont aussi des facteurs. En effet, lorsqu'il n'y a pas présence d'eau libre à la surface de l'acier mais adsorption d'un film continu d'hydrocarbure, la corrosion n'a pas lieu. Vis-à-vis des dépôts de corrosion, des vitesses de circulation élevées ainsi que des turbulences locales peuvent entraîner leur arrachement et une accélération de la corrosion. La pression partielle (exactement la fugacité)de CO_2 est un paramètre prépondérant [24].

A.4. Exemple de corrosion par le CO_2

Echangeur thermique sur une unité de raffinage : Cet échangeur en acier au carbone se trouvait en tête de réacteur. Initialement, sa durée de vie était prévue pour une année. Il permettait un premier refroidissement du gaz sortant du réacteur jusqu'à une température de l'ordre de $90\text{-}100^\circ\text{C}$ [24].

Cet échangeur est de type double tube, les températures moyennes des fluides étaient les suivantes [24].

Coté processus : $T_{\text{entré}}=230^\circ\text{C}$ $T_{\text{sortie}}=110^\circ\text{C}$

Coté de refroidissement : $T_{\text{entré}}=100^\circ\text{C}$, $T_{\text{sortie}}=90^\circ\text{C}$

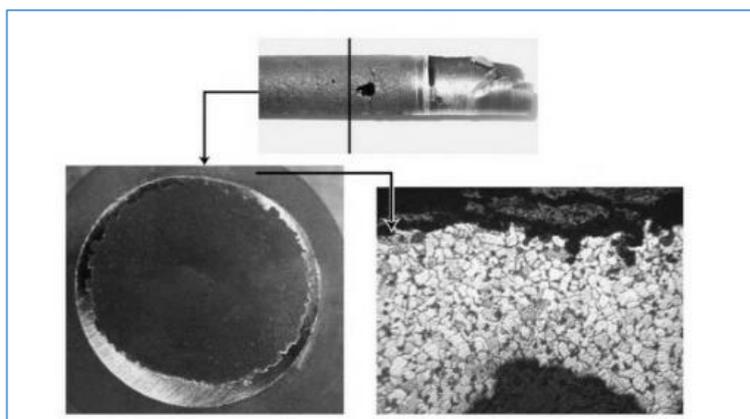


Figure 15 : Exemple de corrosion par le CO_2 d'un tube d'échangeur en acier au carbone

B. Corrosion par l'eau contenant de H_2S

Le sulfate d'hydrogène est un gaz acide facilement soluble dans l'eau. En solution aqueuse, la corrossivité de l' H_2S vis-à-vis des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés est très proche de celle du CO_2 . Mais l' H_2S possède une caractéristique supplémentaire : il favorise fortement l'absorption d'hydrogène dans les aciers et peut conduire à des problèmes de fissuration par l'hydrogène [24].

Comme l' H_2S est un gaz acide présent dans de nombreux champs pétroliers, ces formes de corrosion concernent tous l'équipement de production pétrolière pour lesquels il peut y avoir contact d'eau libre contenant du sulfure d'hydrogène avec les aciers au carbone et faiblement alliés : on peut citer les tubings de puits ; têtes de puits, tuyauteries, appareils à pression (séparateur), pipelines, pompes ; etc. Pour les unités de raffinage, les circuits des eaux de chaudière et de refroidissement sont sensibles à ces types de corrosion [24].

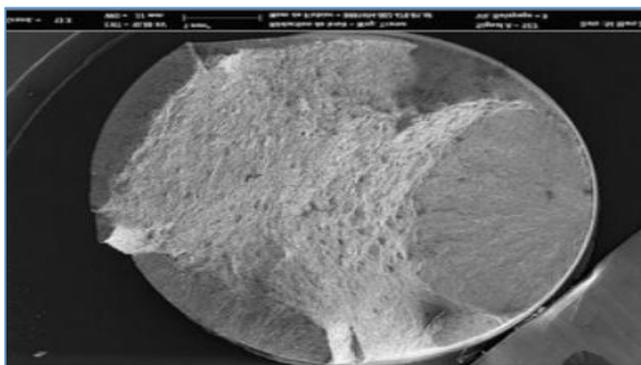


Figure 16 : image MEB d'un faciès de rupture typique d'une fissuration SSC après un essai de traction uni-axiale en milieu H_2S [24]

C. Corrosion par le mercure : De mercure, à l'état élémentaire ou sous forme de composés organométalliques ou inorganiques, peut être présent en faible quantité dans certains gaz naturels. Ce métal étant à l'état liquide pour un grand domaine de température [24].

9. Aperçue sur des aciers inoxydables avec ajout de Chrome

Dans une recherche effectuée en 1976 à l'usine BI. Popov [25], l'élaboration de la technologie industrielle de pressage d'un acier original inoxydable entièrement sans nickel Cr 18NiMn12, ils ont fabriqués des ronds de \varnothing (35-150 mm) et des différents produits longs (type 120 x 140 mm²) afin de prouver que la nouvelle nuance d'acier, en comparaison avec l'acier au nickel Cr 18 Ni 10 T, présente une bonne résistance à la corrosion et que cet acier possède en outre une résistance à la cavitation dix fois plus élevée que celle des aciers inoxydables classiques. Il présente également une haute résistance à la corrosion par piqûre par rapport aux aciers au nickel du type Cr 18 Ni 10 T [26].

B. E. Wilde a étudié l'effet des ajouts de Si à un acier inoxydable 18Cr-8Ni (SS) sur la résistance à l'initiation de puits dans les milieux halogénures. Les mesures de la polarisation électrochimique effectuées dans le chlorure de sodium aéré est de 3,5% en poids et à 25 °C

indiquent une augmentation progressive du potentiel de claquage critique (EC) pour les alliages 18Cr-8Ni sur la plage de 1,01 à 4,45% en poids de silicium (0 à 17% de δ -ferrite), ainsi une résistance croissante à l'initiation de la fosse. Il a remarqué que l'augmentation des ajouts de silicium (et de la teneur en δ -ferrite) peut augmenter leur sensibilité à la corrosion caverneuse [26].

L.NIU et autres ont étudiés la SCC de l'acier inoxydable austénitique 18Cr-9Ni-Ti dans une solution de $0,5 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCL} + 0,5 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NACL}$ et l'effet inhibiteur du BTA sur la SCC et la corrosion générale par des tests de vitesse de déformation lente (SSRT), mesures de courant transitoire pendant les tests de vitesse de déformation rapide (FSRT) dans des conditions potentiostatiques, microscopie électronique à balayage (MEB), mesures de polarisation potentiodynamique et mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats obtenues ont indiqué que l'action inhibitrice du BTA peut être attribuée à son adsorption et à l'inhibition de la dissolution anodique du métal par l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique [27].

Michael Smialowski, et autres ont démontrés à l'aide d'une sonde électronique que dans un acier austénitique à 18%Cr et 9%Ni de production industrielle courante, les piqûres de corrosion commencent à se former à la proximité des inclusions de sulfure mixte de manganèse et de fer [28].

Références

- [1] Landolt D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux, traités des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2003.
- [2] Audisio S., Caillet M., Galerie A. et Mazille H., Traitement de surface et protection contre la corrosion, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1989.
- [3] Grosogeat B et, Colon P., la corrosion, Société Francophone des Biomatériaux Dentaires (SFBD), 2010.
- [4] Bensabra.H, Cours de corrosion et protection des métaux, Université MSB Jijel, 2016
- [5] Abekhti N. et Bendahir A., corrosion dans les installations pétrolières de surface causes, effets et remèdes, 2019.
- [6] Bouteldja M. et Chuicha S., contribution à l'étude de l'utilisation des inhibiteurs dans la lutte contre la corrosion, 2016.
- [7] Bernard N., Pébère N., Richard C., et Wery M., prevention et lutte contre la corrosion,

- lausanne, 755, 2004.
- [8] Kangnivi C., Moyen de lutte contre la corrosion, EPAC/GME5, 1-9, 2011
- [9] Steenhoudt P., l'acier dans la construction, corrosivité des milieux et nuances d'acier, les dossiers du CSTC– cahier n°6, 2006.
- [10] El Bartali A., Apport des mesures de champs cinématiques à l' étude des micromécanismes d' endommagement en fatigue plastique d'un acier inoxydable duplex, 2008.
- [11] Hamza S., Caractérisation des joints soudés des pipelines en acier inox 304, 2019.
- [12] Bertrand L. et Landowski M., concevoir et construire en acier, Eyrolles, sbn: 978-2-212-13-348-6, 2012
- [13] Hwan C., Yutaka S., Sato Hiroyu K., Kazutaka O., Satoshi H., Masahisa I., Corrosion resistance of friction stir welded 304 stainless steel, Scripta Materialia, Volume 51, Issue 2, July 2004, Pages 101-105, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.04.001>.
- [14] Z. L. Zhang et T. Bell, Structure and Corrosion Resistance of Plasma Nitrided Stainless Steel, surface engineering, Volume 36, Issue 11 (2020), <https://doi.org/10.1179/sur.1985.1.2.131>.
- [15] Dehouche N., étude de l'efficacité d'inhibiteur de corrosion en présence des produits de traitements dans l'industrie pétrolière, 2018.
- [16] Kouache A., ammonium quaternaire du platformat, synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier, 2011.
- [17] Khoukhi F., Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques, 2008.
- [18] Muthukumar N., Ilangovan A., Maruthamuthu S., Palaniswamy N., et Kimura A., Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol-water mixtures, Mater. Chem. Phys., vol. 115, no.1, 444–452, 2008.
- [19] Ismail Mohamed E. and Soleymani Hamid.R, monitoring corrosion rate for ordinary portland Concrete (OPC) and high-performance concrete (HPC) specimens subjected to chloride attack, canadian journal of civil engineering, vol29, 863-874, 2002.
- [20] Egbedi O., Bornarel N., Space wather, Environment end societies, 2006.
- [21] Migahed M. A., Attya M. M., Abd El-raouf, M., Khamis E. A., and al., Corrosion inhibition of X-65 carbon steel in oil wells produced water under CO₂ environment, vo10, 1343-1360, 2015.
- [22] DJELLAB Mounir, Corrosion des installations pétrolières : Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l' acier API 5L X70 en milieux acides, 2019,
- [23] Balbaud-Celerier F. et Martinelli F., Corrosion Vieillessement, 3^{ém} édition , CEA saclay, 2013.
- [24] Francoi R., Métallique, Corrosion et dégradation des matériaux, Paris, 60, 2009,
- [25] Rachev T., Production d' aciers à haute teneur en azote sous pression gazeuse High-nitrogen steel production under gas pressure, la revue de métallurgie cit, 1998.
- [26] Wilde B., Influence of silicon on the pitting corrosion resistance of 18Cr-8Ni stainless steel,

Corrosion, 1986, vol42, 147-151, <https://doi.org/10.5006/1.3584894>, 1986.

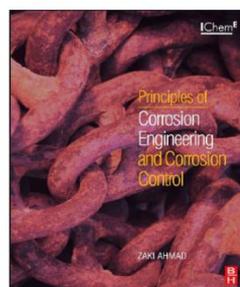
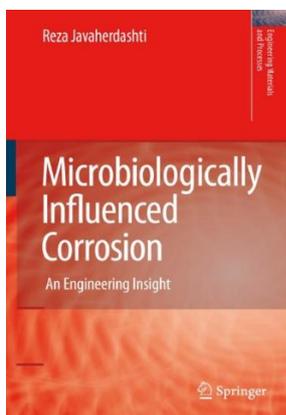
[27] Niu L., Cao C. N., Lin H. C, and Song G. L, Inhibitive effect of benzotriazole on the stress corrosion cracking of 18Cr-9Ni-Ti stainless steel in acidic chloride solution, Corrosion Science, vol40, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00010-9), 1109-1117, 1998.

[28] Smialowski M., Szklarska-Smialowska Z., and al., Effect of sulphide inclusions in a commercial stainless steel on the nucleation of corrosion pits, Corrosion Science, 1969, vol9, 123-125, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(69\)80048-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(69)80048-X).

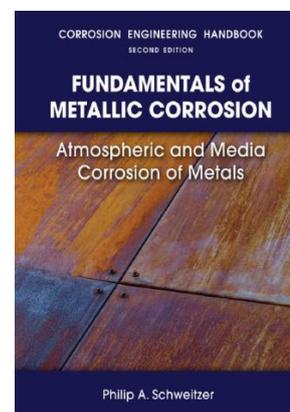


Chapitre II

Matériels et Méthodes expérimentales



- ISBN: 0150819248
- Pub. Date: September 2006
- Publisher: Elsevier Science & Technology Books



Ce chapitre a pour but de présenter les matériaux et les techniques de mesures utilisées pour la réalisation de cette étude, Nous décrivons alors les différents matériaux, la procédure expérimentale suivie par les méthodes électrochimiques utilisées.

Dans l'industrie pétrolière et gazière, des outils de contrôles de la corrosion et des stratégies d'inspection sont nécessaires pour garantir l'intégrité et la fiabilité des équipements. Afin de prévenir les défaillances catastrophiques, d'optimiser les activités d'inspection et de limiter les coûts de réparation, des efforts considérables ont toujours été consacrés au développement d'outils de surveillance de la corrosion [1].

1. Appareillages et matériaux

1.1. Appareillages électrochimiques

a) Le potentiostat / galvanostat

Pour cette étude, un appareil potentiostat /galvanostat modulaire avec analyseur de fréquence PGSTAT 302N de marque MetrohmAutolab B.V a été utilisé, le traitement des données, suivi du potentiel libre et la résistance de polarisation linéaire, est réalisé par le logiciel NOVA 2.0.

Cette technique est basée sur le principe de la cellule électrique, puisqu'elle consiste à surveiller la quantité de courant circulant entre deux électrodes immergées dans un électrolyte connu. Cette mesure détermine essentiellement la corrosivité du milieu et son évolution dans le temps.

1. Potentiostatique : potentiel maintenu constant, évolution du courant de corrosion ;
2. Galvano statique : courant imposé, potentiel enregistré ;
3. potentiodynamique ou galvanodynamique : la courbe $i = f(E)$ est tracée en faisant varier l'un des paramètres et en enregistrant l'autre; ce balayage actuel ou potentiel peut être effectué à vitesse constante ou par étapes [1].

b) La chaîne électrochimique

La chaîne électrochimique utilisée est composée d'un ordinateur de mesure électrochimique (potentiostat / galvanostat), une cellule électrochimique avec ses différentes électrodes, l'acier comme l'électrode de travail, le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé comme électrode de référence [2].



Figure 1 : système de traitement de données

c) Cellule électrochimique :

La cellule électrochimique est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes d'interface entre un matériau et un électrolyte. Dans cette étude, elle est constituée en verre pyrex et munie d'un couvercle à cinq orifices permettant de placer de façon fixe les différentes électrodes. La cellule électrochimique est composée de trois électrodes : une électrode de travail, deux contre électrodes et une électrode de référence. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre électrode, la référence servant à contrôler le potentiel. L'électrode de travail est l'électrode composée du métal [3].

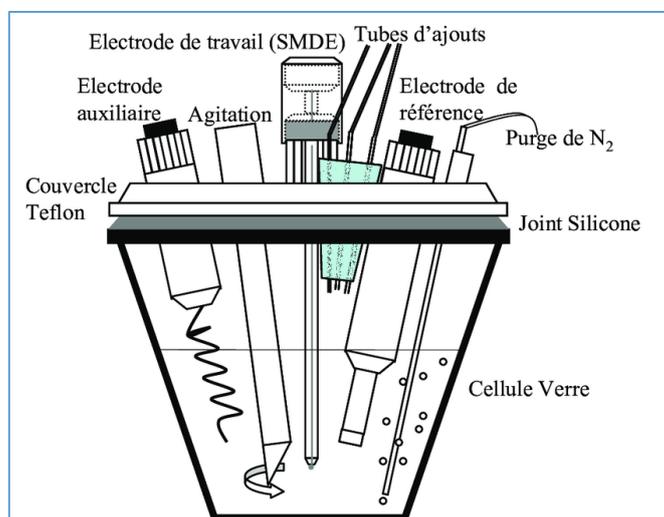


Figure 2 : Schéma d'une Cellule de mesure électrochimique

Electrode de travail : L'électrode de travail est constituée d'un barreau cylindrique en acier API 5L-X65 de 1 cm^2 de section droite prélevé sur un tube pour le transport du pétrole, vissé sur un axe de rotation constituant l'électrode à disque tournant. La surface latérale du cylindre a été revêtue d'une gaine thermo-rétractable étanche afin d'exposer à la solution agressive seulement la section droite de l'électrode. Avant chaque manipulation, l'électrode a été polie à

l'aide de papiers de carbure de silicium du grade 320 au grade 1600. L'électrode à disque tournant (EDT) a été choisie car elle constitue un dispositif bien adapté pour l'étude des phénomènes de transport de matière. Ceci garantit le renouvellement de la solution vers l'interface métallique tout en créant une agitation constante et homogène. L'électrode à disque tournant permet ainsi de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle [4].

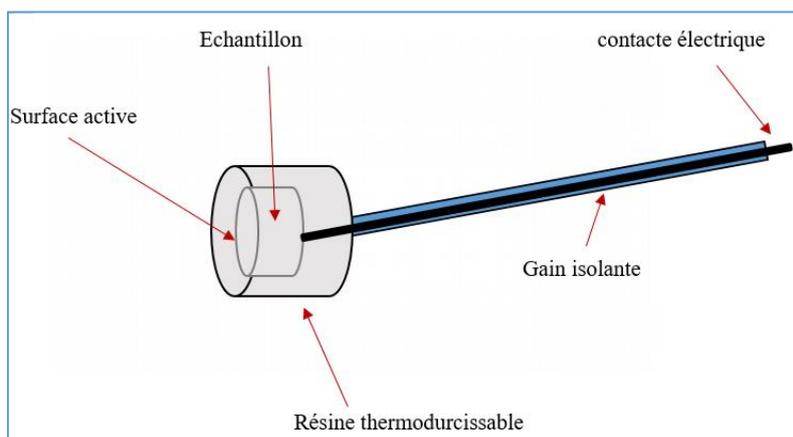


Figure 3 : Schéma d'une électrode de travail

Electrode de référence : L'électrode de référence utilisée est une électrode schématisée par la séquence électrochimique $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ sat. Celle-ci présente un potentiel de 0.241 V à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène [4].

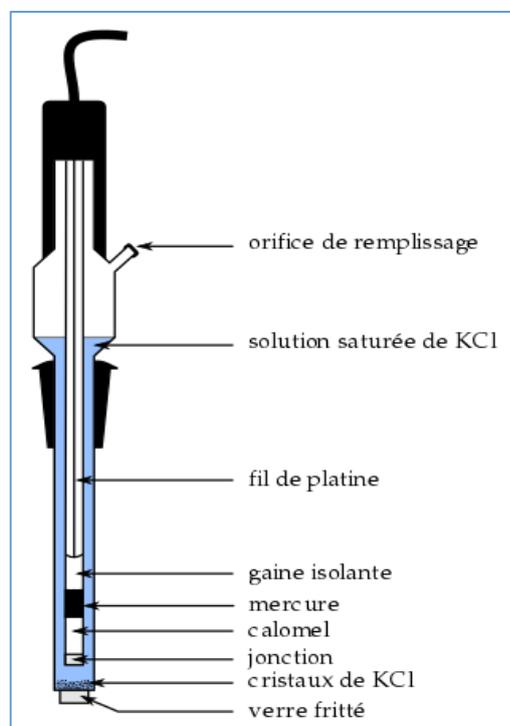


Figure 4 : Schéma d'une électrode de référence

Contre électrode: La contre-électrode est constituée d'une grille de platine de grande surface[4].



Figure 5 : Contre électrode

1.2. Matériaux utilisés

Structure des alliages métalliques : En raison de leurs propriétés chimiques, physiques ou mécaniques, la plupart des métaux purs ne conviennent pas aux applications industrielles. L'ajout délibéré ou accidentel d'un ou de plusieurs éléments à un métal pur peut modifier considérablement ses propriétés. Des éléments métalliques (Cr, Ni, Mo, Cu, etc.) ainsi que d'autres éléments inorganiques (C, S, N, O, P, etc.) peuvent être ajoutés. Les mélanges obtenus sont appelés alliages métalliques. Les propriétés des alliages dépendent principalement :

- ✓ De leur composition chimique globale ;
- ✓ De leur constitution physico-chimique : du type, de la composition et de la proportion des constituants ;
- ✓ Leur microstructure (distribution des constituants) ;
- ✓ Leur état mécanique caractérisé par certaines contraintes spécifiques liées aux défauts cristallins à l'échelle atomique (dislocations, macles, etc.) et aux hétérogénéités chimiques. En fonction de leur procédé de fabrication et de leurs traitements ultérieurs (mécaniques, thermiques, chimiques), les alliages sont en état d'équilibre ou non [1].

Les expériences en laboratoire ont été lancées sur deux types d'électrodes :

L'électrode en acier a carbone X59 : L'acier au carbone est aujourd'hui fabriqué par deux grandes filières d'importance à peu près égales : la filière fonte, où l'on réduit du minerai de fer dans un haut fourneau avant passage au convertisseur pour transformer la fonte en acier, et la filière électrique, où l'on traite directement des ferrailles [5].

L'électrode en acier inoxydable avec 18% de chrome : C'est un alliage de métaux comprenant 72% de fer - 18% de chrome et 10% de nickel. Cette nuance précise dans la classification des aciers inoxydables présente des propriétés intrinsèques telles que neutralité aux aliments et grande résistance à la corrosion.

L'eau albiennaise : L'analyse de l'eau du forage albiennaise de Ain Sahara (Touggourt) est consignée dans le Tableau ci-dessous. Il ressort de cette analyse que l'eau de ce forage est d'une manière générale, par rapport aux normes de qualité OMS ainsi que par rapport aux normes de qualité des Eaux Algériennes Publiées au Journal Officiel du 16 Juillet 1983, de forte salinité et ne convient pas à sa consommation comme eau de boisson, ni aux usages domestiques, agricoles et industriels [6].

Tableau II.1 : analyse de l'eau d'injection Albiennaise

Cation	mg /l	Anion	mg /l
Na⁺	17500	HCO₃⁻	195.2
K⁺	420	Cl⁻	34991.8
Ca⁺⁺	2144	Total	35187
Mg⁺⁺	1337.6		
Ba⁺⁺	73		
Sr⁺⁺	90		
Total	21564.6	pH	8.13

2. Milieu d'étude

Dans ce travail, l'ensemble des travaux concernant l'étude électrochimique de l'acier à carbone X59 et l'acier inoxydable (18 % Cr) ont été réalisés dans deux solutions : une solution à 3.5% massique de NaCl : cette solution a été préparée à partir de chlorure de sodium concentrée et l'eau distillée. Une solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau Albiennaise.

3. Méthodes d'étude de la corrosion

3.1. Etude gravimétrique : Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Ces mesures de perte de masse nous donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs [2].

Méthode et mesures : La vitesse de corrosion est déterminée après 24 heures d'immersion à température ambiante 19 à 20°C. Elle est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S \cdot t \text{ (mg/h.cm}^2\text{)} \dots\dots\dots \text{(II.1)}$$

$$\Delta M = M_1 - M_2 \dots\dots\dots \text{(II.2)}$$

D'où ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Cette Valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice (**EI**) est donnée par la formule suivante :

$$EI (\%) = \frac{V_0 - V_{inhib}}{V_0} \cdot 100 \dots\dots\dots \text{(II.3)}$$

Ou V_0 et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur [2].

3.2. Etude électrochimique : Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance ,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,...) [7].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

- ✓ Méthodes stationnaires ;
- ✓ Méthodes transitoires.

A. Méthodes stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [3].

Suivi du potentiel en circuit ouvert OCP (Open Circuit Potentiel) : Le potentiel en circuit ouvert OCP est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Il est

mesuré par rapport à un potentiel de référence. L'OCP apporte des informations sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/solution (corrosion, passivation, ...). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques. L'équilibre du système est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps [8].

Méthode de Tafel : Par voie électrochimique, la mesure de la vitesse de corrosion est basée sur la détermination de la corrosion anodique ou cathodique courant (i_{corr}) au potentiel du circuit ouvert ou au potentiel de la demi-cellule (E_{corr}) en l'absence de tout potentiel appliqué. La détermination des courants anodiques ou cathodiques séparément dans l'absence de potentiel appliqué n'est pas possible en pratique car la production de charges électriques à l'anode est exactement égale à sa consommation à la cathode pour maintenir l'équilibre des charges avec un courant net nul (Avec la technique Tafel, un scan de potentiel est appliqué à l'échantillon s'étendant à quelques centaines de millivolts (environ ± 250 mV) soit dans la direction cathodique ou anodique. Le potentiel est tracé contre le courant mesuré et le diagramme potentiel-courant qui en résulte sont appelés tracé de Tafel.

La figure 6 montre un graphique de Tafel idéalisé. L'intersection de la projection de la région linéaire du graphique avec E_{corr} donne i_{corr} . L'équation (II.4) est utilisée pour déterminer i_{corr} :

$$i = i_{\text{corr}} \{ \exp S_1(E - E_{\text{corr}}) - \exp [-S_2(E - E_{\text{corr}})] \} \dots\dots\dots (II.4)$$

Où :

- ✓ S_1 est la pente de la branche anodique ($= 2,303 / \beta_a$, où β_a est la constante de Tafel anodique) ;
- ✓ S_2 est la pente de la branche cathodique ($= 2,303 / \beta_c$, où β_c est la constante de Tafel cathodique) ;
- ✓ E_{corr} est le potentiel de corrosion.
- ✓ i_{corr} est le courant de corrosion en ampères, E est le potentiel à tout moment, et i est le courant à tout moment [9].

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [2].

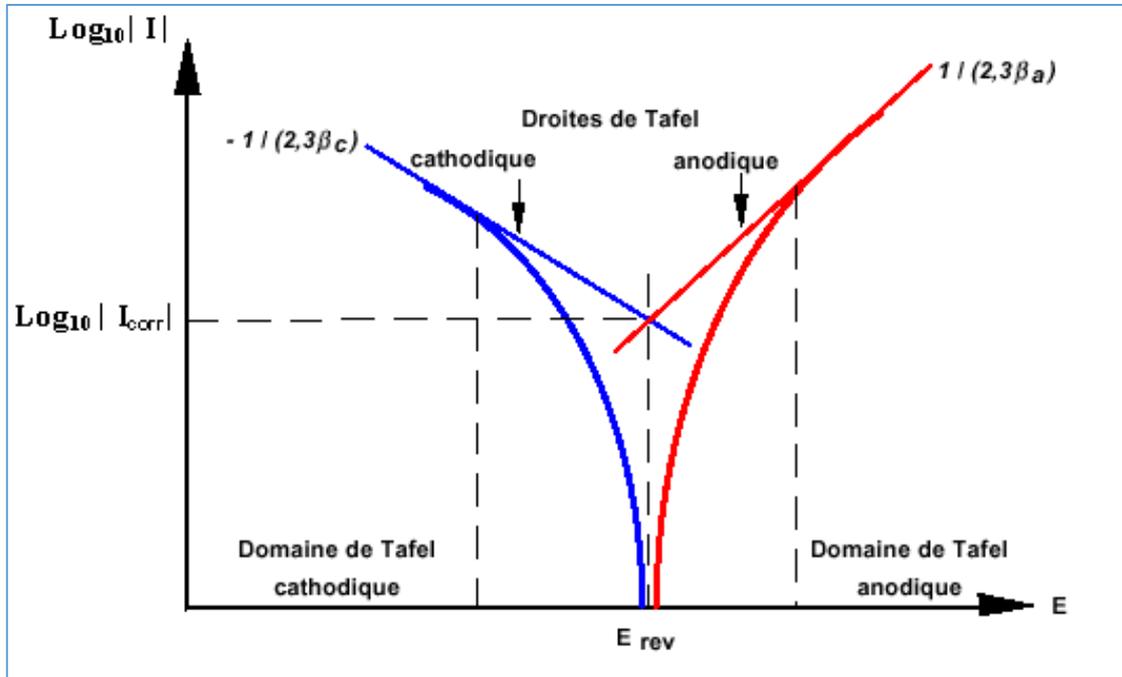


Figure 6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Méthode de la résistance de polarisation (RP) : La méthode de la résistance à la polarisation linéaire consiste à appliquer au métal de très petites variations de voltage (généralement inférieures à 30 mV) au-dessus et au-dessous de son potentiel de repos. Sur cette plage étroite à proximité du potentiel de repos, la réponse actuelle obtenue est linéaire.

La résistance à la polarisation (R_p), définie comme la pente de cette courbe courant-potential, est donc constante. De plus, selon l'équation Stern-Geary, R_p est inversement proportionnel au taux de corrosion instantanée, au moins dans certaines conditions : réactions anodiques et cathodiques uniques, toutes deux respectant un modèle d'activation simple, potentiel de corrosion stable, résistance électrolytique négligeable [1].

$$\frac{\Delta E}{\Delta^\circ} = R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)} \dots \dots \dots (II.5)$$

β_a et β_b étant les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique. La pente $\Delta E/\Delta^\circ$ de la portion linéaire de la courbe de polarisation peut être déterminée expérimentalement. Elle a les dimensions d'une résistance, d'où le nom donné à la méthode [1].

B. Méthodes transitoires

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

Spectrométrie d'impédance électrochimique : La spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle soit la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps [10].

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évolution du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, etc.), l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique et l'identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global se produisant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps [2].

Le principe de cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré. Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant - tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.6) :

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t) \dots\dots\dots (II.6)$$

$$\text{Avec } \omega = 2\pi f$$

f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \Phi) \dots\dots\dots (II.7)$$

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe et qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)} \dots \dots \dots (II.8)$$

$$\text{Et } Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \dots \dots \dots (II.9)$$

$$\text{Avec } j = \sqrt{-1}$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, Φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \dots \dots \dots (II.10)$$

$$\text{Et } \Phi = \tan^{-1} Z_j / Z_r \text{ ou } Z_r = |Z| \cos \Phi \text{ et } Z_j = |Z| \sin \Phi \dots \dots \dots (II.11)$$

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) = |\Delta E| \exp(j\omega t) / |\Delta I| \exp(j(\omega t + \Phi)) = |Z| \exp(j\Phi) \dots \dots (II.12)$$

Dans l'équation (II.12), $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$, $|Z|$ représente le module de l'impédance et Φ l'angle de déphasage [10].

Diagrammes d'impédance : Les méthodes électrochimiques basées sur les courants alternatifs peuvent être utilisées pour obtenir des informations sur les mécanismes de corrosion et pour établir l'efficacité des méthodes de contrôle de la corrosion, telles que l'inhibition et les revêtements. Dans un circuit de courant - alternatif, l'impédance détermine l'amplitude du courant pour une tension donnée.

L'impédance est le facteur de proportionnalité entre la tension et le courant. En spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la réponse d'une électrode à des signaux de potentiel alternatifs de fréquence variable est interprétée sur la base de modèles de circuits de l'interface électrode/électrolyte [1].

Il existe deux types de diagrammes :

1. Diagramme de Nyquist
2. Diagramme de Bode

Diagramme de Nyquist : C'est une représentation dans le plan complexe avec deux axes perpendiculaires. En abscisses est portée la partie réelle de l'impédance $Z' = Z \cos \omega$, tandis qu'en ordonnée, c'est la partie imaginaire $Z'' = Z \sin \omega$ et cela pour différentes fréquences. (La figure 7) indique un demi-cercle qui coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspond à une résistance.

Pour les fréquences les plus élevées le point de concours donne la résistance ohmique R_e de la solution et pour les fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme de $R_e + R_t$ [11].

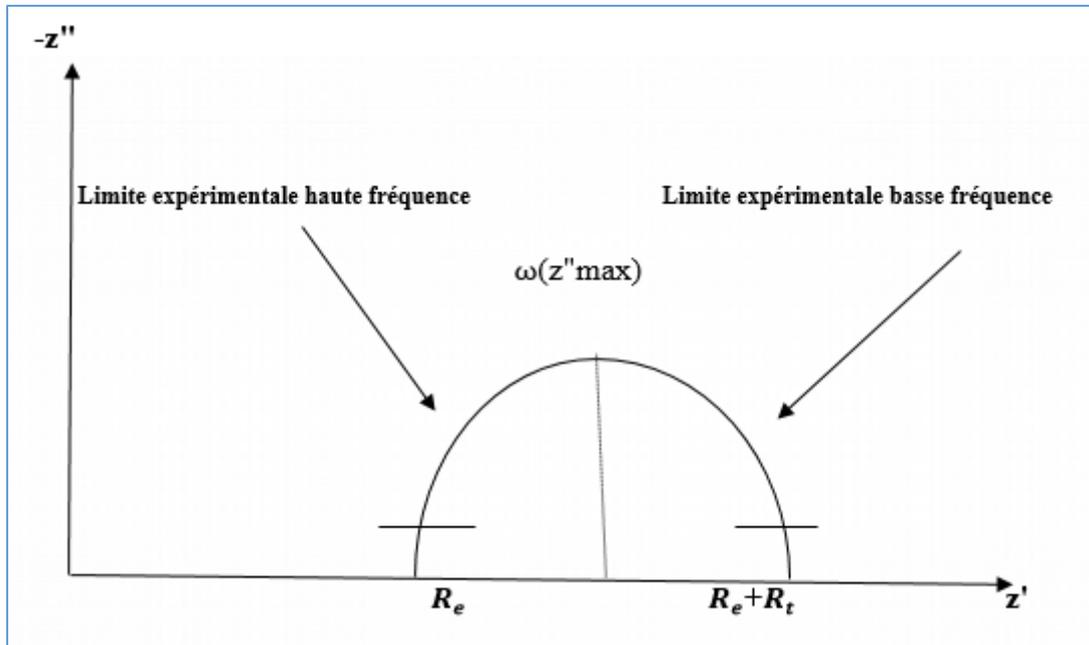


Figure7 : Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation

La fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire permet d'atteindre C_d en appliquant la relation (II.13) :

$$\omega Z_{\text{max}} = \frac{1}{C_d R_t} \dots\dots\dots$$

(II.13)

Cette même fréquence donne aussi la valeur de R_t Par la relation :

$$R_t = 2 |Z_{\text{max}}| \text{tg } \omega \dots\dots\dots \text{ (II.14)}$$

La résistance de transfert de charge R_t , est identique à la résistance de polarisation R_p . Le diamètre du demi-cercle donne la résistance de polarisation. A partir de l'équation de STERN-GEARY on obtient au potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion [11].

Diagramme de Bode : En abscisses est porté le logarithme décimal de la pulsation et en ordonnées le logarithme décimal du module de l'impédance, d'une part, et le déphasage, d'autre part. La figure 8 obtenue permet d'atteindre R_e et $(R_e + R_t)$ et par extrapolation de sa

partie linéaire médiane $1/C_d$. L'autre courbe $\& = f(\log \omega)$ présente un maximum qui permet le calcul de C_d [11].

Cette représentation donne les mêmes renseignements que la représentation de Nyquist mais offre l'avantage de raccourcir la durée des mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences.

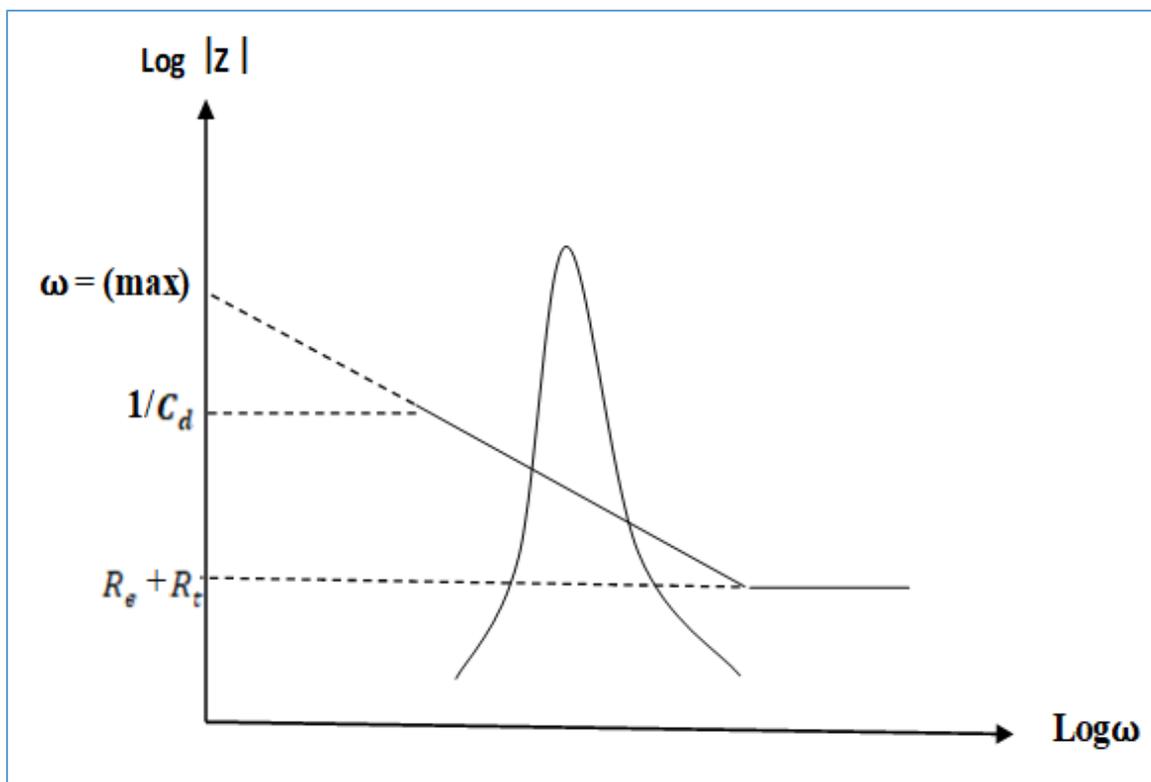


Figure 8 : Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents matériaux et techniques d'évaluation de la corrosion des aciers et aussi le milieu d'étude, parmi ces techniques les mesures gravimétriques qui se basent sur les essais de perte de masse, puis Les techniques électrochimiques, qui peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et transitoires.

References

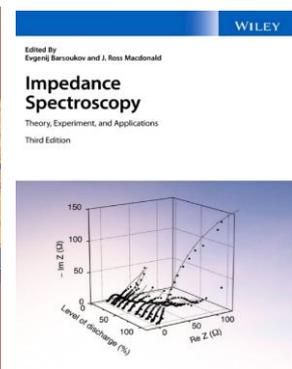
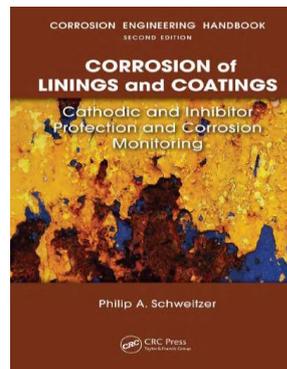
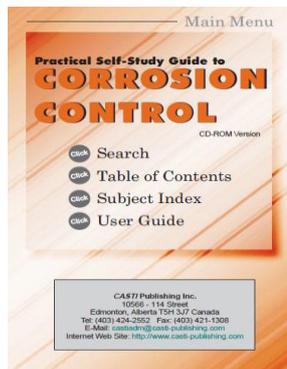
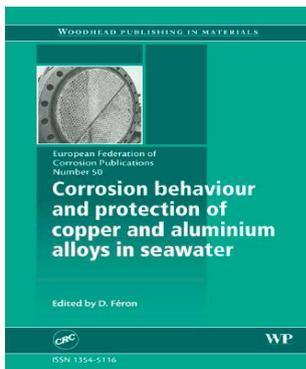
- [1] W. Fürbeth, "Corrosion and Degradation of Metallic Materials. By F. Ropital.," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 84, no. 5, pp. 765–765, 2012, [doi: 10.1002/cite.201290040](https://doi.org/10.1002/cite.201290040).
- [2] MOUNIM Lebrini, "Syntheses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide," thèse, Univ. Lille, 2006.
- [3] P. Bommersbach, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques," *TInstitut Natl. des Sci. Appliquées Lyon*, 2005.
- [4] H. Gonzalez, "Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂," thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse 2011.
- [5] M. Landowski and B. Lemoine, "Concevoir et construire en acier" Editions Eyrolles, 2011.
- [6] S. M. Oussedik, "Démincralisation de l'eau saumâtre du forage Albien 'Ah Sahara' pour l'alimentation en eau potable de la ville de Touggourt," *Desalination*, vol. 137, , Pages 103-111, 2000.
- [7] P. Bommersbach, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques par techniques électrochimiques," *Adm Policy Ment Health*, p. 154, 2005, [doi: 10.1007/s10488-010-0284-1](https://doi.org/10.1007/s10488-010-0284-1).
- [8] Milcard FAUSTIN, Effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), thèse, école doctorale pluridisciplinaire (Pointe-à-Pitre), 2013.
- [9] M. E. Ismail and H. R. Soleymani, "Monitoring corrosion rate for Ordinary Portland Concrete (OPC) and High-Performance Concrete (HPC) specimens subjected to chloride attack," *Can. J. Civ. Eng.*, vol. 29, no. 6, pp. 863–874, 2002, [doi: 10.1139/l02-091](https://doi.org/10.1139/l02-091).
- [10] C. Gabrielli, "Mesures d'impédances, Physique des Liquides et Électrochimie - Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, pp. 1–21.
- [11] K. Amel, "Ammonium quaternaire du platformat : synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier." thèse, Univ. Blida, Octobre 2011.

- [12] J. Muller, Etude, and J. Muller, “Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. To cite this version”, these, Université Paris Est, 2010.



Chapitre III

Résultats et discussion



Ce chapitre est consacré pour la présentation des différents résultats comparatifs entre l'acier au carbone (X59) et acier inoxydable (18% chrome) émergé dans une solution 3.5% massique de NaCl. Ensuite, nous allons présenter les différents résultats obtenue après l'évaluation de la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable (18 % Cr) émergé dans une solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau albiene.

1. Comparaison entre l'acier au carbone (X59) et l'acier inoxydable(18%Cr) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl

1.1. Suivi des potentiels en fonction du temps

La figure suivante représente l'évolution du potentiel en fonction du temps pour l'acier au carbone (X59) et l'acier inoxydable (18% chrome) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl. Le potentiel obtenue pour l'essai réaliser sur l'acier au carbone X59 et l'acier inoxydable en 18% chrome révèle une perturbation de potentiel pour l'acier X59 entre (-0.61 et -0,64 V/ECS) durant 3000 s. cela confirme la destruction de l'oxyde métallique, le potentiel déplace vers les valeurs cathodiques. Ensuite, entre 3000 et 4000 s le potentiel déplace vers les valeurs les moins cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de de passivation. Concernant l'acier inoxydable 18% chrome révèle une faible perturbation entre (-0.28 et -0,31 V/ECS) après une stabilité de potentiel dans la valeur (-0,31 V/ECS).

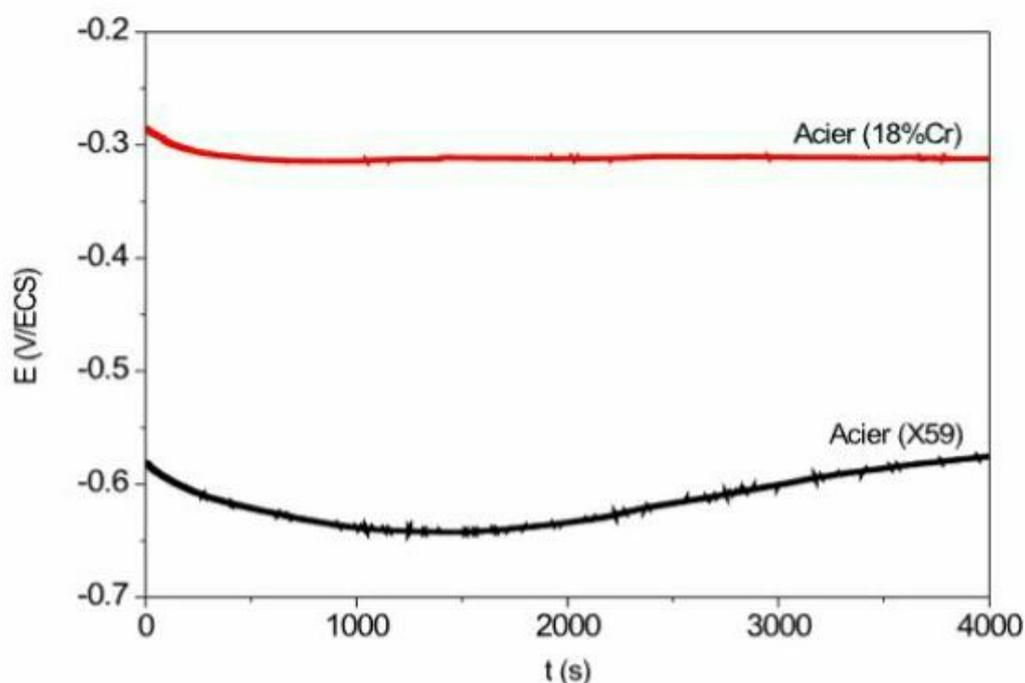


Figure 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable (18 % Cr) et l'acier X59 immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl

D'après les résultats précédents, un déplacement de potentiel vers les valeurs les moins cathodiques pour l'acier au carbone X59 et une stabilité du potentiel pour l'acier inoxydable 18% chrome, révèle un processus de corrosion qui se produit à l'interface métal/solution et la formation d'une couche protectrice [1].

1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après stabilisation des systèmes en circuit ouvert pour l'acier (X59) et acier inoxydable 18% Chrome). Les diagrammes de Nyquist obtenus sont présentés sur les figures (2 et 3).

Les diagrammes d'impédances sont constitués d'une boucle capacitive à haute fréquence sous forme de demi-cercle. L'exploitation de ce diagramme permet d'extraire aux hautes fréquences, la résistance de l'électrolyte, cette résistance est la somme de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de référence et l'électrode du travail, de la résistance de transfert de charge ainsi que la résistance du matériau d'électrode [2].

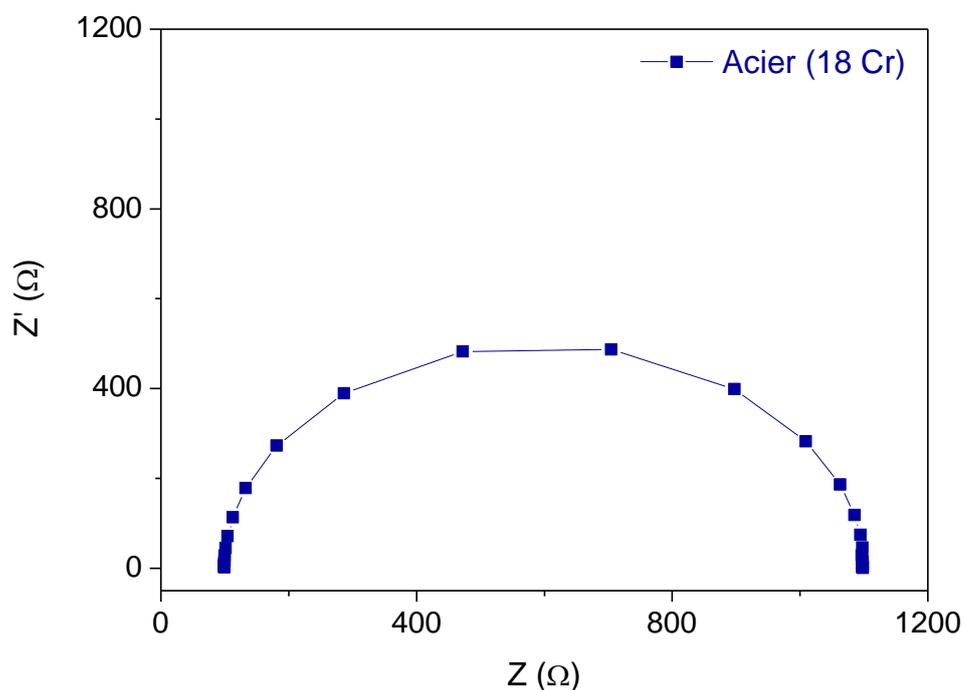


Figure 2. Diagramme de Nyquist de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl

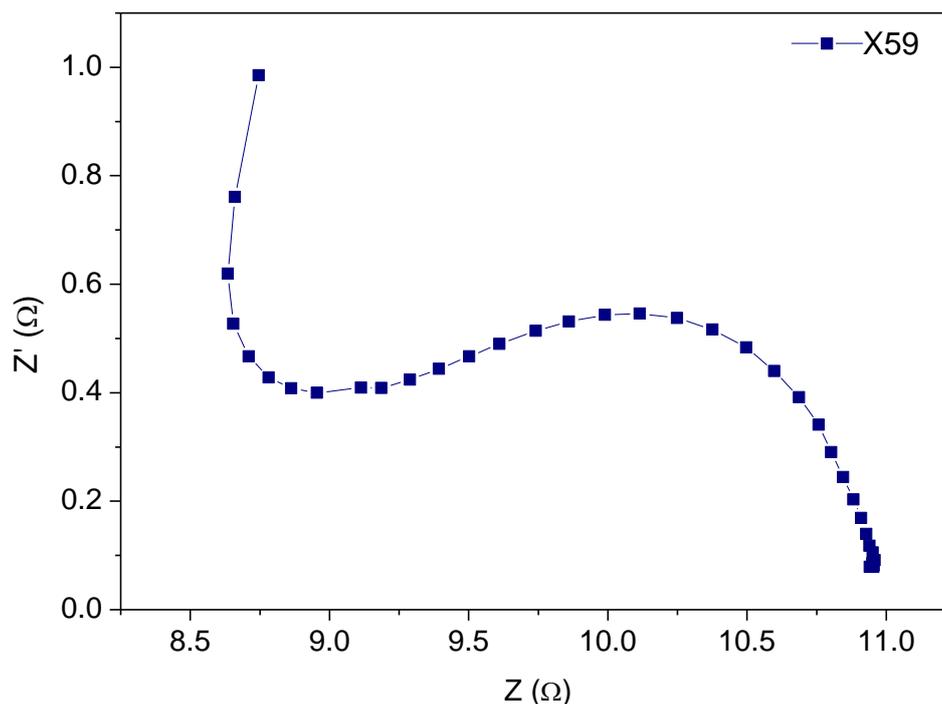


Figure 3. Diagramme de Nyquist de l'acier (X59) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl

Les paramètres enregistrés à partir des spectres d'impédance électrochimiques sont résumés dans le tableau :

Tableau 1 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution des aciers dans une solution NaCl (3.5% massique)

Type d'acier	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{TC} ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C (mF/cm^2)
18 % Cr	99.189	990.74	1098.5	$1.010 \cdot 10^{-3}$
X59	3.092	8.093	11.2	$106 \cdot 10^{-3}$

A partir des figures, nous observons que le diamètre de la boucle capacitive qui représente la résistance de transfert de charge R_{TC} est plus important pour l'acier inoxydable 18% chrome ($990.74 \Omega.cm^2$) par rapport à l'acier au carbone X59 ($8.093 \Omega.cm^2$). La résistance de transfert de charge augmente en parallèle avec la diminution de la capacité de la double couche. Ce qui indique la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier inoxydable [3].

Le film protège l'acier grâce à son effet de blocage de transfert d'électron de la surface vers la solution corrosive. Les valeurs des paramètres électrochimiques présentés dans le tableau 1 montrent des valeurs de résistance de polarisation allant $1089,52 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'acier inoxydable 18% chrome et $11,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'acier X59. De manière générale, l'acier inoxydable 18% chrome est plus résistant que l'acier X59.

1.3. La Résistance de polarisation linéaire (R_p)

Pour déterminer les paramètres électrochimiques nécessaire à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé des tests d'efficacité par la méthode de résistance de polarisation linéaire sur l'acier inoxydable 18% chrome et l'acier X59 immergé dans une solution à 3.5% massique de NaCl. La figure 4 présente la courbe de polarisation de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans une solution à 3.5% massique de NaCl et la figure 5 présente la courbe de Tafel de l'acier X59 immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl.

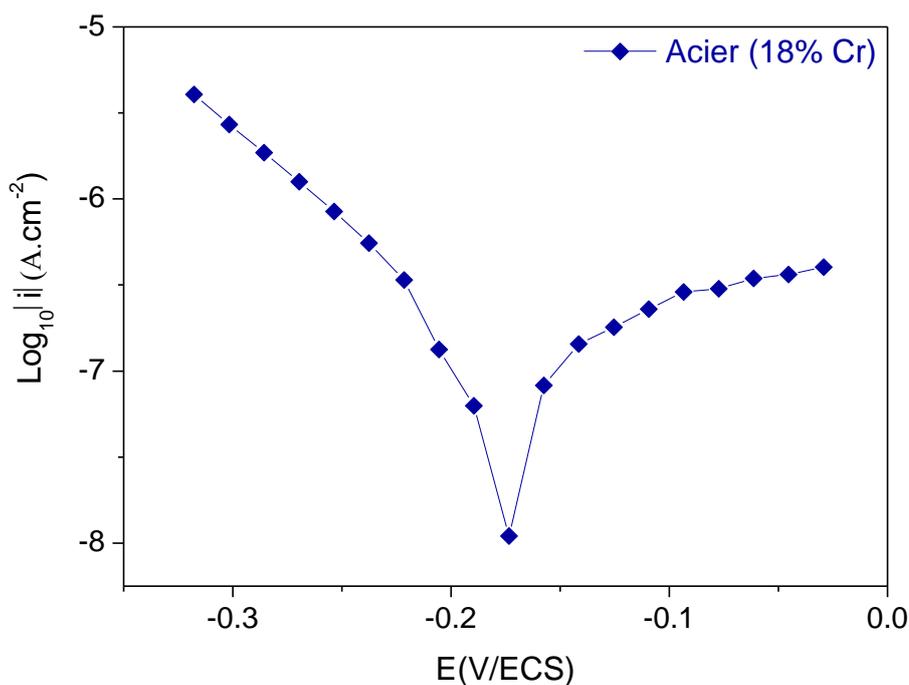


Figure 4. Courbe de polarisation de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl

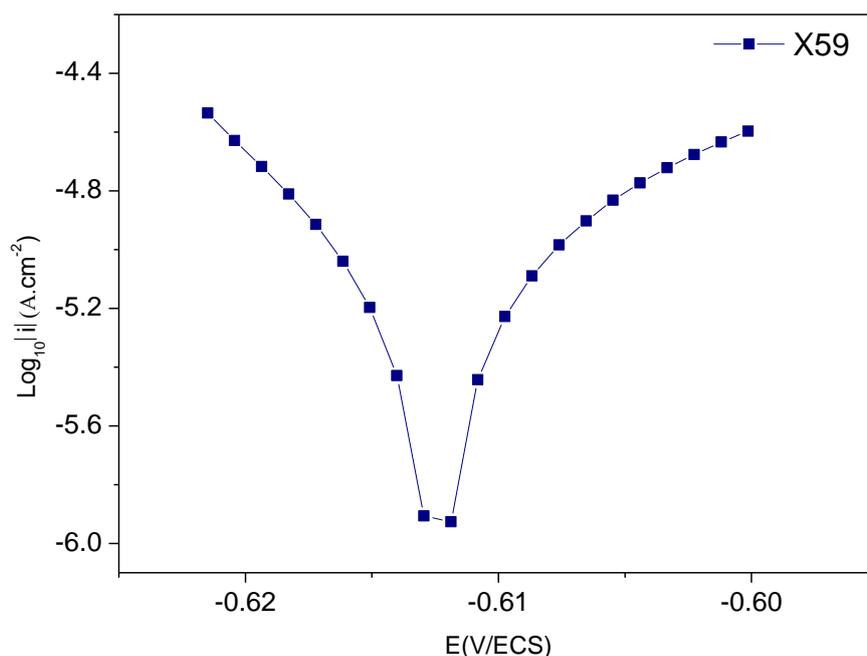


Figure 5. Courbe de Tafel de l'acier X59 immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl

Le tracé des courbes de polarisation et de Tafel montre qu'il y'a une modification dans le potentiel de corrosion des deux aciers. Un déplacement de potentiel vers les valeurs anodiques pour l'acier au carbone X59, traduit par la réduction de l'hydrogéné, et un déplacement de potentiel vers les valeurs cathodiques pour l'acier inoxydable 18% chrome ceci dû à la formation d'une couche protectrice [4].

Les valeurs des paramètres électrochimiques des différents systèmes étudiés extrait à partir des courbes de polarisation sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp des aciers dans une solution NaCl (3.5% massique).

Type de l'acier	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V/ECS)	V_{corr} (mm/ans)	Rp (Ω .cm ²)
18 % Cr	$8.4899 \cdot 10^{-8}$	-0.26150	$0.986 \cdot 10^{-3}$	28690
X59	$5.5375 \cdot 10^{-6}$	-0.6124	$64.345 \cdot 10^{-3}$	562.23

Les résultats obtenus révèlent que la résistance de polarisation de l'acier au carbone X59 est plus faible ($562.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$) ce qui donne une densité de courant plus élevées qui est ($5.5375 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) en la comparant avec la densité de courant obtenu de l'acier inoxydable (18 % Cr) qui

est à $(8.48 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2)$ ce qui donne une résistance de polarisation de $(28690 \ \Omega \cdot \text{cm}^2)$. Nous observons aussi que l'acier inoxydable 18 % Chrome présente une vitesse de corrosion faible qui est de $0.986 \cdot 10^{-3} \text{ mm/ans}$ par rapport à l'acier au carbone X59 qui est à $64.345 \cdot 10^{-3} \text{ mm/ans}$. Cela nous remmène à conclure que la vitesse de corrosion est proportionnelle à la densité de courant. La diminution de la vitesse de corrosion et la densité de courant est en parallèle avec l'augmentation de la résistance de polarisation.

1.4. Mesure par la méthode de Tafel

Les figures 6 et 7 présentent les courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel) du l'acier inoxydable 18 % Cr et l'acier au carbone X59.

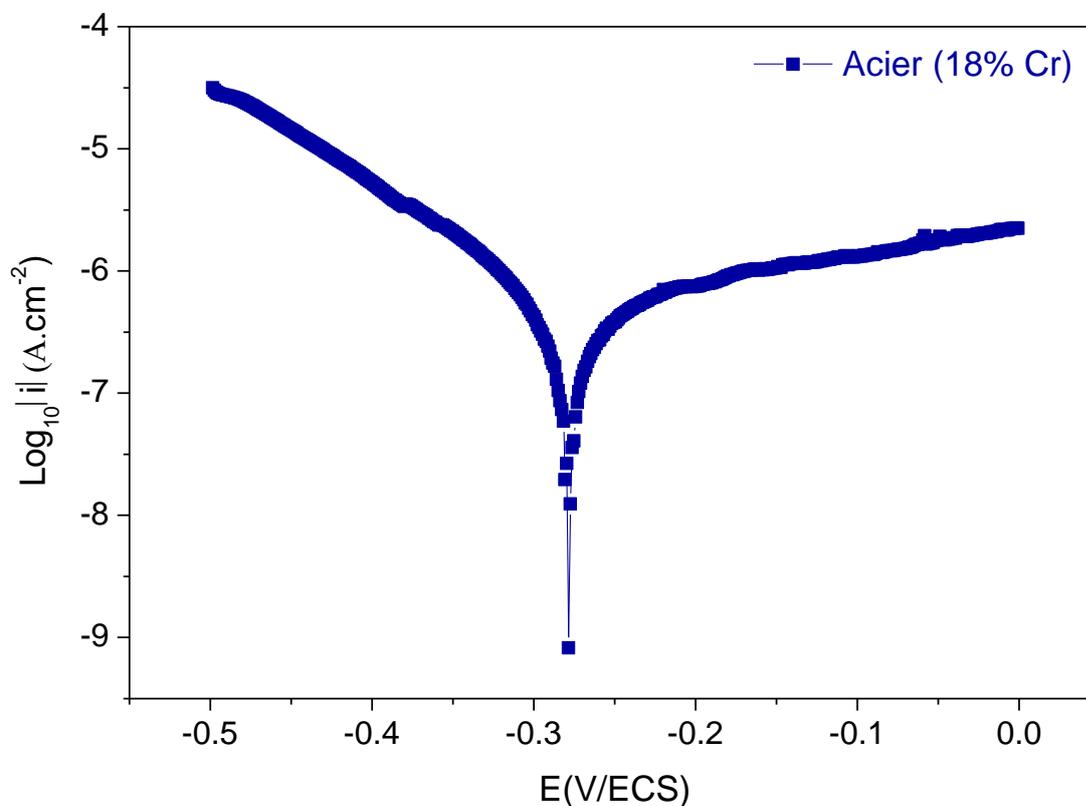


Figure 6. Courbe de Tafel de de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à 3.5% massique de NaCl

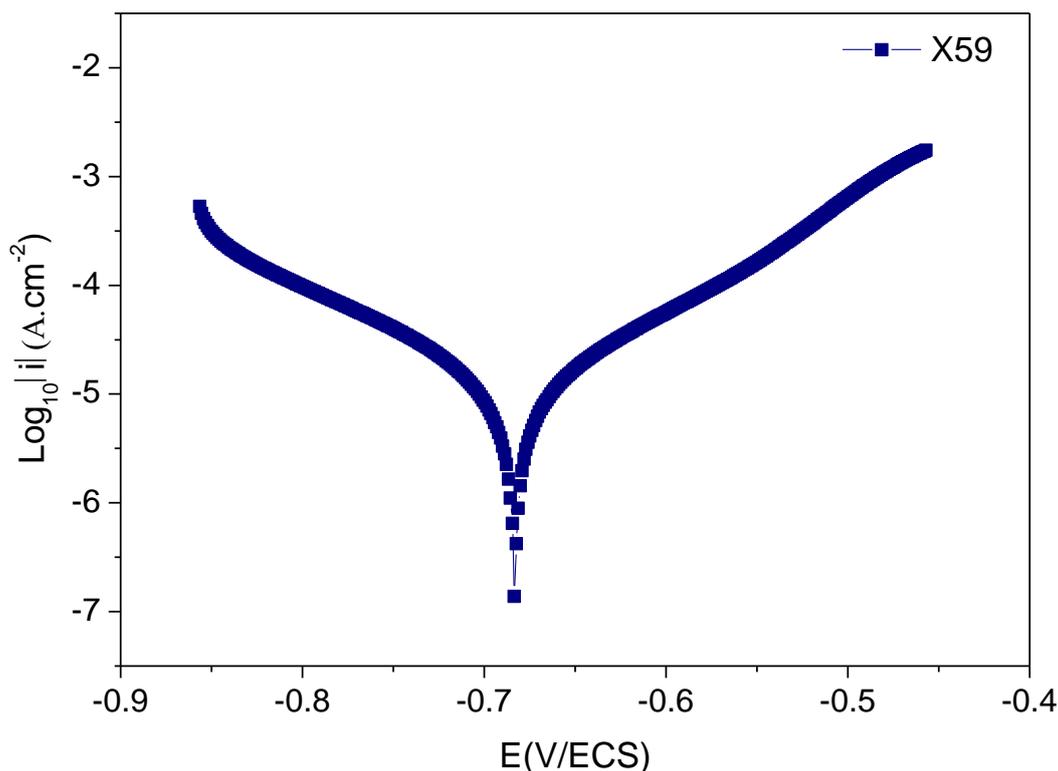


Figure 7. Courbe de Tafel de de l'acier X59 immergé dans solution à 5% massique de NaCl

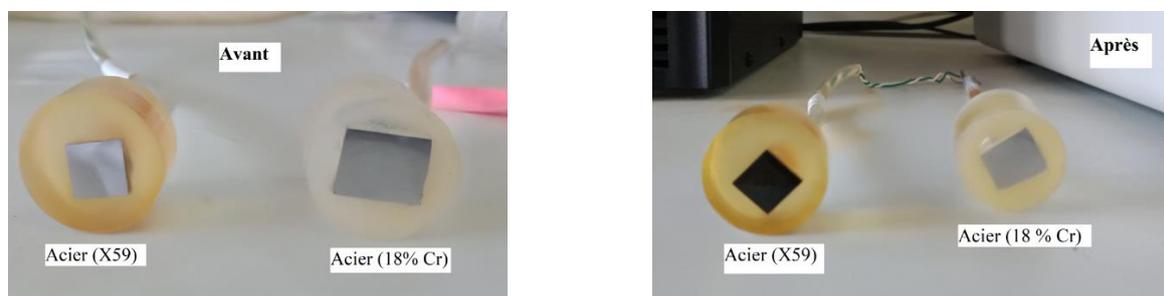
Les valeurs électrochimiques déduites par extrapolation des droites anodiques et cathodiques de Tafel sont regroupées dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des aciers dans une solution NaCl (3.5% massique).

Inhibiteur	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V/ECS)	V_{corr} (mm/ans)	R_p (Ω.cm ²)
18	$1.026 \cdot 10^{-6}$	-0.28765	0.011920	34842
X59	$1.0417 \cdot 10^{-5}$	-0.68318	0.121040	2399.6

Nous observons que l'acier inoxydable 18 % Chrome présente une résistance élevée qui est de 34842 Ω.cm² par rapport à l'acier au carbone X59 qui est à 2399.6 Ω.cm². La densité et la vitesse de corrosion obtenu par la méthode de Tafel montre qu'il y a une différence entre les deux aciers. Pour l'acier au carbone X59 est de $1.0417 \cdot 10^{-5}$ A/cm² ce qui donne une vitesse de corrosion plus élevée qui est 0.121040 mm/ans en la comparant avec la densité de courant

obtenu de l'acier inoxydable (18 % Cr) qui est à $1.026 \cdot 10^{-6} \text{A/cm}^2$ ce qui donne une vitesse de corrosion 0.011920 mm/ans . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode de Rp.



III.2. Etude de la résistance de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne

2.1. Suivi des potentiels en fonction du temps

Les figure 8 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps, pour l'acier inoxydable 18 % Cr immergé dans solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne.

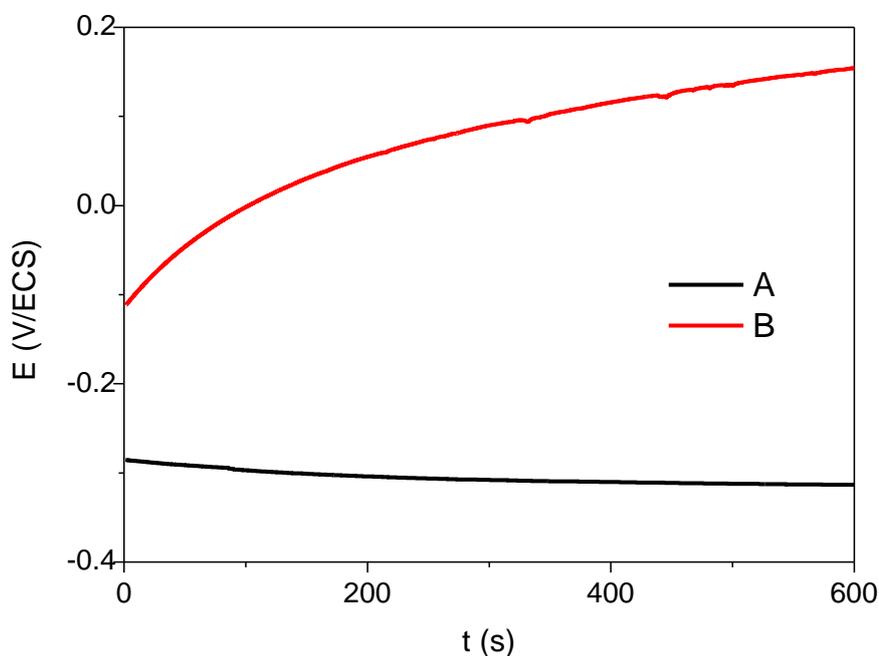


Figure 8. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne

La figure 8 montre le déplacement de potentiel vers des valeurs anodiques, lors de présence de l'acier inoxydable dans l'eau albienne et un déplacement vers les valeurs cathodiques lors de sa présence dans la solution de NaCl.

2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La figure 9 présente les diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist pour l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 5% massique de NaCl et (B) eau albienne. Le tableau 4 regroupe les valeurs électrochimiques obtenues à partir des diagrammes de Nyquist.

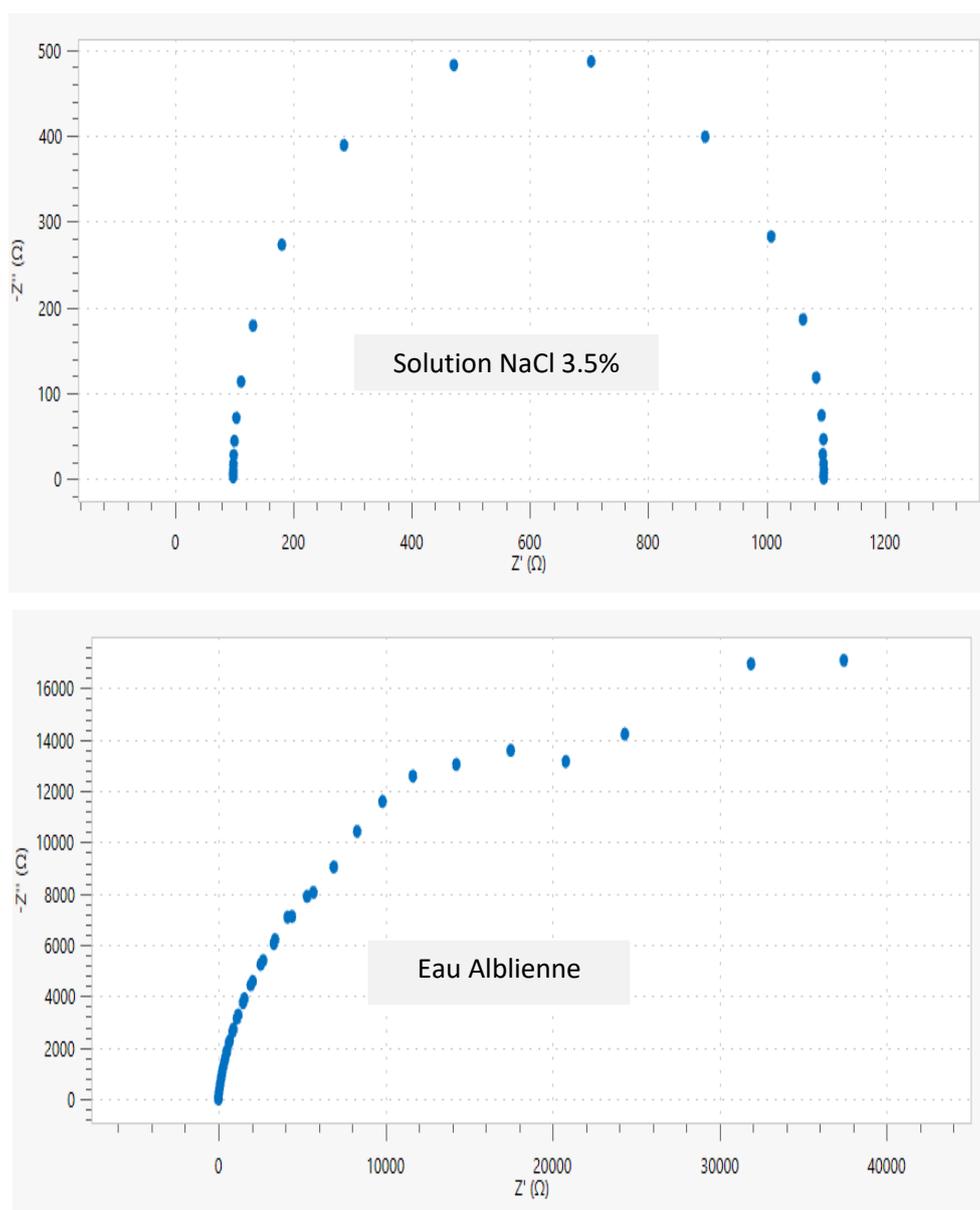


Figure 9. Diagrammes de Nyquist de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne

Les diagrammes de Nyquist obtenus sont constitués d'une boucle capacitive à haute fréquence principale sous forme de demi-cercle.

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 3.5% massique de NaCl et (B) eau Albienne

Milieu	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{TC} ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C (mF/cm^2)
Eau Albienne (B)	12.82	23967	23980	$0.19 \cdot 10^{-3}$
3.5 % NaCl (A)	99.189	990.74	1098.5	$1.010 \cdot 10^{-3}$

Nous observons que le diamètre de la boucle capacitive qui représente la résistance de transfert de charge R_{TC} est plus important pour l'acier inoxydable 18% Cr immergé dans la solution B ($23967\Omega.cm^2$) par rapport à solution A ($990.74 \Omega.cm^2$). Cette dernière augmente en parallèle avec la diminution de la capacité de la double couche [5]. Les valeurs de résistance de polarisation allant ($23980\Omega.cm^2$) pour l'acier inoxydable 18% chrome immergé dans la solution B est plus importante que la solution A ($1098.5 \Omega.cm^2$).

2.3. Test de la résistance de polarisation linéaire (R_p)

La figure 10 représente les courbes de polarisations linéaires obtenues par la méthode de R_p de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 5% massique de NaCl et (B) eau albienne. Le tracé de ces courbes de polarisation montre qu'il y'a une modification dans le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable (18 % Cr).

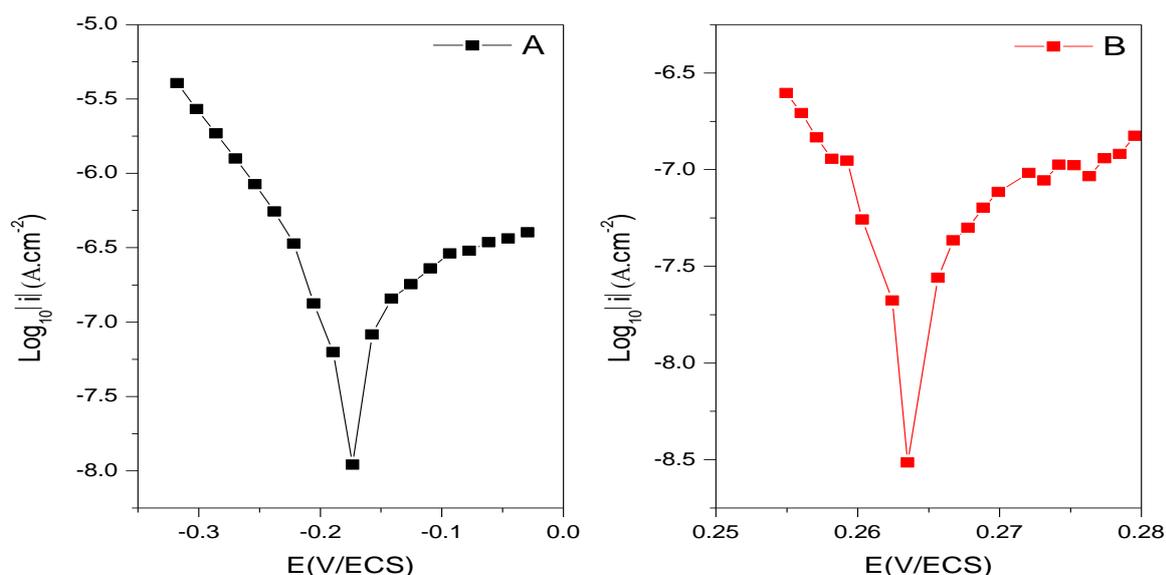


Figure 10. Courbe de polarisation de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 3.5% massique de NaCl et (B) eau Albienne

Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes (figures1) sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 3.5% massique de NaCl et (B) eau Albienne

Milieu	i_{corr}	E_{corr}	V_{corr}	R_p
Eau Albienne (B)	$3.413 \cdot 10^{-8}$	0.1636	$3.966 \cdot 10^{-3}$	81750
3.5 % NaCl (A)	$8.4899 \cdot 10^{-8}$	-0.26150	$9.86 \cdot 10^{-3}$	28690

Les résultats obtenus révèlent que la résistance de polarisation de l'acier inoxydable dans la solution B est de $81750 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ce qui donne une densité de courant plus faible qui est $3.413 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ en la comparant avec la densité de courant obtenu dans la solution A qui est à $8.4899 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ce qui donne une résistance de polarisation de $28690 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Nous observons que l'acier inoxydable 18 % Chrome immergé dans la solution B présente une vitesse de corrosion plus faible qui est de $3.966 \cdot 10^{-3} \text{ mm/ans}$ par rapport à la solution A qui est à $9.86 \cdot 10^{-3} \text{ mm/ans}$.

2.4. Mesure par la méthode de Tafel

La figure 11 présente les courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel) du l'acier inoxydable 18 % Cr et l'acier au carbone X59.

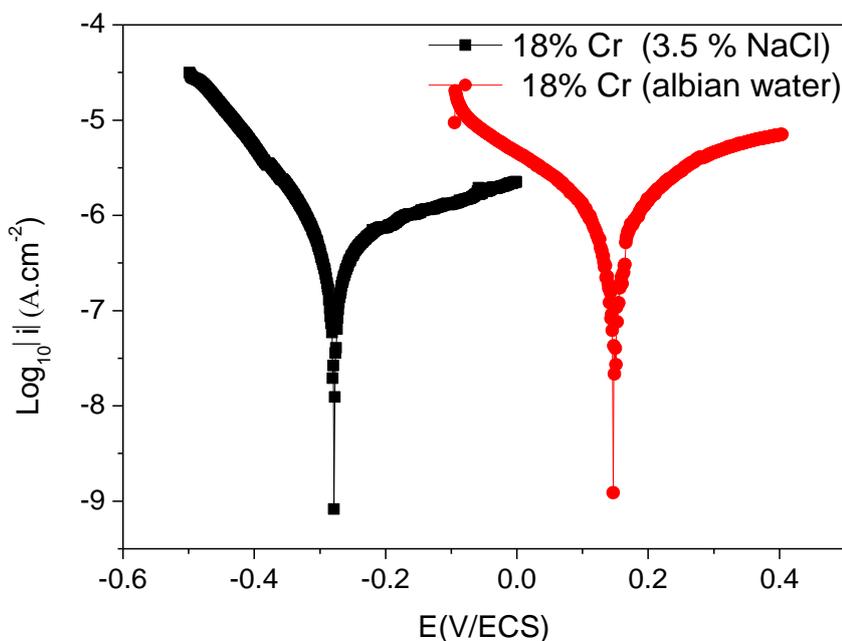


Figure 11 : Courbe de Tafel de de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau Albienne

La figure 12 représente les courbes de Tafel pour l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution à (A) 3.5% massique de NaCl et (B) eau albienne. Le tableau 6 regroupe les différents paramètres électrochimiques obtenu par extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique.

Tableau 6 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel de l'acier inoxydable (18 % Cr) immergé dans solution (A) à 3.5% massique de NaCl et (B) eau Albienne

Milieu	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V/ECS)	V_{corr} (mm/ans)	R_p (Ω)
Eau Albienne (B)	$6.948 \cdot 10^{-7}$	0.1466	$8.074 \cdot 10^{-3}$	51392
3.5 % NaCl (A)	$1.026 \cdot 10^{-6}$	-0.28765	$11.920 \cdot 10^{-3}$	34842

Le tracé des courbes de polarisation, montre qu'il y'a une modification dans le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable (18 % Cr) dans les deux milieux. Nous observons que l'acier inoxydable 18 % Chrome dans la solution B présente une résistance élevée qui est de 51392 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ par rapport à l'acier inoxydable dans la solution A qui est à 34842 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

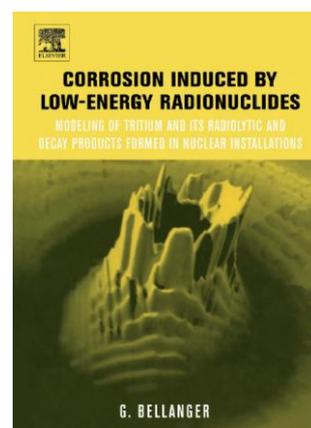
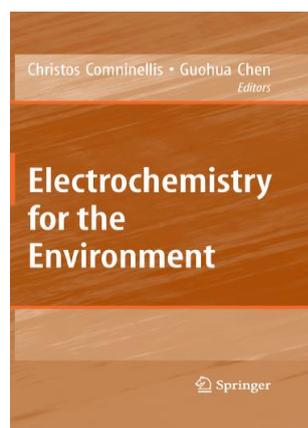
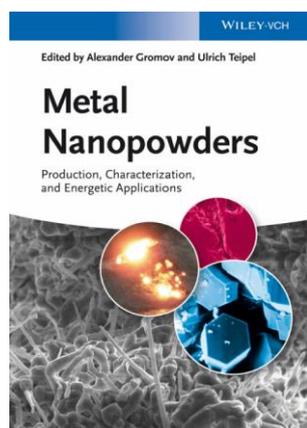
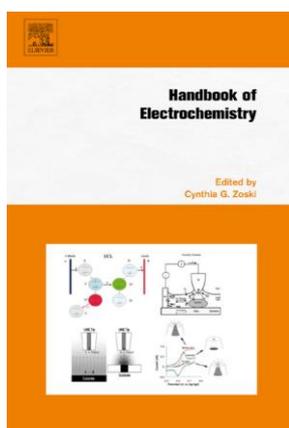
La densité et la vitesse de corrosion obtenu par la méthode de Tafel montre qu'il y a une différence entre les deux milieux[6]. Pour l'acier inoxydable dans la solution A est de $1.026 \cdot 10^{-6}$ A/cm² ce qui donne une vitesse de corrosion plus élevée qui est $11.920 \cdot 10^{-3}$ mm/ans en la comparant avec la densité de courant obtenu de l'acier inoxydable (18 % Cr) dans la solution B qui est à $6.948 \cdot 10^{-7}$ A/cm² ce qui donne une vitesse de corrosion de $8.074 \cdot 10^{-3}$ mm/ans. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode de R_p .

Références

- [1] M. H. Nazari, M. S. Shihab, E. A. Havens, and X. Shi, “Mechanism of corrosion protection in chloride solution by an apple-based green inhibitor : experimental and theoretical studies,” pp. 1–19, 2020.
- [2] A. S. Hamdy, E. El-Shenaw, and T. El-Bitar, “Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 171–180, 2006.
- [3] D. Bai, Z. Yang, M. Chen, H. Zhang, F. Liu, and G. Huang, “Study on corrosion mechanism of high-nitrogen steel laser-arc hybrid welded joints Study on corrosion mechanism of high-nitrogen steel laser-arc hybrid welded joints,” 2020.
- [4] M. Dinu, E. S. M. Mouele, A. C. Parau, A. Vladescu, L. F. Petrik, and M. Braic, “Enhancement of the corrosion resistance of 304 stainless steel by Cr-N and Cr(N,O) coatings,” *Coatings*, vol. 8, no. 4, pp. 1–20, 2018, doi: 10.3390/coatings8040132.
- [5] J. Shi, J. Ming, D. Wang, and M. Wu, “Improved corrosion resistance of a new 6% Cr steel in simulated concrete pore solution contaminated by chlorides,” *Corros. Sci.*, vol. 174, no. June, p. 108851, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108851.
- [6] A. V. Bansod, A. P. Patil, J. Verma, and S. Shukla, “Microstructure, mechanical and electrochemical evaluation of dissimilar low Ni SS and 304 SS using different filler materials,” *Mater. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0203.



Conclusion générale Et Perspectives



L'objectif fixé du présent travail est de faire dans une première partie, une étude comparative entre l'acier inoxydable 18% chrome et l'acier au carbone X59 immergé dans une solution de chlorure de sodium. Dans une seconde partie, une évaluation de la résistance de l'acier inoxydable 18% chrome dans une l'eau Albienne.

Les mesures ont été réalisées par des techniques électrochimiques (mesure de potentiel de corrosion à l'abondant, la résistance de polarisation linéaire, la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode des droites de Tafel).

Les tests électrochimiques obtenus montrent que le comportement électrochimique des aciers est anodique pour l'acier au carbone X59 dû la réduction de l'hydrogène, par contre déplacement de potentiel vers les valeurs cathodiques pour l'acier inoxydable et la résistance de polarisation (R_p) de ce dernier augmente suite à la diminution de la vitesse de corrosion et la densité de courant, ceci dû à la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier qui entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche.

Les tests électrochimiques réalisés pour étudier la résistance de l'acier inoxydable en utilisant d'autres milieux agressive qui est l'eau albienne. L'eau albienne est très riche en minerais par rapport au NaCl. Mais d'après les résultats obtenus, on trouve que l'acier inoxydable dans l'eau albienne présente une résistance de polarisation plus élevée et une vitesse de corrosion plus faible que lors de sa présence dans la solution NaCl, ces résultats sont dû à la présence d'une certaine quantité d'huile dans l'eau albienne. Cette dernière peut former un dépôt protecteur sur les parois de l'acier et qui le rend plus résistant.

A la fin, on peut dire que l'acier inoxydable 18% chrome est plus résistant à la corrosion même dans l'eau Albienne.

Résumé

L'objectif de ce travail est de faire une étude comparative entre deux aciers, l'un est un acier de carbone X59 et l'autre est acier inoxydable 18% Cr. Une évaluation de la résistance de ce dernier dans deux solutions agressives (solution contenant du NaCl et l'eau Albienne). L'étude de comportement à la corrosion a été réalisée par plusieurs techniques électrochimiques (courbes de polarisations, spectroscopie d'impédance électrochimique...etc). Les résultats montrent que l'acier inoxydable 18% Cr apporte une vitesse de corrosion faible et une résistance bien meilleure que celle de l'acier au carbone X59. Cette efficacité mis en évidence la formation d'un film protecteur à la surface du métal, l'augmentation de la résistance de transfert de charge parallèlement à la diminution de la capacité de double couche lorsque l'acier est immergé dans l'eau Albienne, ce qui traduit une amélioration du pouvoir protecteur de l'acier dans ce milieu.

Mots clés : corrosion, acier inoxydable, méthodes électrochimiques, film protecteur

Abstract

The objective of this work is to make a comparative study between two steels one is a carbon steel X59 and the other is a stainless steel 18% Cr, an evaluation of the resistance of the latter in two aggressive solutions (solution containing NaCl and albian water). The study of corrosion behaviour was carried out by several electrochemical techniques (polarisation curves, electrochemical impedance spectroscopy...etc). The results show that 18% Cr stainless steel provides a low corrosion rate and a much better resistance than carbon steel X59. This efficiency highlighted the formation of a protective film on the surface of the metal, the increase of the load transfer resistance parallel to the decrease of the double layer capacity when the steel is immersed in albian water, which reflects an improvement of the protective power of the steel in this medium.

Key words: corrosion, stainless Steel, electrochemical methods, protective film

ملخص

الهدف من هذا العمل هو المقارنة بين فولاذ الكربون X59 وفولاذ الكروم 18% وتقييم مقاومة هذا الاخير في محلولين عدوانيين (محلول يحتوي على كلور الصوديوم وماء الالبيان).

دراسة سلوك التآكل تم إجرائها بواسطة عدة تقنيات كهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب، الإعاقه الكهروكيميائية، التحليل الطيفي، الخ). اظهرت النتائج ان الفولاذ كروم 18% المقاوم للصدأ يبدي سرعة تآكل ضعيفة ومقاومة أفضل من فولاذ الكربون، هذه الكفاءة تظهر من خلال تكوين طبقة واقية على سطح المعدن، والزيادة في مقاومة نقل الشحن بالتوازي مع انخفاض سعة الطبقة المزدوجة عند غمر الفولاذ في مياه الالبيان، هذا الأمر يعكس تحسناً في القدرة الوقائية للفولاذ في هذه البيئة.

الكلمات الأساسية: التآكل، الفولاذ المقاوم للصدأ، الطرق الكهروكيميائية، الغشاء الواقي