

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 inorganique

Présenté par :

GRINE Maroua

AISSA BOKHTACHEMahdjoub

Thème

**Etude comparative entre le comportement électrochimique
l'acier inoxydable à 21 % Chrome et l'acier au carbone
(X70) utilisés dans l'industrie pétrolière**

Soutenu le 05 /11/2020 devant le jury :

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
M^r HAMIDOUCHE Fahim	M.C.B	UMBB	Co-Promoteur
M^{me}SOUAG Rafika	M.C.A.	UMBB	Promotrice

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au
laboratoire « corrosion et environnement»

Nous tenons à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour la
volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces
longues années.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice
M^{me} Dr. SOUAG Rafika pour la confiance qu'elle nous a accordée.

Aussi nous voulons remercier très chaleureusement Mr Dr.
HAMIDOUCHE Fahim et Madame AITOUAKLI Aldjia pour son
implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité et son aide. Il a
dirigé activement ce travail et a su nous guider et nous communiquer une
partie de son savoir, de sa passion et ses encouragements durant ce
travail.

Nos remerciements vont également à Dr N. GHEMMIT pour l'honneur
qu'il nous fait en président ce jury.

Nous sommes très honorées de la participation de Dr N. BOUBIEB à
notre jury de soutenance, on le remercie vivement d'avoir accepté
d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier toutes les enseignants et les personnes qui nous
ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire ainsi à tous ceux qui nous ont
aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.

En hommage à la mémoire de mon cher grand-père «Lallami»

Au nom de l'amour de l'obéissance et de respect je dédie ce travail à mes très

Chères parents **Mr GRINE Mohammed** et **Mme GRINE Dalila**

Vous avez toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes frères Abderrahime, Islem et Adem.

A ma chère grand-mère «mima El Djoher ».

A toute ma famille

Tous mes collègues et amis particulièrement: Hiba-Houda-Nahla et Rofaida

Je dédié ce modeste travail

A mes très chers parents

A mes chers frères

Toute ma famille

Tous mes amis et mes collègues

Mes enseignants qui sont la source de mon savoir.

ISO8044 : Organisation Internationale de Normalisation, définit les termes relatifs à la corrosion qui sont largement employés dans les sciences et techniques modernes.

NACE : National Association of Corrosion Engineers

NFE 10020 : Norme européenne définit le terme «acier».

NFEN ISO 4957 : La présente Norme internationale spécifie les nuances des aciers à outils corroyés

NFEN10088 : La présente norme européenne liste la composition chimique des aciers inoxydables qui sont subdivisés selon leurs principales propriétés en aciers résistant à la corrosion, en aciers réfractaires et en aciers résistant au fluage et spécifiés dans les normes européennes.

CIG: Corrosion intergranulaire .

DSS : duplex stainless steel.

C : corrosion .

CSC : Corosion sous contrainte

WE : électrode de travail .

RE :électrode de référence.

CE :cintre électrode.

ENH : électrode normale à hydrogène.

ESH : électrode standard à hydrogène.

ECS :électrode au calomel saturée.

U.V : rayon ultra violet.

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique .

CEE :circuit électrique équivalent .

Rp : Résistance de polarisation.

I : densité de courant.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

I_{corr} : densité de courant de corrosion .

ω : pulsation ϕ :Déphasage du courant alternatif.

CHAPITRE I

Figure I.1:	Schéma récapitulatif de la corrosion	2
Figure I.2:	Corrosion chimique de cuivre et d'acier noir dans une installation ..	4
Figure I.3:	corrosion uniforme.....	4
Figure I.4:	Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze..	5
Figure I.5:	Corrosion caverneuse d'acier allié (a) aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse (b)	5
Figure I.6:	corrosion par pique d'un acier inoxydable.....	5
Figure I.7:	corrosion inter-granulaire d'un inox par HCl.....	6
Figure I.8:	Fissures de CSC.....	6
Figure I.9:	Corrosion-érosion d'une zone turbulente.....	7
Figure I.10:	La structure d'un acier inoxydable DUPLEX.....	13
Figure I.11:	Protection contre la corrosion.....	18

CHAPITRE II

Figure II.1:	La cellule électrochimique.....	23
Figure II.2:	Electrode normale à hydrogène.....	24
Figure II.3:	Schéma de principe d'électrode au calomel.....	24
Figure II.4:	Dispositif de mesure électrochimique.....	25
Figure II.5:	Système de traitement des données.....	26
Figure II.6:	Evaluation du potentiel en fonction du temps d'immersion.....	27
Figure II.7:	Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation.....	28
Figure II.8:	Courbe $\log i=F(E)$ et droites de TAFEL.....	29

CHAPITRE III

FigureIII.1:	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable (21 % Cr) et l'acier X70 immergé dans la solution de NaCl à 3,5%.....	34
---------------------	--	-----------

FigureIII.2:	Courbe de polarisation de l'acier X70 immergé dans solution de NaCl 3,5%.....	35
FigureIII.3:	Courbe de polarisation de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution à 3,5% massique de NaCl.....	35
FigureIII.4:	Courbe de Tafel de l'acier X70 immergé dans solution de NaCl à 3,5%.....	37
FigureIII.5:	Courbe de Tafel de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution de NaCl à 3,5%.....	37
FigureIII.6:	photographie des électrodes de travail après l'immersion dans NaCl à 3,5%.....	38
FigureIII.7:	Diagramme de Nyquist de l'acier (X70) immergé dans solution de NaCl à 3,5%.....	39
FigureIII.8:	Diagramme de Nyquist de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution de NaCl à 3,5%.....	39
FigureIII.9:	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution A (solution NaCl à 3,5%) et dans la solution B (eau albienne).....	41
FigureIII.10:	Courbe de polarisation de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution (A) de NaCl à 3,5% et (B) d'eau albienne.....	42
FigureIII.11:	Courbe de Tafel de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution (A) de NaCl à 3,5% et (B) d'eau albienne.....	43
FigureIII.12:	Diagrammes de Nyquist de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution de NaCl à 3,5% (A) et dans l'eau albienne (B).....	44

CHAPITRE I

Tableau I.1:	Les différentes classes d'aciers.....	8
Tableau I.2:	Les limites des teneurs en éléments d'alliage.....	8

CHAPITRE III

Tableau III.1:	Composition chimique de l'acier X70.....	33
Tableau III.2:	Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp des aciers dans une solution de NaCl à 3.5%.....	38
Tableau III.3:	Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel de deux aciers dans la solution NaCl à 3.5%.....	39
Tableau III.4:	Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution des aciers dans une solution de Na Cl à 3.5%.....	40
Tableau III.5:	Composition chimique d'eau albienne.....	41
Tableau III.6:	Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp d'acier inoxydable à 21%Cr dans l'eau albienne.....	42
Tableau III.7:	Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel d'acier inoxydable à 21% Cr dans l'eau albienne.....	43
Tableau III.8:	Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution d'acier inoxydable à 21% Cr dans l'eau albienne	44

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Corrosion dans l'industrie pétrolière	
I.1	Généralités sur la corrosion..... 2
I.2	Définition..... 2
I.3	Importance de l'étude de la corrosion..... 3
I.3.1	Économique..... 3
I.3.2	Sécurité..... 3
I.3.3	Écologique..... 3
I.4	Types de corrosion..... 3
I.4.1	Corrosion chimique..... 3
I.4.2	Corrosion biochimique..... 4
I.4.3	Corrosion électrochimique..... 4
I.5	Les formes de Corrosion..... 4
I.5.1	Corrosion uniforme..... 4
I.5.2	Corrosion Galvanique..... 5
I.5.3	Corrosion Caverneuse..... 5
I.5.4	Corrosion Par Piqures..... 6
I.5.5	Corrosion Inter Granulaire..... 6
I.5.6	Corrosion Sous-Contrainte..... 6
I.5.7	Corrosion-érosion..... 7
I.6	Les facteurs de la corrosion..... 7
I.6.1	La corrosion par les eaux..... 7
I.6.2	La corrosion atmosphérique..... 7
I.6.3	La corrosion par les sols..... 7
I.7	Les aciers..... 7
I.7.1	Définition d'un acier..... 7

I.7.2	Les différentes classes d'aciers.....	7
I.8	Les aciers inoxydables.....	11
I.8.1	Les différentes familles d'aciers inoxydables.....	12
I.8.1.1	Les aciers austénitiques.....	12
I.8.1.2	Les aciers martensitiques.....	12
I.8.1.3	Les aciers ferritiques.....	12
I.8.1.4	Les aciers austéno-ferritiques.....	12
I.8.2	Corrosion des aciers inoxydables “duplex” dans les industries pétrolières.....	14
I.8.2.1	Corrosion par CO ₂	15
I.8.2.2	Corrosion par les composés sulfurés « <i>Sour corrosion</i> ».....	16
I.9	Lutte contre la corrosion des puits de gaz.....	17
I.9.1	Applications de revêtements épais.....	18
I.9.2	Protection par inhibiteurs.....	19
I.9.3	La protection cathodique.....	19

CHAPITRE II : Matériels et méthodes expérimentales

II. 1	Objectifs et les principaux critères de l'analyse électrochimique.....	22
II.2	Le montage potentiocinétique.....	22
II.2.1	La cellule électrochimique (Montage à trois électrodes).....	22
II.2.1.1	L'électrode de travail.....	23
II.2.1.2	L'électrode de référence.....	23
II.2.1.3	L'électrode auxiliaire (contre-électrode).....	25
II.2.2	Potentiostat.....	25
II.2.2.1	Système d'acquisition et traitement des données.....	26
II.2.2.2	Caractérisation du milieu d'étude.....	26
II.2.2.3	Nature des espèces en solution.....	26

II.2.3	Méthodes électrochimiques.....	27
II.2.3.1	Mesure de potentiel de corrosion.....	27
II.2.3.2	Courbes de polarisation.....	28
II.2.3.3	Mesure de la résistance polarisation.....	28
II.2.3.4	Méthode de tafel.....	29
II.2.3.5	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	30

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1	Etude de la Résistance de l'acier X70 et l'acier inoxydable à 21%Cr immergés dans 3,5 % NaCl.....	33
III.1.1	Suivi de potentiel à circuit ouvert de l'acier inoxydable (21% Cr) et l'acier X70 immergés dans 3,5% Na Cl.....	33
III.1.2	Test de la résistance de polarisation linéaire (Rp).....	34
III.1.3	Test de tafel.....	36
III.1.4	Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	38
III.2	Etude de comportement électrochimique de l'acier inoxydable à 21% Cr dans l'eau albienne.....	40
III.2.1	Composition chimique de l'eau albienne.....	40
III.2.2	suivi de potentiel en fonction du temps (OCP) de l'acier inoxydable (21%Cr) dans eau albienne.....	41
III.2.2	Test de la résistance de polarisation linéaire (Rp).....	42
III.2.3	Test de tafel dans l'eau albienne	43
III.2.4	Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	44
	Conclusion générale et Perspectives.....	46
	Liste des références.....	47



Introduction générale



La corrosion résulte d'une action chimique et/ou physique d'un métal ou alliage avec son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie pétrolière : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. Les métaux sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux.

La corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion. Ce phénomène nécessite l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne comme les aciers inoxydables [1].

Le DUPLEX est l'un des familles des aciers inoxydables composé de l'austénite et la ferrite qui est utilisé dans la fabrication des installations pétrolières, il est introduit sur le marché durant les années 1930. Depuis ce temps il y a eu un développement très accentué de la production et une diffusion rapide de leur utilisation surtout au cours des deux dernières décennies. Cet acier se distingue des autres familles par ses propriétés avantageuses telles qu'une meilleure résistance que les aciers inoxydables austénitiques, une ténacité plus élevée que les aciers ferritiques, une bonne aptitude au soudage et une résistance très élevée aux problèmes de corrosion.

Dans ce manuscrit, une étude comparative est réalisé entre la résistance de l'acier au carbone X70 et l'acier inoxydable avec 21% de chrome dans des deux différents milieux à savoir : une solution aqueuse à 3.5% massique NaCl et une eau albienne. Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées : Potentiel a circuit ouvert, test de polarisation entre -0.015 à +0.015 V par rapport à l'OCP, la méthode Tafel entre -0.25 à +0.25 V a rapport à l'OCP et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)). Ce mémoire est structuré comme suit :

- ✓ Une introduction générale ;
- ✓ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les notions de base de la corrosion, les aciers et les moyens de protection des métaux contre la corrosion ;
- ✓ Le second chapitre traite les méthodes d'analyses électrochimiques ainsi que les dispositifs expérimentaux nécessaires pour les caractérisations des paramètres de corrosions.
- ✓ Le troisième chapitre englobe tous les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations ;
- ✓ Le mémoire se termine par une conclusion générale et recommandations.



CHAPITRE I

Corrosion dans l'industrie pétrolière



I.1 Généralités sur la corrosion

I.2 Définition

La corrosion peut être exprimée comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve, elle correspond aux divers phénomènes d'attaque des matériaux métalliques, métaux et alliages par des agents chimiques, le plus souvent de nature atmosphérique, tel que pluie acide ou humidité qui provoquent leurs destructions progressives par passage à un état oxydé, thermodynamiquement plus stable, qui est celui que l'on rencontre dans les minerais à l'état naturel. La corrosion est une perte de matière, c'est le retour des matériaux à l'état originel [2].

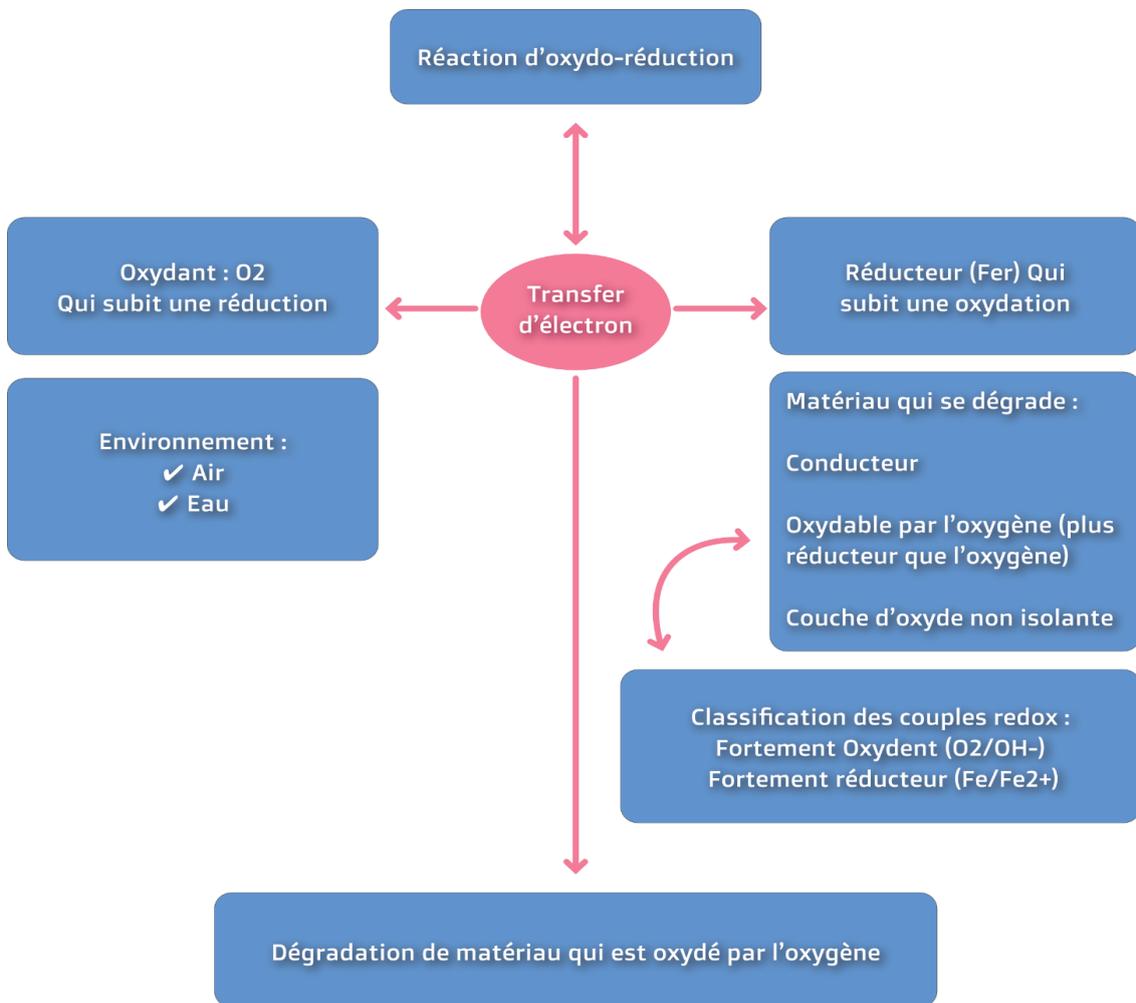


Figure I.1 : schéma récapitulatif de la corrosion

Il s'agit d'une réaction d'oxydation au cours de laquelle un métal capte ou cède des électrons sous les formes suivantes :

Réaction d'oxydation (anodique), pole négative



Réaction de réduction (cathodique), pole positive



La corrosion est une réaction irréversible d'un matériau avec un agent corrosif, c'est son environnement qui implique une consommation d'un métal et une production d'une forme réduite de l'agent corrosif [3] .

I.3 Importance de la corrosion

Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de corrosion par l'air, l'eau ou l'oxygène, par l'atmosphère ou les sols, par acide, les bases ou les sels, par les bactéries ou les moisissures. Les dégâts causés par la corrosion, semble donc inévitable et sont extrêmes élevés, sont divisés en trois : économique, sécurité et écologique.

I.3.1 Économique

138 milliards aux Etats Unis d'Amérique ! Ce chiffre (publié par la N.A.C.E) inclut seulement les secteurs réellement concernés par l'étude ; soit : Par extrapolation à l'ensemble de l'industrie Américaine, la N.A.C.E estime que le cout total de la corrosion atteint le chiffre de 276 milliards de dollars, soit 3,14% de la production nationale Américaine. Ces pertes peuvent être directes (cout des équipements à remplacer , cout de l'entretien ou du contrôle, surtout dû à l'emploi des matériaux plus noble) ou indirectes (arrêt de production, perte d'énergie, surépaisseur important [4].

I.3.2 Sécurité

Risques liés aux incidents causés par des appareils sous pression, réservoir métallique, produit radio actif, conduite de gaz, rotor de turbines ...etc [4].

I.3.3 Écologique

Pollution de l'environnement, gaspillage de l'eau et de l'énergie nécessaire à la transformation des matières première en structure métalliques [4] .

I.4 Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion :

I.4.1 Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique [5].



Figure I.2 : corrosion chimique de cuivre et d'acier noir dans une installation

I.4.2 Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [5].

I.4.3 Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. Ce type constitue 96% de cas de corrosion [5].

I.5 Les formes de Corrosion

I.5.1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est caractérisée par un taux de corrosion relativement uniforme sur l'ensemble d'une surface exposée. Ce type de corrosion est habituellement prévu pour les pièces faisant partie d'élément structural qui peuvent être sacrifiés au fil du temps, mais elle affecte tous les métaux communs [6].



Figure I.3 : corrosion uniforme

I.5.2 Corrosion Galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal

ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal [6].

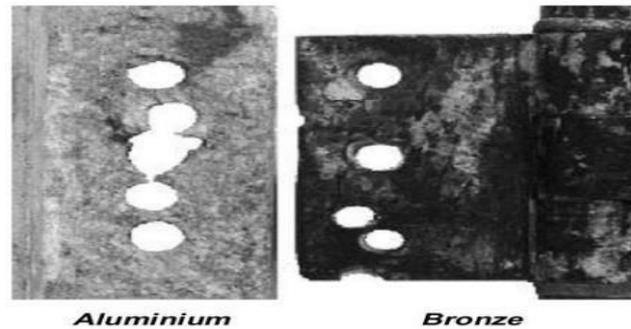


Figure I. 4 : corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze

I.5.3 Corrosion Caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [6].

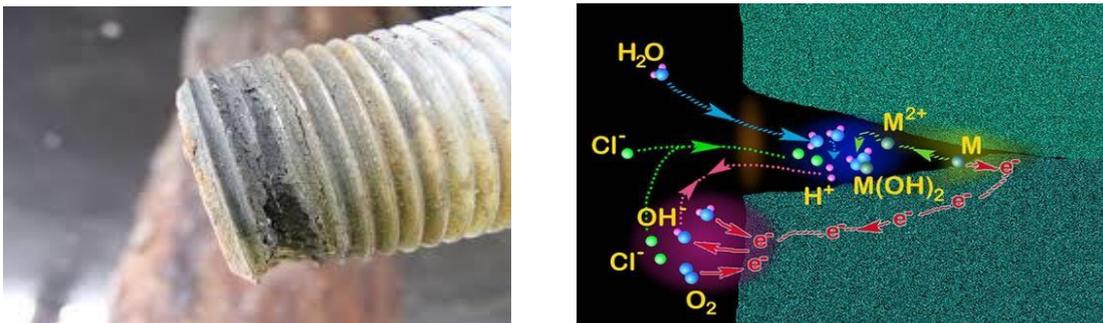


Figure I.5 : corrosion caverneuse d'acier allié (a) aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse (b)

I.5.4 Corrosion Par Piqures

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [6].



Figure I.6 : corrosion par piqure d'un acier inoxydable

I.5.5 Corrosion Inter Granulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la Structure mécaniquement fragile [6].

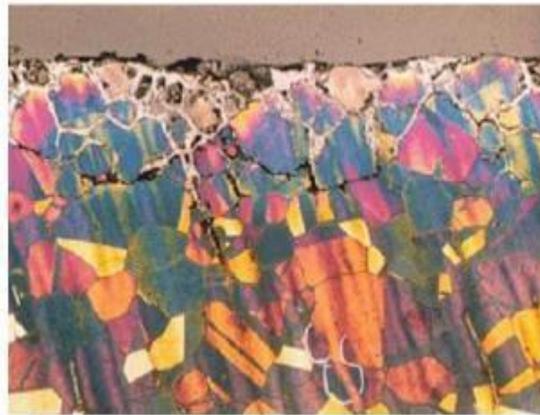


Figure I.7 : corrosion inter-granulaire d'un inox par HCl

I.5.6 Corrosion Sous-Contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [6].



Figure I.8 : Fissures de CSC

I.5.7 Corrosion-érosion

La corrosion-érosion se produit lorsque le débit de l'eau se combine à la corrosion pour augmenter considérablement la vitesse d'enlèvement du métal par rapport à la vitesse d'enlèvement à des débits plus faibles. L'effet du débit est dû à l'enlèvement des ions métalliques et des couches protectrices à mesure qu'ils se forment, ce qui accroît la force d'entraînement de corrosion chimique et peut empêcher la formation d'une couche protectrice. Les particules fines et d'autres particules issues des produits de corrosion comme le sable et le limon dans le fluide de refroidissement peuvent également accroître la vitesse de corrosion [6].



Figure I.9 : corrosion-érosion d'une zone turbulente

I.6 Les facteurs de la corrosion

I.6.1 La corrosion par les eaux

La détermination de la nature de l'eau en contact avec les métaux peut être très utile car : Les eaux agressives, son peu minéralisées ; elles sont donc plus corrosives que les eaux incrustantes, elles ne favorisent pas la formation d'un dépôt protecteur.

I.6.2 La corrosion atmosphérique

L'atmosphère devient corrosive dès que le taux d'humidité de l'air est supérieur à 30%. La corrosion dépend également beaucoup de l'agressivité locale atmosphère rurale, industrielle ou marine.

I.6.3 La corrosion par les sols

Les sols sont loin d'être des milieux homogènes, ils présentent en effet d'un site à l'autre des caractéristiques très variées [7] .

I.7 Les aciers

I.7.1 Définition d'un acier

C'est un alliage composé de Fer-Carbone. Un alliage est une composition d'un métal avec un ou plusieurs éléments chimiques [8].

I.7.2 Les différentes classes d'aciers

Les familles d'aciers sont classées en deux critères [9] :

✓ **La composition chimique :**

Nature et teneur des éléments d'alliage, aciers non alliés ($\leq 1\%$ d'éléments d'alliage), aciers peut alliés (teneur de chaque élément d'alliage $\leq 5\%$), aciers très alliés.

✓ **Propriétés d'usage ou qualité :**

Aciers de qualité, aciers spéciaux, (aciers d'usage général, aciers de construction mécanique, aciers pour appareils à pression, aciers à outils, aciers inoxydables).

C'est ainsi que la norme NF EN 10020 distingue selon des classes de qualité définies dans le Tableau 1.

Tableau I.1: Les différentes classes d'aciers

Aciers	Non alliés	Alliés
De qualité	Aciers de qualité non alliés	Aciers de qualité alliés
Spéciaux	Aciers spéciaux non alliés	Aciers spéciaux alliés
Inoxydable		Aciers inoxydables

I.7.2.1 Aciers non alliés et aciers alliés

Pour définir ces 02 classes d'aciers, il faut prendre en compte :

- ✓ Pour un élément d'alliage autre que Mn, la teneur minimale imposée pour l'analyse de coulée ou 70 % de la teneur maximale imposée si seule cette dernière est fixée ;
- ✓ Pour le manganèse, la teneur minimale imposée pour l'analyse de coulée ou la teneur maximale imposée si seule cette dernière est fixée (la limite prévue au tableau suivant est alors portée à 1,80 %).

Les limites des teneurs en éléments d'alliage qui séparent le domaine des aciers non alliés du domaine des aciers alliés sont indiquées dans le Tableau 2 : Un acier est considéré comme allié dès qu'une de ces limites est atteinte.

Tableau I.2: Les limites des teneurs en éléments d'alliage

Élément spécifié	Limite %
Al	0,30
B	0,008
Cr	0,30
Cu	0,40
Mn	1,65(2)
Mo(1)	0,08
Nb(2)	0,08
Ni(1)	0,30
Si	0,60
Ti(2)	0,05
V(2)	0,10
W	0,30
Zr	0,05
Autres éléments(C S P N...)	0,05

a) Aciers de qualité

Les aciers de qualité sont des aciers pour lesquels il existe, par exemple, des exigences de propriétés spécifiées de ténacité, de grosseur de grain et/ou de formabilité[9].

a)-1-Aciers de qualité non alliés : Tous les aciers non alliés qui ne sont pas des aciers spéciaux.

a)-1-1-Aciers au carbone pour appareils à pression : Aciers de qualité non alliés (Fe/C ou Fe/C/Mn) auxquels il est demandé de retrouver leur structure d'emploi par normalisation (et éventuellement revenu) après mise en forme à chaud (à l'état austénitique). Ces aciers doivent satisfaire à des exigences particulières relatives à leur résistance à la rupture fragile et, lorsqu'ils sont employés à température supérieure à l'ambiante, à leur limite d'élasticité à chaud et à leur tenue au fluage.

a)-1-2-Aciers pour emboutissage et pliage à froid : Aciers de qualité livrés en produits plats auxquels il est demandé de présenter des propriétés particulières de ductilité, d'emboutissage et d'état de surface. En général, les teneurs en éléments interstitiels de ces aciers sont réduites le plus possible (sauf parfois en phosphore ajouté pour augmenter la limite d'élasticité). Parmi ces aciers, on peut classer les aciers pour emballages, aciers de qualité auxquels, outre l'aptitude à l'emboutissage, on demande une propreté particulière et, dans certain cas, une protection spécifique contre la corrosion (fer blanc et fer chromé notamment).

a)-2-Aciers de qualité alliés : Aciers qui contiennent des éléments d'alliage mais ne sont pas, en général, destinés à un traitement thermique. Font partie de cette catégorie :

- ✓ Des aciers à grains fins soudables de construction métallique ;
- ✓ Des aciers pour tôles magnétiques ;
- ✓ Des aciers pour rails, palplanches ou cadres de mine ;
- ✓ Des aciers en produits plats destinés à un formage à froid sévère et contenant des éléments d'affinement du grain tels que B, Nb, Ti, V et/ou Zr ;
- ✓ Des aciers ne contenant comme élément d'alliage que Cu ;
- ✓ Des aciers dits « dual phase » (aciers biphasés ferritiques avec 10 à 35 % de martensite).

b) Les aciers spéciaux

Les aciers spéciaux présentent, par rapport aux aciers de qualité une plus grande pureté, notamment vis-à-vis des inclusions non métalliques. Ils sont généralement destinés à un traitement thermique et se caractérisent par une réponse régulière à ce traitement [9].

b)-1-Aciers spéciaux non alliés : Font partie de cette catégorie :

- ✓ Des aciers avec garantie de résilience à l'état trempé et revenu ;
- ✓ Les aciers avec garantie de réponse aux traitements thermiques ;
- ✓ Des aciers à teneur faible en inclusions ;
- ✓ Des aciers à teneur en S et P ne dépassant pas 0,020 % à l'analyse sur coulée et 0,025 % à l'analyse sur produit ;
- ✓ Des aciers dont la résilience KV en long à -50 °C est supérieure à 27 J sur éprouvettes prélevées en long et 16 J sur éprouvettes prélevées en travers ;
- ✓ Des aciers pour réacteurs nucléaires avec $\text{Cu} \leq 0,10\%$, $\text{Co} \leq 0,05\%$ et $\text{V} \leq 0,05\%$;
- ✓ Des aciers ferrito-perlitiques micro-alliés au V et/ou Nb dont la teneur en carbone n'est pas supérieure à 0,25 %;
- ✓ Des aciers pour armature de précontrainte du béton ;

b)-2-Aciers spéciaux alliés : Tous les aciers alliés qui ne sont ni des aciers de qualité ni des aciers inoxydables. Font partie de cette catégorie :

- ✓ Les aciers de construction mécanique ;
- ✓ Certains aciers soudables à grains fins pour appareils à pression ;
- ✓ Certains aciers résistant au fluage ;
- ✓ Les aciers pour roulement ;
- ✓ Les aciers à outils et les aciers à coupe rapide ;
- ✓ Des aciers à propriétés physiques spéciales.

c) Aciers à outils

c)-1-Généralités sur les aciers à outils : Ces aciers sont utilisés dans la fabrication d'outils destinés, soit à la mise en forme d'autre matériaux avec ou sans enlèvement de matière, soit à la préhension ou au mesurage d'objets. La diversité des problèmes posés dans ces domaines conduit à l'existence d'un très grand nombre de nuances d'aciers à outils [9].

c)-2-Propriétés générales d'emplois :

- ✓ Dureté la plus élevée possible, permettant une grande résistance aux déformations lors du travail par enfoncement, pénétration ou cisailage.
- ✓ Ténacité élevée permettant de supporter des contraintes élevées sans rupture brutale, caractéristique souvent complétée par une bonne résistance aux chocs répétés [9].

c)-3-Propriétés de mise en œuvre :

- ✓ Bonne trempabilité afin d'obtenir des duretés homogènes et élevées sur de grandes épaisseurs sans déformation excessives.
- ✓ Résistances convenables à la surchauffe, au grossissement de grain, à la décarburation.
- ✓ Résistance à l'adoucissement au revenu.
- ✓ Bonne usinabilité et bonne aptitude à la rectification [9].

c)-4-Classification des aciers à outils

Il est intéressant de classer ces aciers selon la température atteinte par la partie active en cours de service, c'est-à-dire d'utilisé comme critère la résistance à l'adoucissement en fonction de la température (ou la dureté à chaud).

La norme NFEN ISO 4957 range les aciers en quatre classes ;

- ✓ Aciers non alliés pour travail à froid ;
- ✓ Aciers alliés pour travail à froid ;
- ✓ Aciers alliés pour travail à chaud ;
- ✓ Les aciers rapides : Les éléments d'alliage de base sont W, Mo, V, Cr [9] .

I.8 Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines tel que: l'industrie pétrolière, stations de traitement des eaux, chimie, transport ... Comme les autres aciers, ce sont des alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute du chrome (l'élément « magique » qui transforme l'acier en inox) et d'autres éléments, notamment le nickel, mais aussi parfois le molybdène et l'azote, Cu, Ti, Nb afin d'améliorer la résistance à la corrosion et d'autres propriétés aussi mais peu de carbone pour éviter la précipitation des carbures de chrome [10].

Selon la norme NF EN 10020, un acier inoxydable doit contenir au moins 10.5 % de chrome. Cependant, la norme NF EN 10088 est plus précise et ajoute que pour être inoxydable un acier doit contenir au maximum 1.2 % de carbone et au moins 10.5 % de chrome [11].

Les aciers inoxydables se passivent eux- mêmes naturellement lorsqu'une surface propre est exposée à un environnement qui peut fournir assez d'oxygène pour former la couche d'oxyde riche en chrome. Cela se produit automatiquement et instantanément, à condition qu'il y ait assez d'oxygène à la surface de l'acier. Toutefois, la couche passive s'épaissit quelque temps après sa formation initiale. Des conditions naturelles comme le contact avec de l'air ou de l'eau aérée créent et maintiennent la résistance à la corrosion de la surface passive

résistante. De cette façon, les aciers inoxydables peuvent conserver leur résistance à la corrosion, même en cas de dommage mécanique (par exemple : rayures ou usinage) [12].

I.8.1 Les différentes familles d'aciers inoxydables

On distingue quatre grandes familles d'aciers inoxydables à partir de leurs propriétés mécaniques, de leur structure et de leur composition chimique :

I.8.1.1 Les aciers austénitiques

Ils constituent le groupe le plus important parmi les aciers inoxydables, de par leur relative facilité de fabrication et de mise en œuvre, ainsi que leur grande résistance face à la corrosion. Ce sont des alliages Fe-Ni-Cr possédant une structure cubique face centrée. Leurs domaines d'application sont très variés : ainsi on les retrouve dans l'architecture, les transports automobiles (pour des pièces soumises à des conditions de corrosion sévère) , l'électroménager, l'industrie alimentaire, l'industrie nucléaire ... [13].

I.8.1.2 Les aciers martensitiques

Ces aciers contiennent entre 12 et 18% de chrome et leur teneur en carbone peut aller jusqu'à 1%. Ils possèdent une structure quadratique centrée et sont des alliages magnétiques [13].

Applications: scalpels, couteaux, crochets et Production et application de l'acier inoxydable pinces pour les applications chirurgicales, systèmes de transmission et pièces de haute performance dans l'industrie aéronautique [14].

I.8.1.3 Les aciers ferritiques

Ils apparaissent comme étant les plus simples de tous les aciers inoxydables, ainsi que les plus économiques. Ils contiennent généralement 17% de chrome et moins de 0,1 % de carbone. Leur structure est cubique centrée et ils sont magnétiques

Ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la décoration, l'architecture, l'automobile (carrosserie), les produits alimentaires (ustensiles de cuisine), les accessoires de nettoyage (tambour de machine à laver) . . . [13].

I.8.1.4 Les aciers austéno-ferritiques

Les aciers Austen-ferritiques sont des mélanges biphasés ferrite et austénite (d'où leur nom anglais de *duplex*), et contiennent des teneurs en chrome, molybdène et azote relativement élevées. Ils sont obtenus par trempe depuis une structure mixte austénite-ferrite. Les principales nuances contiennent 21 à 25 % de chrome et 4 à 7 % de nickel. Les incorporations de molybdène (3 ou 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqûres et par crevasses [15].

Alliant les bonnes propriétés de résistance à la corrosion des aciers ferritiques et les hautes résistances mécaniques des aciers austénitiques, ces aciers sont utilisés dans des conditions relativement agressives : industries chimique, pétrolière et maritime [15].

La microstructure de base de l'acier inoxydable duplex consiste de grains d'austénite dispersés dans une matrice ferritiques, comme s'est montré sur la figure 10.

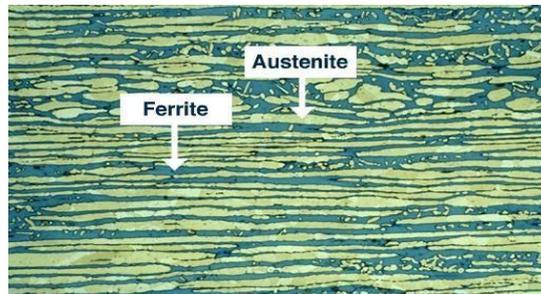


Figure I.10 : La structure d'un acier inoxydable DUPLEX

a) Histoire des aciers austéno-ferritiques « duplex »

Les premiers produits duplex remontent à 1933, lorsqu'une erreur lors de la fusion d'un grade 18%Cr-9%Ni-2,5%Mo à les travaux de Firminy 'France, ont conduit à une 20%Cr-8%Ni-2,5%Mo d'acier. Analyse ultérieure de la coulée a constaté qu'il contenait une fraction volumique élevée de ferrite dans une matrice austénitique et qu'il n'était pas sensible à la corrosion inter granulaire (CIG) dans divers milieux corrosifs. Il s'agit d'une découverte importante, car la forte teneur en carbone avait tendance à former des carbures de chrome, ce qui entraîne une corrosion rapide dans les zones appauvries en chrome. Cette observation a encouragé les brevets français à délivrer en 1935 et 1937.

Des recherches ont été élaborés dans plusieurs laboratoires , de sorte qu'à la fin des années 1940, une nouvelle famille de l'acier inoxydable était disponible, il était breveté et commercialisé simultanément en France, en Suède et aux États-Unis [10].

De 1950 à 1970 de nombreuses études se sont portées sur les problèmes de soudage , de déformation à chaud ou encore de résistance à la corrosion, ainsi que sur le comportement de la structure après traitement thermique [13].

b) Rôle des éléments d'alliage

Chrome : Une teneur minimale d'environ 10,5 % est nécessaire pour former un film passif de chrome qui soit stable, suffisant pour protéger l'acier contre une corrosion atmosphérique modérée. La résistance à la corrosion augmente avec la teneur en chrome. Le chrome est alpha gène : il favorise la forme ferritique, c'est-à-dire la structure cubique centrée du fer. Des teneurs en chrome élevées nécessitent des quantités accrues de nickel pour former une

structure austénitique ou austéno-ferritique (duplex). Elles favorisent également la formation de phases intermétalliques. Le chrome augmente également la résistance à l'oxydation aux températures élevées [16] .

Molybdène : Le molybdène renforce l'action du chrome en conférant à l'acier inoxydable une résistance à la corrosion par piqûres. Pour une teneur en chrome d'au moins 18 %, les additions de molybdène sont environ trois fois plus efficaces que les additions de chrome lorsqu'il s'agit de protéger l'acier de la corrosion par piqûres et de la corrosion cavernueuse en milieu chloruré. Le molybdène est alpha gène. Il augmente la tendance des aciers inoxydables à former des phases intermétalliques nocives. C'est pourquoi on limite habituellement sa teneur à environ 4 % dans les aciers duplex [16] .

Azote : L'azote augmente la résistance à la corrosion par piqûres et à la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables austénitiques et duplex. Il augmente également notablement leur résistance mécanique. De fait, il constitue l'élément le plus efficace pour durcir la solution solide et ce, à faible coût. La ténacité améliorée des aciers duplex à l'azote est due à leur teneur accrue en austénite et à la réduction des phases intermétalliques. L'azote n'empêche pas la précipitation de ces phases mais en retarde suffisamment la formation pour permettre le travail des nuances duplex. Il est ajouté aux aciers inoxydables austénitiques et duplex fortement résistants à la corrosion, avec des teneurs élevées en chrome et en molybdène, afin de compenser leur propension à former une phase sigma [16] .

I.8.2 Corrosion des aciers inoxydables “duplex” dans les industries pétrolières

L'industrie pétrolière a pour objectif de bien exploiter les hydrocarbures au meilleur profit dans des conditions optimales de sécurité et de fiabilité des équipements. Le choix des matériaux et l'entretien des équipements des installations pétrolières sont primordiales pour une bonne exploitation des hydrocarbures [17] .

Et comme on l'explique plus haut, les aciers inoxydables duplex (DSS) sont des matériaux résistants à la corrosion.

Par rapport aux grades austénitiques classiques (AISI 304L, 316L, 317L), les DSS sont plus chers, mais présentent des niveaux de résistance plus élevés et sont plus résistants aux environnements Cl, cette résistivité est liée à la multiplicité des phases constituant les DSS.

Et dans ce contexte, un groupe de chercheurs brésiliens (**V.S.moura et autres**) [18] ont confirmés ça avec des tests sur un type d'acier duplex, ils ont étudiés comment les variations microstructurales peuvent affecter la résistance à la corrosion d'un DSS UNS

S31803 dans les milieux artificiels d'eau de mer. La résistance à la corrosion par piqûres dans une solution de Na Cl à 3,5 % a été évaluée au moyen d'essais de polarisation cyclique à température ambiante et à 60 °C. Ils ont utilisé l'essai de réactivation électrochimique potentiodynamique à double boucle (DL-EPR) pour évaluer le degré de sensibilisation dû aux phases tertiaires comme σ et Cr_2N .

Finalement, ils ont conclu que les structures contenant la phase σ se sont révélés les plus sensibles aux piqûres et à la corrosion localisée. Le Cr_2N , présent dans l'échantillon fondu, diminue le potentiel de piqûre, mais ne cause pas de sensibilisation [18] .

Le problème majeur de l'industrie pétrolière c'est la corrosion qui apparaît quand l'eau contenue dans le gaz naturel entre en contact avec la paroi métallique des puits pendant un temps suffisant pour pouvoir amorcer une corrosion et ce quel que soit la teneur en eau de l'effluent [19] .

Les facteurs principaux qui confèrent à l'eau une agressivité sont :

- ✓ Le CO_2 qui abaisse le pH et provoque une corrosion chimique appelé : corrosion douce ou « *Sweet corrosion* » dans sur toutes les installations de gaz ;
- ✓ L' H_2S qui provoque la corrosion de différents types suivant la nature des métaux et les conditions de production [20].

1.8.2.1 Corrosion par CO_2

La corrosion par le dioxyde de carbone (CO_2) est l'une des formes de corrosion les plus étudiées dans l'industrie du gaz. Cela est généralement dû au fait que le gaz naturel provenant des puits contient généralement un certain niveau de CO_2 . La principale préoccupation dans l'industrie pétrolière et gazière est que la corrosion au CO_2 peut provoquer des défaillances sur l'équipement, notamment les principaux tubes de fond et les conduites de transport et peut donc perturber la production de pétrole/gaz [21].

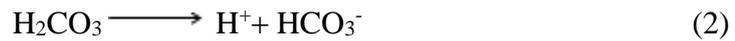
Des études ont été faites par **R.L.MARTIN** et **S.NESIC**^[11,12] montrent que le gaz carbonique joue un rôle fondamental dans ces défaillances [11,12] .

Les principales réactions chimiques sont la dissolution et l'hydratation de CO_2 pour former de l'acide carbonique comme indiqué dans les équations (1),

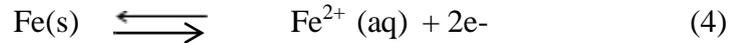


La dissolution de CO_2 dans l'eau fait augmenter la concentration des ions H^+ du milieu corrosif, conduisant à des *pH* acides.

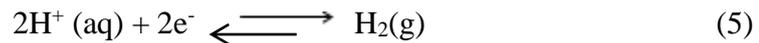
L'acide carbonique se dissocie ensuite en bicarbonate et carbonate en deux étapes comme dans les équations (2) et (3),



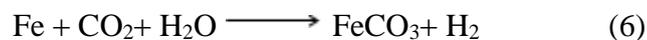
La réaction à l'anode :



La réaction à la cathode :



La corrosion du CO_2 est une réaction électrochimique dont la réaction globale est donnée dans équation (6),



D'après les essais de laboratoire qui ont été réalisés par **DEWAARD** et **WILLIAMS**^[22] il ressort que la corrosion augmente linéairement avec la pression partielle du CO_2 [22].

a) Les carbonates de fer FeCO_3

la corrosion du CO_2 entraîne la formation d'un produit de corrosion, le FeCO_3 , par la réaction (7) qui lorsqu'il est précipité, peut former une échelle protectrice ou non protectrice en fonction du pH [23].



Chaque couche qui se forme est une couche d'oxyde adhérente à la surface de l'acier durant le forage sous des conditions spécifiques. La stabilité, la protection et l'adhérence de ces films déterminent la nature et la vitesse de la corrosion [21]. **KERMANI**^[24] a travaillé sur les inhibiteurs de corrosion et a montré que les mêmes paramètres qui affectent la corrosion par CO_2 , affectent aussi leur inhibition chimique [24].

I.8.2.2 Corrosion par les composés sulfurés « Sour corrosion »

La détérioration d'acier due au contact avec le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'humidité est appelée corrosion acide, qui est la plus dommageable pour les tiges de forage. Bien que le H_2S ne soit pas corrosif en soi, il devient un agent très corrosif en présence d'eau, ce qui entraîne la fragilisation des conduites. Le sulfure d'hydrogène, lorsqu'il est dissous dans l'eau, est un acide faible, et donc une source d'ions hydrogène et est corrosif. Les produits de corrosion sont les sulfures de fer (FeS) et l'hydrogène. Le sulfure de fer forme un tartre qui, à basse température, peut agir comme une barrière contre la corrosion lente. Les formes de

corrosion acide sont uniformes, avec des piqûres et des fissures par étapes .Le mécanisme de la Sour corrosion peut être exprimée comme suit : [25]

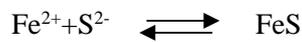
La réaction à l'anode :



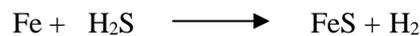
Dissociation de H₂S :



Réaction à la cathode :



Réaction globale :



a) La nature du film FeS

Des tests ont été réalisés par les deux chercheurs **SARDISCO** et **WRIGHTSIU**^[26] qui étudient l'interaction de l'*H₂S-CO₂-H₂O* à 30°C sur la composition du film du produit de corrosion par *H₂S* en utilisant *les rayons X*. Ils ont trouvé que la composition et la nature du film de FeS a une relation avec la concentration de H₂S dans le mélange H₂S -CO₂ en équilibre avec la solution corrosive.

A une *C < 0.1 Psia* (Psia: unité de mesures de pression) en H₂S, le film protecteur formé est composé de *la pyrite (FeS₂)*, Troilite (FeS) et Mackinawite (FeS_{1-x}). La vitesse de corrosion durant 40 heures dans l'eau donne une vitesse de corrosion de *1.7 mm/an*. La présence d'une *C > 0.1 PSia en H₂S*, le film formé est non protecteur est composé de Pyrite et une partie prédominante de Mackinawite (un minéral cristallin de sulfure de fer et de nickel de formule (Fe, Ni)_{1+x}S).

La vitesse de corrosion augmente à 10 mm/an. Dans ce cas l'épaisseur de la couche de FeS augmente avec la concentration en H₂S [26].

I.9 Lutte contre la corrosion des puits de gaz

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet. En plus, la

solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Les différentes formes de protection contre la corrosion sont données dans la figure I.11.

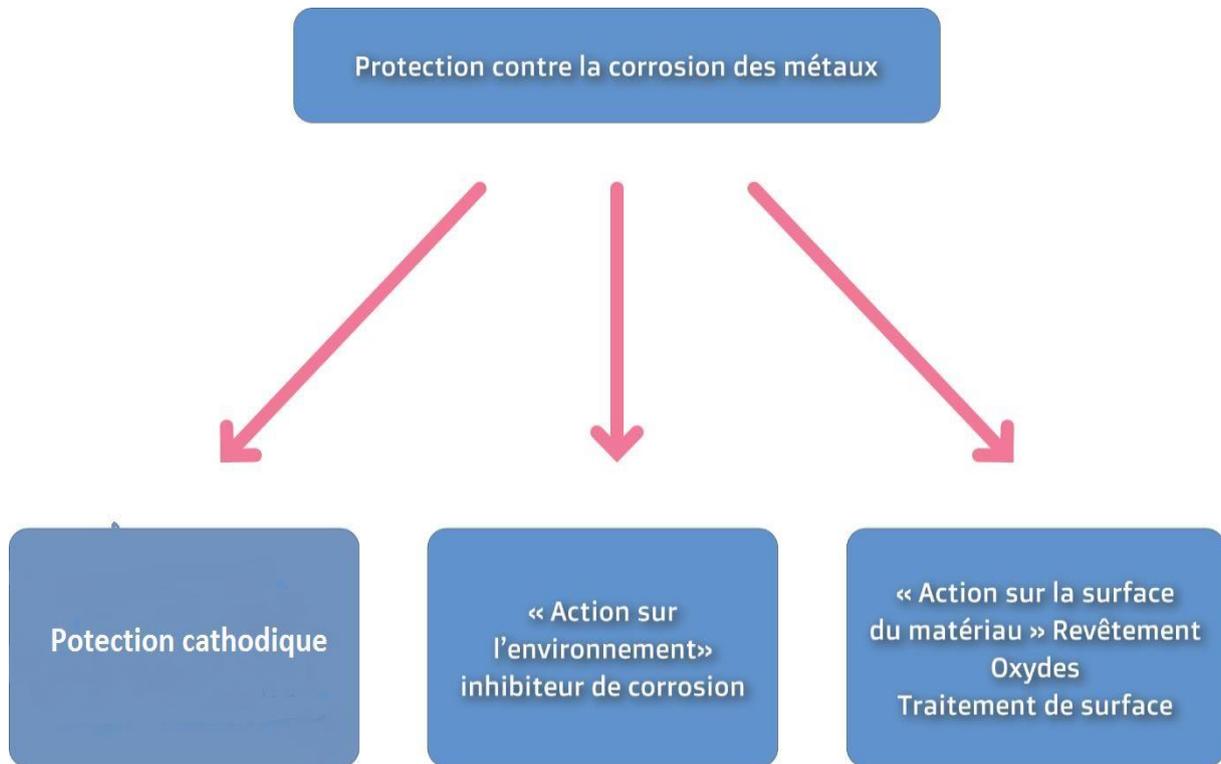


Figure I.11 : Protection contre la corrosion

I.9.1 Applications de revêtements épais : Les revêtements dits épais peuvent être classés en trois familles :

- ✓ revêtements métalliques,
- ✓ revêtements non métalliques (peintures, cires, matière plastique...),
- ✓ des oxydes protecteurs.

Pour la protection des objets métalliques, les polymères vinyliques, et acryliques ; les acryliques remplacent le vernis à base de nitrate de cellulose, qui ont été employés sur des objets en bronze, laiton, à cause de son non adhérence et instabilité en présence d'humidité. On peut noter que des formulations à base d'acrylique, sont actuellement envisageables avec des inhibiteurs de type benzotriazole, afin d'améliorer les performances de ce vernis... Concernant l'emploi de cires, seules les cires synthétiques microcristallines à base de polyéthylène provenant du raffinage du pétrole ont été utilisées. Elles sont moins perméables

et plus résistantes. Plusieurs études montrent de bons résultats avec des produits commerciaux. Cependant, l'ajout d'une couche de cire au-dessus du vernis, permet d'améliorer les propriétés isolantes et l'hydrophobie de la cire. L'application de peinture en couche épaisse est réservée aux objets et installation en extérieur soumis à la pluie et ruissellement [27].

I.9.2 Protection par inhibiteurs

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.

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration " [9]. Il est possible de distinguer :

I.9.2.1. Inhibiteurs d'adsorption : Il s'agit d'inhibiteurs filmant qui s'adsorbent à la surface pour donner un film protecteur. Ces sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines.

I.9.2.2. Poisons contrôlant le dégagement cathodique : Certaines substances tels les ions arsenic, bismuth et antimoine retardent le dégagement d'hydrogène et peuvent dans certains cas être utiles pour inhiber la corrosion.

I.9.2.3. Suppresseurs d'oxygène : Ils enlèvent l'oxygène dissous contenu dans les solutions (sulfite de sodium, hydrazine).

I.9.2.4. Inhibiteurs oxydants : Il s'agit des chromates, des nitrites, des sels ferriques, etc. Ces substances élèvent le potentiel de corrosion dans la zone de passivation. Les phosphates nécessitent de l'oxygène dissous pour avoir une action efficace.

I.9.3 La protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout

à protéger les structures lourdes en acier, telles que les conduites enterrées [28] . Pratiquement deux possibilités sont utilisées :

- ✓ protection cathodique par courant imposé, utilisant un générateur extérieur au système métal/solution qui débitera un courant continu, de sens tel que dans la solution il "Sortira" d'une pièce anodique appelée déversoir pour pénétrer dans le métal à protéger et le rendre cathodique;
- ✓ protection cathodique par anode sacrificielle ou anode galvanique, dont le métal est relié électriquement avec un autre métal moins noble que lui, c'est -à-dire dont le potentiel dans la solution est plus négatif. Ce métal moins noble va se dissoudre par oxydation en émettant dans le sol un courant qui viendra protéger la structure [7].



CHAPITRE II



Matériels et méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes électrochimiques utilisées dans cette étude (Potentiel de corrosion, Résistance de polarisation linéaire, méthode de Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique).

II. 1. Objectifs et les principaux critères de l'analyse électrochimique

Il est possible d'utiliser les méthodes électrochimiques pour les objectifs suivants :

- ✓ la comparaison du comportement de plusieurs matériaux ;
- ✓ le contrôle qualité lors de la production ou de la réception d'un matériau ;
- ✓ la caractérisation du comportement électrochimique d'un matériau, c'est-à-dire identifier avec précision sa réactivité lors de sa mise en œuvre dans un environnement particulier.

Les méthodes électrochimiques d'analyse de la corrosion peuvent être considérées comme des outils de caractérisations. Elles visent essentiellement à déterminer simultanément le potentiel pris par le matériau lorsqu'il est immergé dans l'environnement considéré et le courant de corrosion [29].

II. 2. Le montage potentiocinétique

La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire [30]. Ce montage est utilisé pour tracer les courbes de polarisation, il comprend principalement : une cellule électrochimique, un potentiostat et un système permettant de faire l'acquisition et le traitement des données.

II.2. 1. La cellule électrochimique (montage à trois électrodes)

Comme son nom l'indique, ce montage est constitué de trois électrodes (figure II.1). Pour limiter des dispersions dans les mesures, inhérentes aux propriétés de l'électrolyte, la disposition de ces trois électrodes doit être rigoureuse et ne doit pas changer entre les différentes expérimentations. Il importe que l'électrode de référence soit placée entre l'électrode de travail et la contre-électrode et que son extrémité ne coupe pas les lignes de courant mises en jeu pendant les réactions [29].

--	--

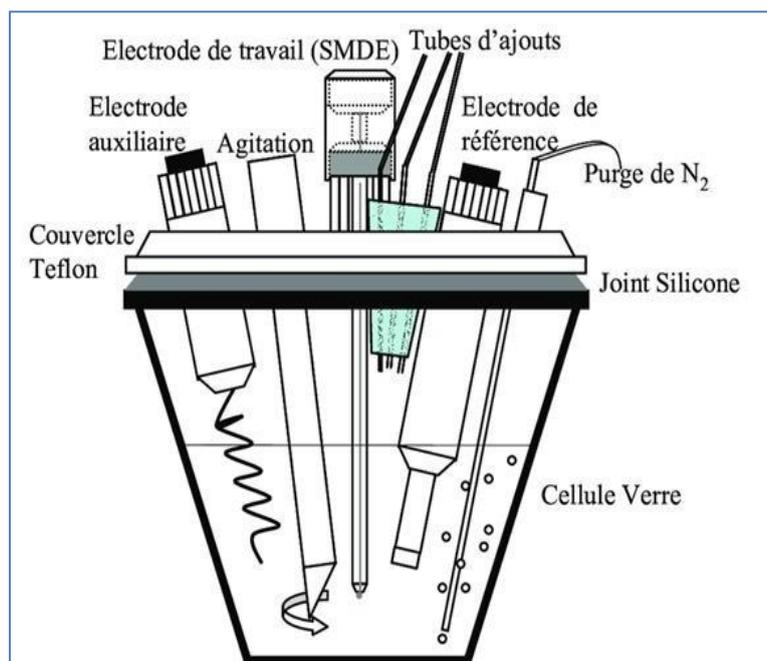


Figure II.1 : La cellule électrochimique

II.2.1. 1. L'électrode de travail

L'électrode de travail (WE) représente le composant le plus important d'une cellule électrochimique. C'est à l'interface entre l'WE et la solution que se produisent les transferts d'électrons les plus intéressants [32]. Dans un premier temps, les échantillons métalliques sont taillés. Par la suite, ils sont enrobés dans une résine, polis mécaniquement au papier et ensuite lavés avec un solvant [30].

II.2.1. 2. L'électrode de référence

L'électrode de référence fournit un potentiel stable auquel le potentiel de l'électrode de travail peut être comparé. La stabilité de l'électrode de référence est cruciale dans toutes les expériences électrochimiques car il n'est pas possible de mesurer individuellement le potentiel absolu de chaque électrode. Une tension connue est plutôt appliquée à l'électrode de travail comme différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Par conséquent, si le potentiel de l'électrode de référence varie, le potentiel mesuré appliqué à l'électrode de travail varie également, faussant les résultats expérimentaux [33].

Les différents types d'électrodes de référence

- ✓ **Electrode Normale (ou Standard) à Hydrogène (ENH ou ESH)** : Il s'agit de l'électrode de référence absolue, mettant en jeu le couple $H^+ (aq) / H_2(g)$, peu pratique et rarement utilisés comme électrode de référence. Potentiel standard nul : $E(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$ [34].

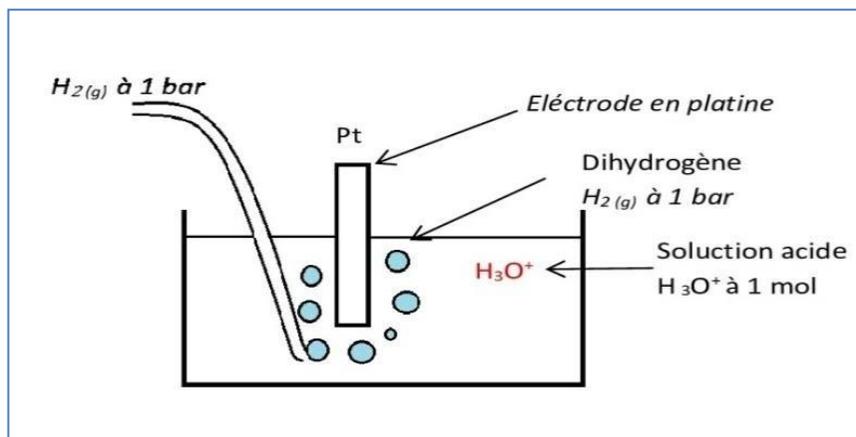


Figure II.2 : Electrode normale à hydrogène

Electrode au calomel saturé ECS (Pt/Hg/Hg₂Cl₂/KCl) : C'est la plus classique des électrodes de référence pratiques. Elle est composée de mercure Hg(l) en contact avec du chlorure mercureux ou calomel Hg₂Cl₂(s). Son électrolyte est une solution aqueuse saturée de chlorure de potassium (Figure II.3) [35].

Le potentiel d'électrode de l'ECS vaut + 0.2444 V (vs ESH) à 25 °C. La réaction d'électrode dans les demi-cellules au calomel est :

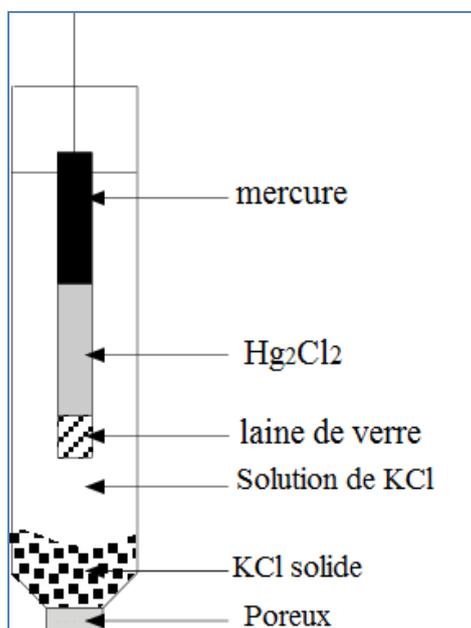
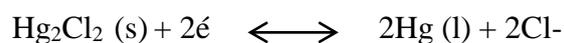


Figure II.3 : Schéma de principe d'électrode au calomel

D'autres électrodes de référence secondaires classiques sont : l'électrode au sulfate mercureux Hg(l)/Hg₂SO₄(s)/SO₄²⁻(aq) dans une solution de sulfate de potassium ou l'électrode à oxyde mercurique Hg(l)/ HgO(s)/OH⁻(aq) dans une solution de soude NaOH ou de potasse KOH.

Choix des électrodes

Le choix d'un ensemble dépend des conditions des milieux à mesurer (température, composition). Ainsi, les électrodes Hg/Hg₂Cl₂ (calomel) ne sont pas utilisables au-dessus de 60°C alors que les électrodes Ag/AgCl sont utilisables jusqu'à 100°C sans problème (au-delà de 80°C, elles sont très sensibles à la lumière et les fabricants ajoutent une protection anti U.V).

II.2.1. 3. L'électrode auxiliaire (contre-électrode)

Cette électrode assure le passage des électrons libérés ou consommés au cours des réactions mises en jeu à la surface de l'électrode de travail. Puisque certaines réactions d'oxydation et de réduction auront aussi lieu à sa surface, il convient que le matériau constitutif de cette électrode soit inerte de façon à éviter toutes réactions parasites à l'identification du comportement électrochimique de l'échantillon.

En général, la contre-électrode est en platine. Toutefois, son caractère inerte n'empêche pas qu'il puisse se produire des réactions inhérentes à des espèces rétro agissantes sur la contre-électrode. Aussi, pour éviter ce problème, il convient d'utiliser deux compartiments séparés en plaçant l'électrode de référence dans le compartiment de l'électrode étudiée [29].

II.2. 2. Potentiostat

Un potentiostat est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de Travail (WE) et l'électrode de référence (RE) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule. Il mesure le courant traversant CE et WE [36]

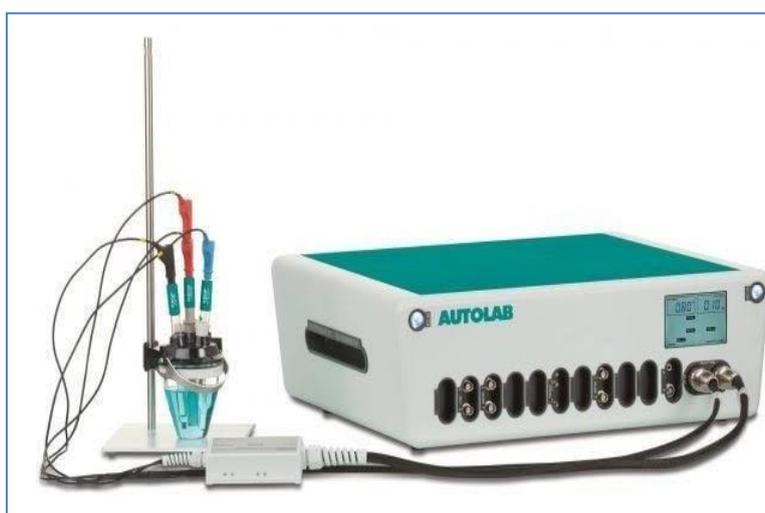


Figure II.4 : Dispositif de mesure électrochimique

II.2.2.1. Système d'acquisition et traitement des données

L'acquisition et le traitement des données s'effectuent avec un micro-ordinateur. Un programme a été élaboré afin de contrôler le balayage de potentiel et de lire les valeurs de

potentiel sur le circuit électronique. Les données sont par la suite transférées dans un fichier et les courbes de polarisation sont ensuite tracées avec le logiciel (nova 2.1) [30].

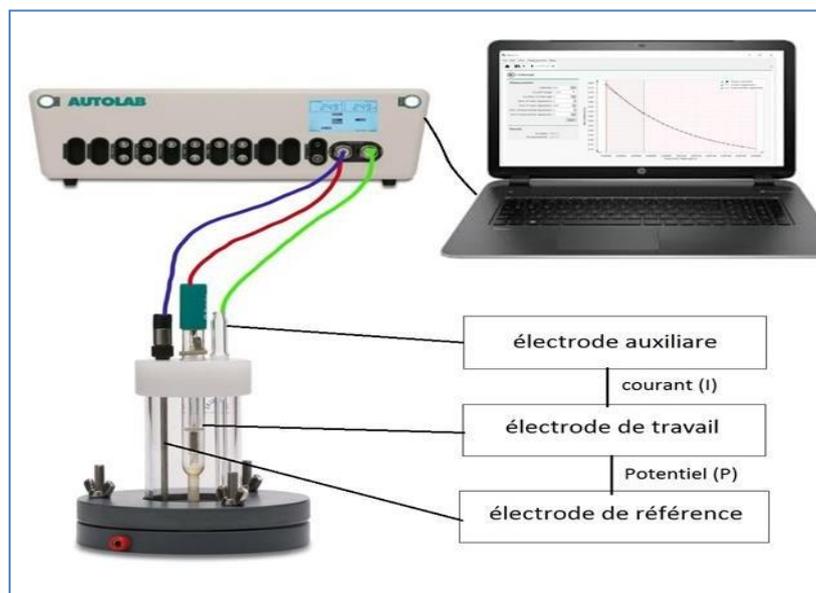


Figure II.5 : Système de traitement des données

II.2.2.2. Caractérisation du milieu d'étude

Le choix de l'électrolyte d'étude est conditionné par le type de réactions à mettre en œuvre, ce choix permet de fixer les facteurs de corrosion liés à l'environnement, c'est-à-dire la nature des espèces en solution, leur concentration, le volume, l'agitation et la température.

En règle générale, ce choix ne fait pas l'objet de recommandations particulières, car il est bien sûr fonction des conditions d'utilisation du matériau à étudier. Il est donc spécifique à chaque cas.

II.2.2.3. Nature des espèces en solution

Pour l'étude de la corrosion, il est d'usage d'utiliser une solution contenant des chlorures, ce choix est réalisé par le diagramme de POURBAIX qui permet d'identifier le domaine de PH où le matériau peut se corroder. L'élimination d'oxygène est souhaitable pour éviter l'apparition d'un pallier de diffusion dans le domaine cathodique.

L'agitation est nécessaire pour limiter les phénomènes de diffusion des espèces en solution (assurée par un barreau magnétique).

II.2. 3. Méthodes électrochimiques

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 modifica-

tion 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...).

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- ✓ Méthodes stationnaires.
- ✓ Méthodes non-stationnaires dites transitoires [37].

II.2.3.1. Mesure de potentiel de corrosion

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (figure II.6). Il est référé par rapport à une électrode au calomel saturé. E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique [38]. Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas.

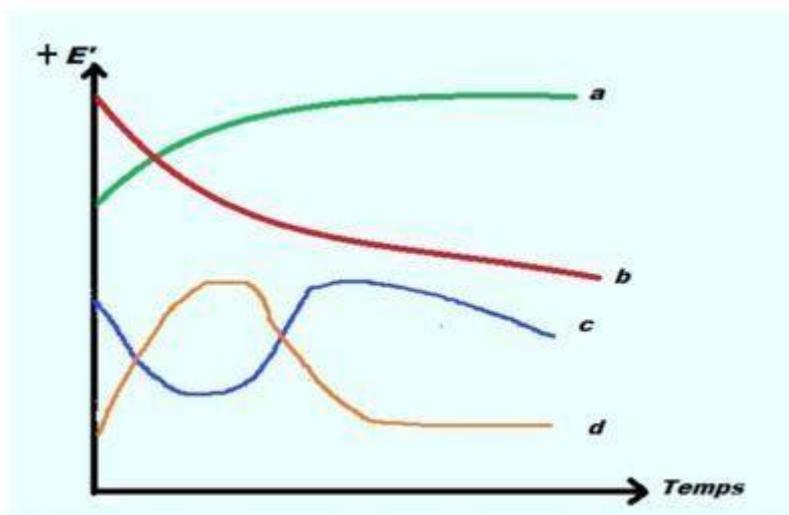


Figure II.6 : Evaluation du potentiel en fonction du temps d'immersion [38].

- a) Le potentiel devient plus anodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation ;
- b) Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble ;

- c) Passivation apparaissant après un début d'attaque ;
- d) Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

II.2.3.2. Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité de courant de corrosion sur un large domaine de potentiel.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire)[39]. (Figure II.7)

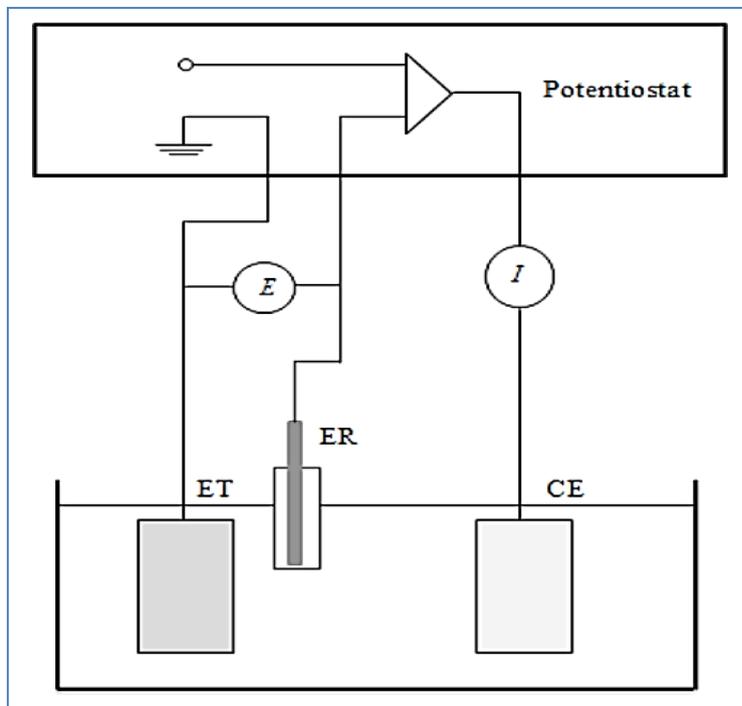


Figure II.7 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation

II.2.3.3. Mesure de la résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation Rp (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary [40] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{B_a B_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{I_{corr}} = \frac{K}{I_{corr}} \dots\dots\dots \text{Eq. 1}$$

II.2.3.4. Méthode de tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution du à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante [41] :

Avec $\eta \gg 0$ dans le domaine anodique :

$$I = I_{corr} \cdot \exp[\alpha nF (E - E_{corr}) / RT] \dots\dots\dots \text{Eq. 2}$$

$$\ln I = \ln I_{corr} + [\alpha nF (E - E_{corr}) / RT] \dots\dots\dots \text{Eq3}$$

Et on obtient alors:

$$E - E_{corr} = (\ln I - \ln I_{corr}) RT / \alpha nF \dots\dots\dots \text{Eq. 4}$$

On remarque une relation linéaire qu'on peut écrire sous la forme :

$$\eta = \alpha + \beta a \cdot \log I \dots\dots\dots \text{Eq. 5}$$

β_a : coefficient de Tafel anodique :

$$\text{Pente anodique } \beta_c = RT / (1 - \alpha) nF \dots\dots\dots \text{Eq. 6}$$

β_c : coefficient de Tafel cathodique :

$$\text{Pente cathodique } \beta_c = RT / (1 + \alpha) nF = -2,3RT / (1 + \alpha) \dots\dots\dots \text{Eq. 7}$$

$$i = i_0 \cdot \exp(\eta / \beta_a) - i_0 \cdot \exp(\eta / \beta_c) \dots\dots\dots \text{Eq. 8}$$

i_0 : densité de courant d'échange

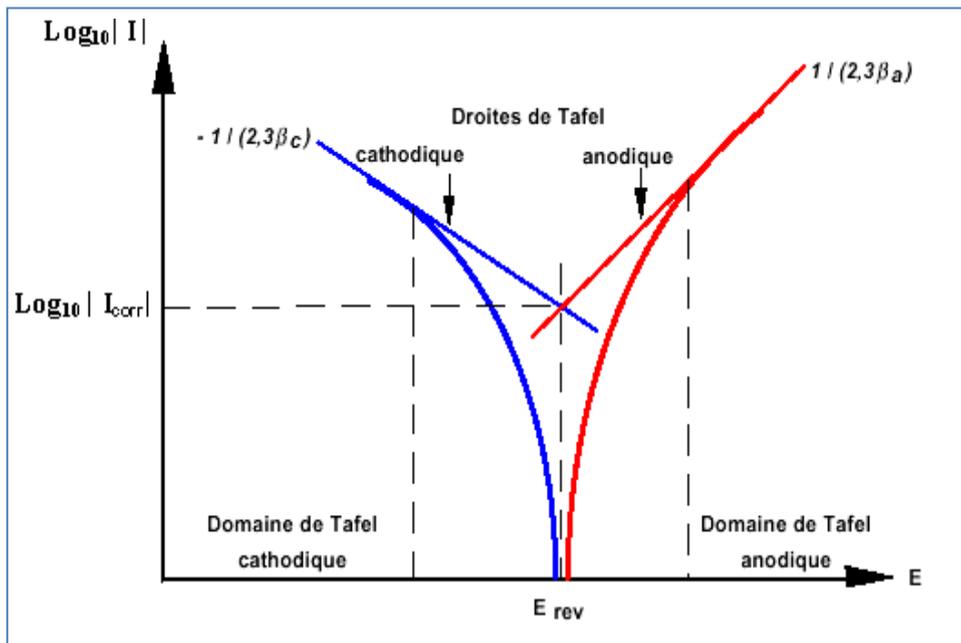


Figure II.8 : Courbe $\log i=F(E)$ et droites de TAFEL

La figure II.8 illustre la relation de Tafel. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel.

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}). Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives, non voisines de zéro.

En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 300 mV de chaque côté du potentiel de corrosion [41].

II.2.3.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [41].

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $I\Delta E I$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à [37]:

$$E(t) = E + \Delta E \text{ avec } \Delta E = I\Delta E I \exp(j\omega t) \dots\dots\dots \text{Eq. 9}$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que [37]:

$$I(t) = I + \Delta I \text{ avec } \Delta I = I\Delta I \exp(j(\omega t - \Phi)) \dots\dots\dots \text{Eq. 10}$$

Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples.

Les éléments les plus couramment utilisés sont :

- ✓ la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation).
- ✓ La capacité d'impédance $Z_C = -jC\omega$

- ✓ l'inductance d'impédance $ZI = j L \omega$.
- ✓ L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :
 - tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
 - le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractères systématiques en fonction de la fréquence [37].



Chapitre III

Résultats et discussion



Dans ce chapitre, nous allons étudier le comportement électrochimique des deux aciers (X70 et un acier inoxydable à 21% de Chrome) dans deux différents milieux. Ce chapitre regroupe les différents résultats obtenus par les techniques électrochimiques nécessaires pour évaluer leurs à la corrosion (suivi de potentiel à circuit ouvert (OCP), mesure par la méthode de résistance de polarisation linéaire (Rp), mesure de Tafel et mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Composition d'acier au carbone X70 : X70 : Grade de l'acier au carbone manganèse utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars. La composition chimique est donnée dans le tableau III.1 [42].

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier X70

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Nb	Ti	Ca	B
0.12	0.27	1.68	0.012	0.005	0.51	0.04	0.21	0.038	0.045	0.033	0.003	0.0009	≤0.0003

III.1. Etude de la Résistance de l'acier X70 et l'acier inoxydable à 21%Cr immergés dans 3,5% NaCl

III. 1.1. Suivi de potentiel à circuit ouvert de l'acier inoxydable (21% Cr) et l'acier X70 immergés dans 3,5% Na Cl

La figure III.1 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps, pour l'acier inoxydable (21%Cr) et l'acier X70 immergés dans une solution de 3,5% de NaCl. Les courbes montrent que le potentiel obtenu pour l'essai réalisé avec X70 dans une solution de 3,5% NaCl déplace vers les valeurs cathodiques (réduction de l'hydrogène). Lorsque les essais sont réalisés avec l'acier inoxydable (21 % Cr), on observe que le potentiel déplace vers des valeurs plus anodiques. Cette évolution se traduit par la formation d'une couche protectrice formée par les oxydes de chrome ou de fer.

Les couches formées dans ces conditions sont des semi-perméables peut protéger l'acier inoxydable.

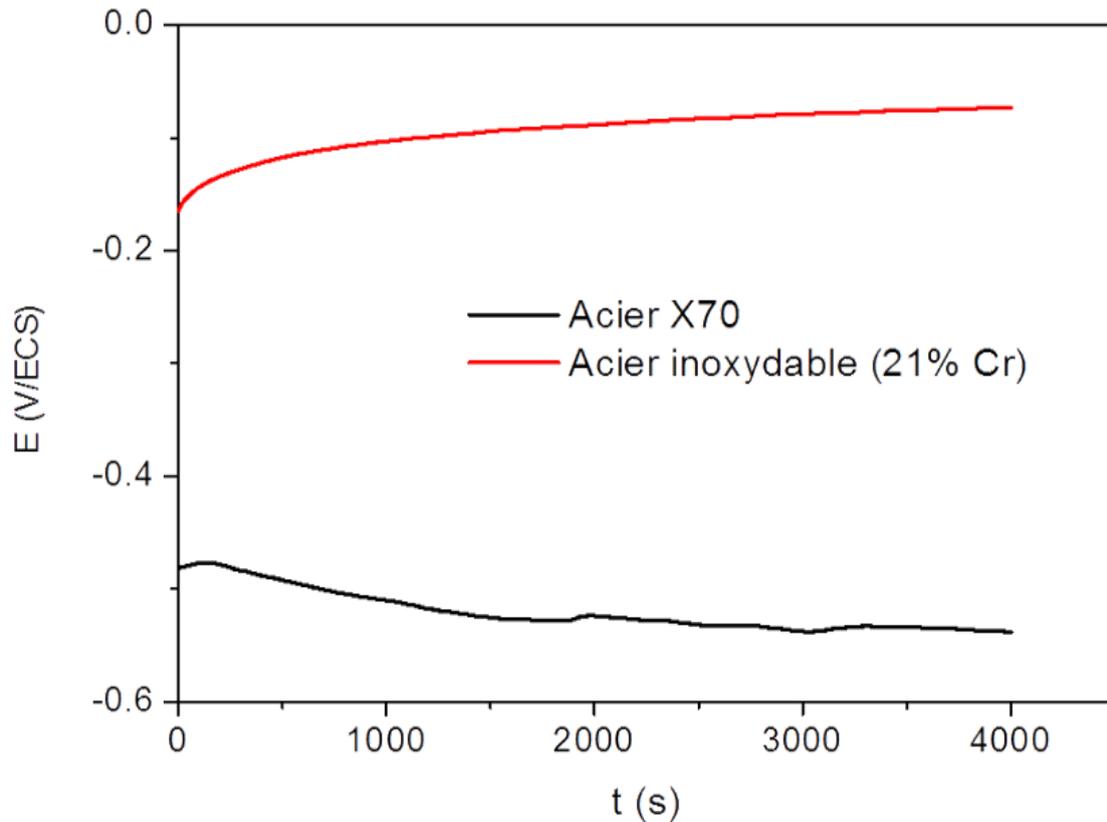


Figure III.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable (21 % Cr) et l'acier X70 immergé dans la solution de NaCl à 3,5%

III.1.2. Test de la résistance de polarisation linéaire (R_p)

Le potentiel à circuit ouvert donne des informations préliminaires sur les électrodes testées en solution et aussi c'est un test nécessaire pour avoir un régime stationnaire du système électrochimique. Pour accéder aux paramètres électrochimiques comme la vitesse de corrosion et la résistance du métal, après le temps de stabilisation en circuit ouvert, un balayage de potentiel linéaire a été effectué sur l'électrode du travail, avec une vitesse de balayage 0.1 mV/s et un balayage de potentiel de + 20 mV. Nous avons réalisé des tests par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (R_p) sur des échantillons de l'acier X70 et l'acier inoxydable (21%Cr) immergés dans NaCl à 3,5%.

Les figures III.2 et III.3 représentent les courbes de polarisation linéaire obtenus par la méthode de R_p

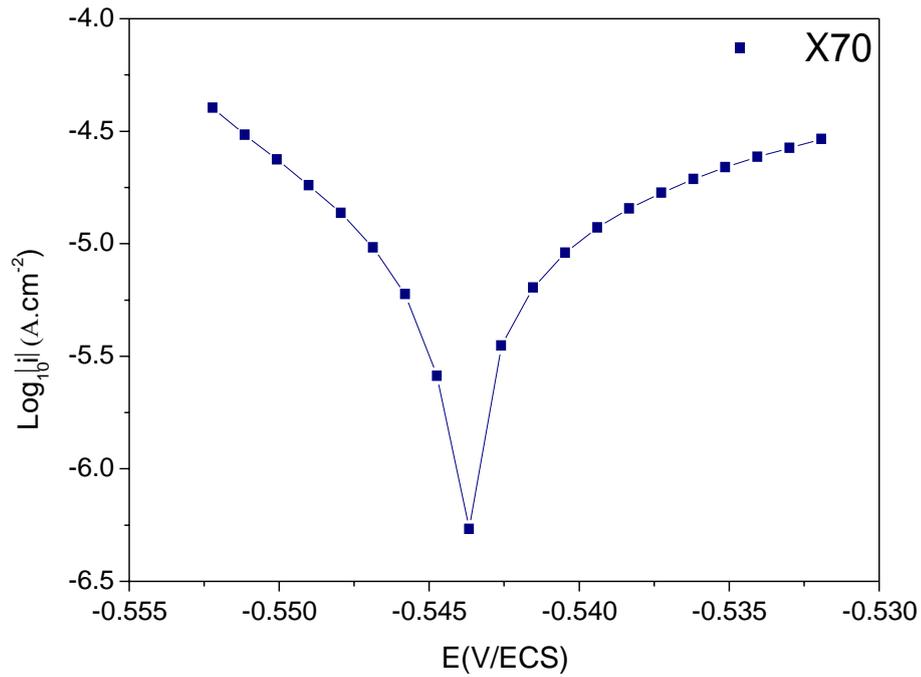


Figure III.2. Courbe de polarisation de de l'acier X70 immergé dans solution de NaCl 3,5%

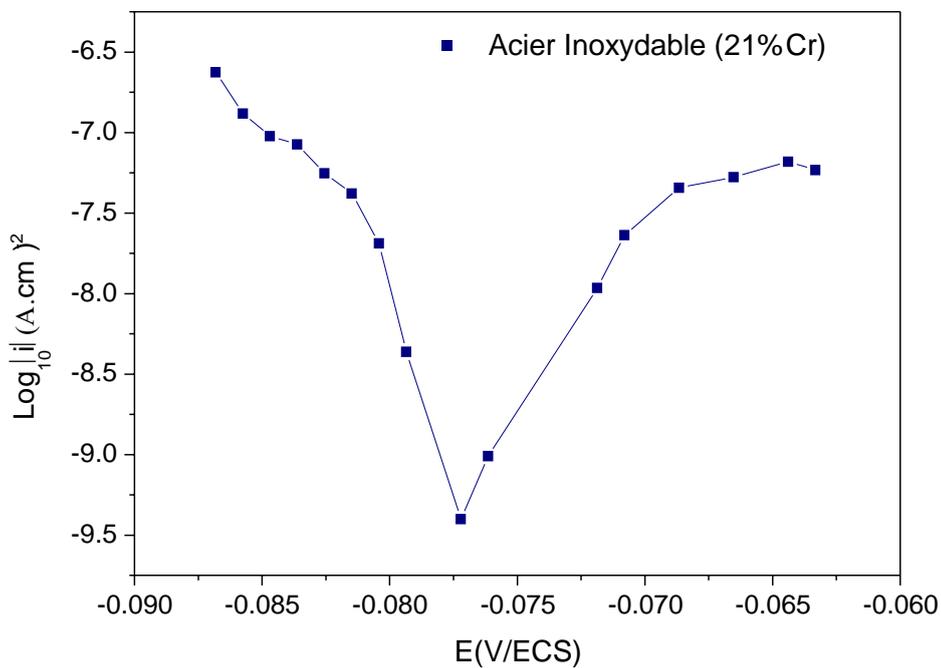


Figure III.3. Courbe de polarisation de de l'acier inoxydable (21 %Cr) immergé dans solution à 3,5% massique de NaCl

Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes des figures III.2 et III.3 sont regroupés dans le tableau III.2.

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

Métal	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V/ECS)	V_{corr} (mm/ans)	R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)
Acier inoxydable(21% Cr)	$1.39 \cdot 10^{-2}$	-0.077	$1.6 \cdot 10^{-4}$	186.57
Acier X70	5.91	-0.543	0.068	0.405

L'allure générale des courbes de polarisation est constituée de 2 branches :

- ✓ Une branche anodique qui correspond à la cinétique de dissolution des alliages.
- ✓ L'autre cathodique qui correspond à la réduction du cations hydrogènes.

Ces courbes ayant presque la même allure avec un décalage qui est provoqué par la présence de la teneur en chrome.

Les résultats de tableau III.2 montrent que la densité du courant de corrosion de l'acier X70 égale à 5,91 μA est supérieure à la densité de l'acier inoxydable(21% Cr), cette diminution de densité de corrosion est due à la formation de couche d'oxyde de chrome formé sur la surface du métal.

en parallèle on remarque que la résistance de polarisation R_p de l'acier inoxydable (186.570 $\text{K}\Omega$) est plus grande 445 fois que la résistance de l'acier X70 (0.405 $\text{K}\Omega$). Ce dernier présente une vitesse de corrosion plus élevée par rapport à l'acier inoxydable (21%Cr).

III.1.3. Test de tafel

Les résultats obtenus par la méthode de polarisation de tafel sont présentés sur les figures III.4 et III.5.

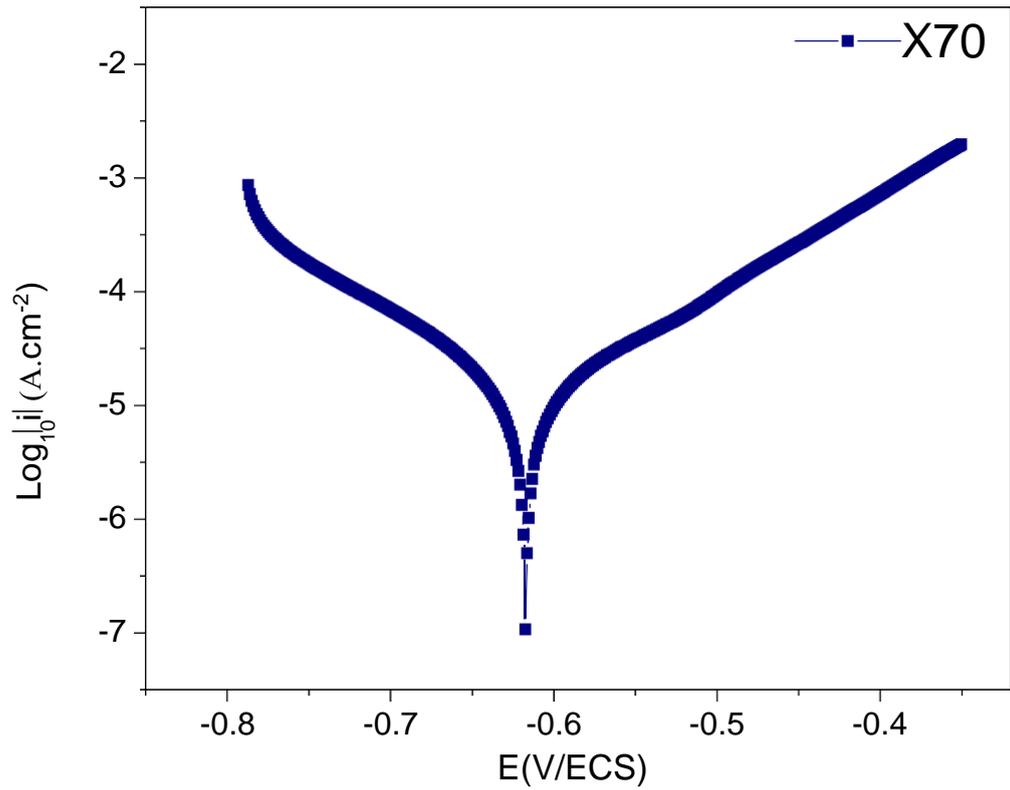


Figure III.4. Courbe de Tafel de l'acier X70 immergé dans solution de NaCl à 3,5%

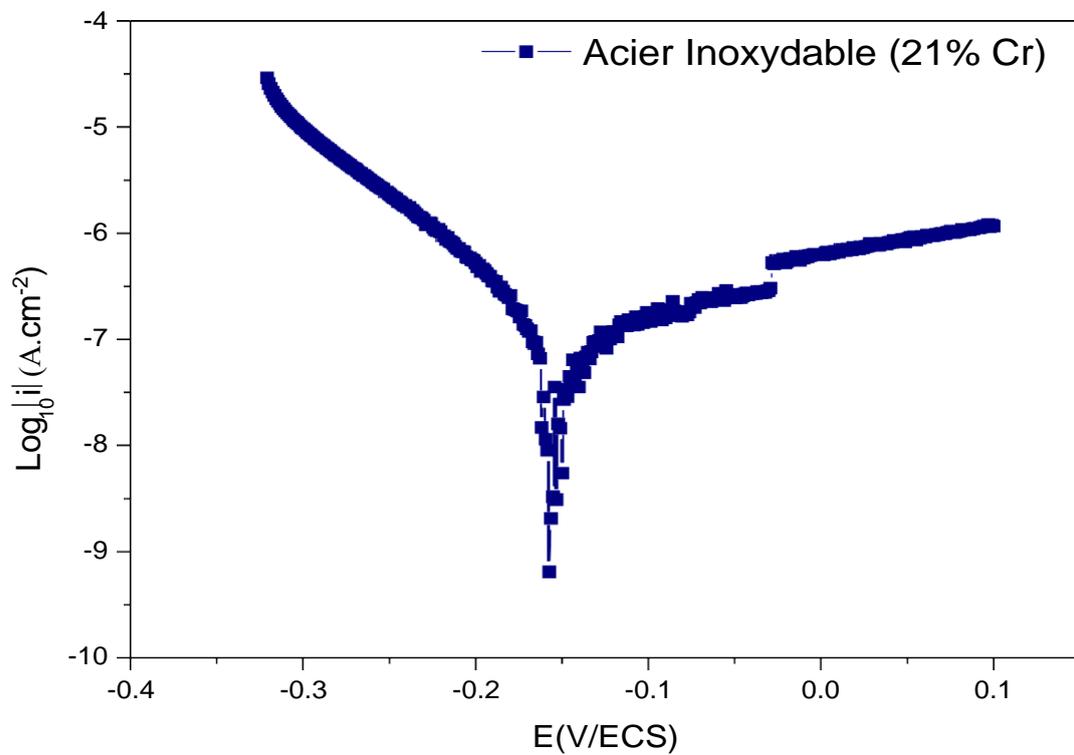


Figure III.5. Courbe de Tafel de l'acier inoxydable (21 %Cr) immergé dans solution de NaCl à 3,5%

Les paramètres de corrosion enregistrés à partir des courbes de Tafel (figures III.4 et III.5) sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel de deux aciers dans la solution NaCl à 3.5%

Métal	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V/ECS)	V_{corr} (mm/ans)	R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)
Acier Inoxydable(21%Cr)	$8.68 \cdot 10^{-2}$	-0.16	0.001	273.12
Acier X70	11.025	-0.62	0.141	2.28

D'après les résultats du tableau III.3 on remarque que $i_{corr}(X70) > i_{corr}(21\%Cr)$ et l'inverse pour la résistance.

Ces résultats sont en accord avec les résultats enregistrés par la méthode de polarisation linéaire. L'acier inoxydable à 21%Cr est plus résistant que l'acier au carbone X70. La figure III.6 montre que l'acier inoxydable à 21%Cr est moins oxydant par rapport au acier au carbone X70.

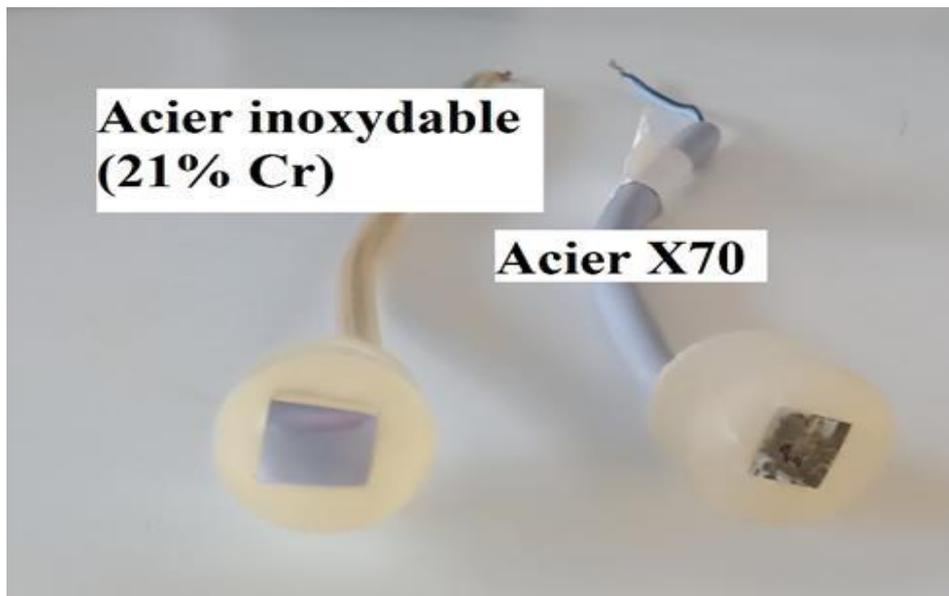


Figure III.6. photographie des électrodes de travail après l'immersion dans NaCl à 3,5%

III.1.4. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'amplitude de perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10mV). Les fréquences balayées lors de ces mesures vont de 105 Hz à 1 mHz. Le diagramme de Nyquist et les paramètres

électrochimique obtenues sont présentés sur la figure III.7 et III.8 et les paramètres obtenus à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau III.4.

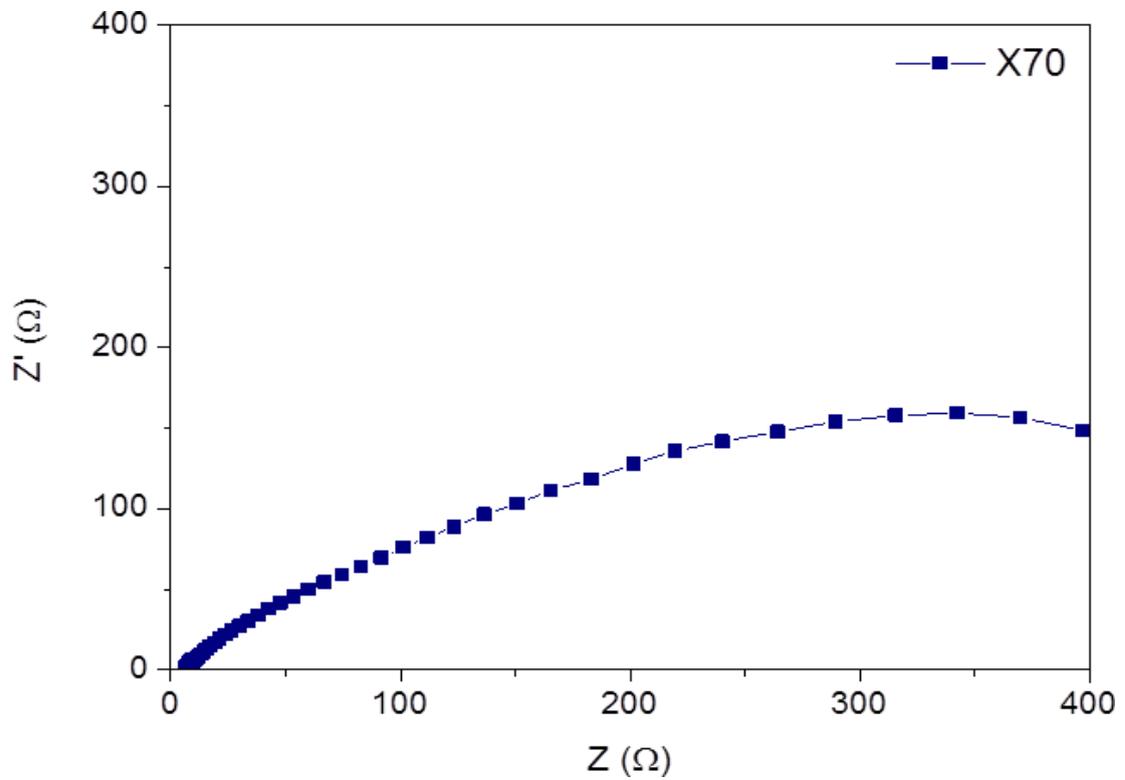


Figure III.7. Diagramme de Nyquist de l'acier (X70) immergé dans solution de NaCl à 3,5%

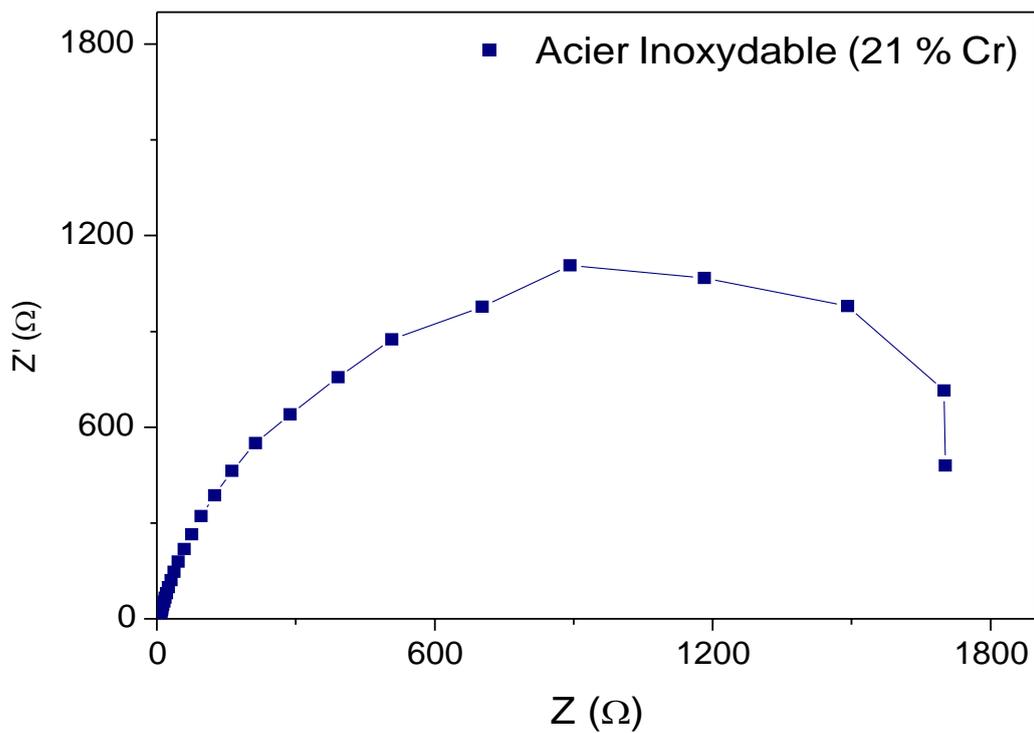


Figure III.8. Diagramme de Nyquist de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution de NaCl à 3,5%

Tableau III.4. Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution des aciers dans une solution de Na Cl à 3.5

Métal	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{TC} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (mF/cm^2)
Acier inoxydable (21%Cr)	48.97	1790.9	1839.90	$0.94 \cdot 10^{-3}$
Acier X70	4.186	732.05	736.23	$12.60 \cdot 10^{-3}$

Ces diagrammes sont constitués d'une seule boucle capacitive à haute fréquence correspond aux phénomènes de transfert de charge et de corrosion à l'interface métal solution. La présence d'une boucle capacitive se traduit par la formation d'un film passif à la surface du métal.

Le diagramme de Nyquist d'acier X70, présente un demi-cercle aplati caractéristique des phénomènes de corrosion et d'adsorptions à l'interface métal/solution. L'aplatissement de la boucle indique que la surface du métal est hétérogène à cause de la présence des oxydes de fer sur la surface du métal. L'acier X70 utilisé présente une faible résistance ($736.23(\Omega / \text{cm}^2)$).

D'après les résultats obtenus pour l'acier inoxydable (21%Cr) on observe que le diagramme de Nyquist se compose d'une boucle capacitive, le diamètre de cette boucle capacitive augmente par rapport à la boucle de l'acier X70. La résistance élevée se traduit par la présence de la teneur en chrome dans la composition du métal, indiquant que le comportement de ce métal (alliage) vis-à-vis de la corrosion est renforcé par la présence du chrome.

D'après les données présentées par le tableau III.4 et les figures III.7 et III.8 les constatations déduites sont :

- La résistance de transfert de charge R_p augmente en parallèle avec la diminution de la capacité de la double couche, cette diminution peut être attribuée à la formation de la couche protectrice d'oxydes de chrome et de fer à la surface de l'alliage.
- L'alliage X70 qui ne contient pas un pourcentage de chrome est celui qui détient la faible R_p (736.23 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$)).

III.2. Etude de comportement électrochimique de l'acier inoxydable à 21% Cr dans l'eau albienne

III.2.1. Composition chimique de l'eau albienne : la tableau III.5 présente les différents composants de l'eau albienne.

Tableau III.5. Composition chimique d'eau albienne

Paramètres	Quantité g/l
K ⁺	17,5
Na ⁺	0,42
Ca ²⁺	2,14
Mg ²⁺	1,34
Ba ²⁺	0,07
Sr ²⁺	0,09
HCO ₃ ⁻	0,19
Cl ⁻	34,99
pH de la solution	
pH	8.13

III.2.2. suivi de potentiel en fonction du temps (OCP) de l'acier inoxydable (21%Cr) dans eau albienne

La figure III.9 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps pour l'acier inoxydable (21 % Cr), immergé dans solution de Na Cl à 3,5% (solution A) et dans l'eau albienne (solution B).

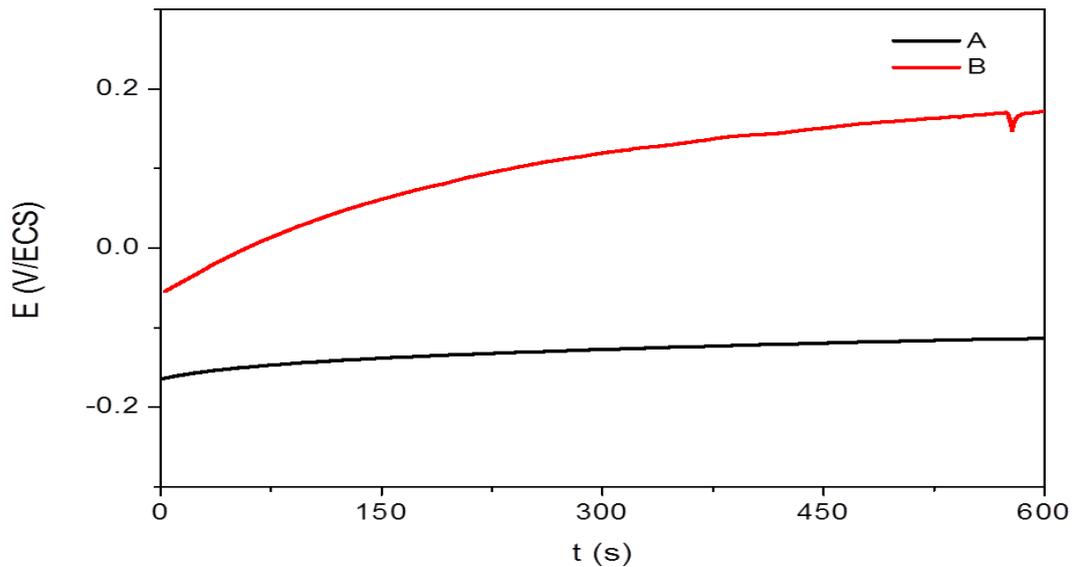


Figure III.9. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable (21 %Cr) immergé dans solution A (solution NaCl à 3,5%) et dans la solution B (eau albiennaise)

D'après la figure III.9, le potentiel d'acier inoxydable (21% Chrome) réalisé dans NaCl déplace vers des valeurs anodique, mais lorsque les essais sont réalisés dans l'eau albiennaise on observe un fort anoblissement du potentiel vers des valeurs anodiques cette anoblissement de potentiel ce traduit par la formation d'une couche protectrice.

III. 2.2. Test de la résistance de polarisation linéaire (R_p)

Après le temps de stabilisation en circuit ouvert, un balayage de potentiel linéaire a été effectué sur l'électrode du travail, avec une vitesse de balayage 0.1 mV/s et un balayage de potentiel de + 20 Mv. La figure III.10 présente les courbes de polarisation linéaire enregistrée sur l'électrode de l'acier inoxydable à 21% Cr immergé dans solution A (NaCl à 3,5%) et dans la solution B (eau albiennaise).

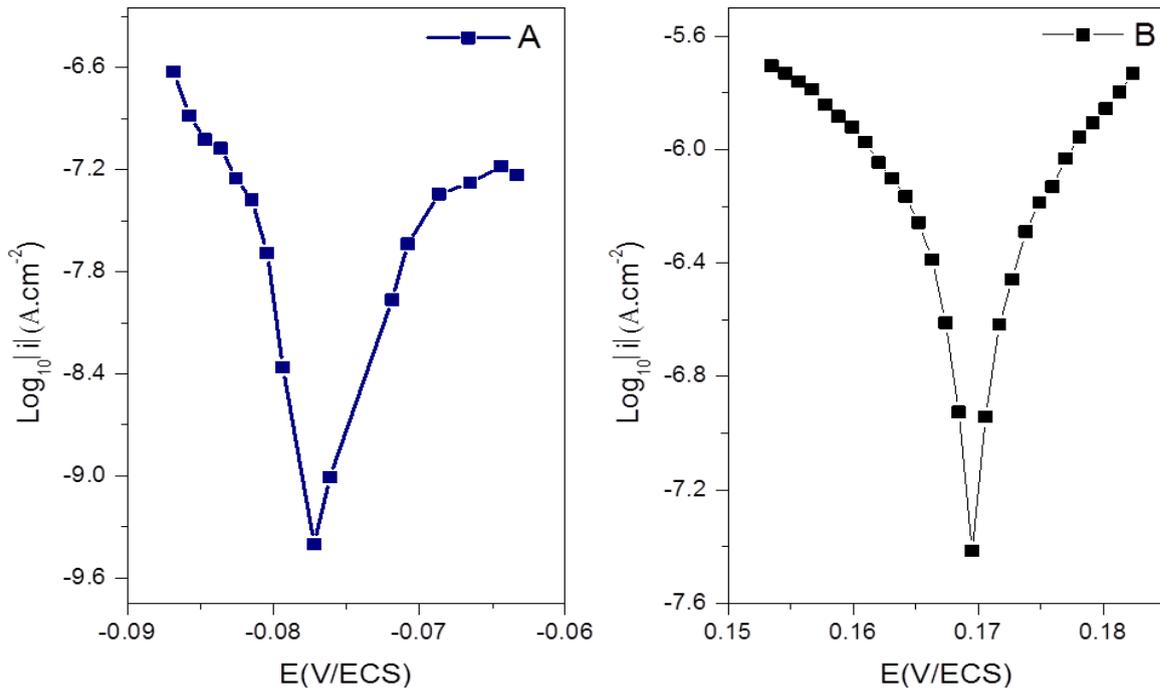


Figure III.10. Courbe de polarisation de l'acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution (A) de NaCl à 3,5% et (B) d'eau albienne

Les résultats enregistrés à partir des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de R_p d'acier inoxydable à 21%Cr dans l'eau albienne

Métal	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V/ECS)	V_{corr} (mm/ans)	R_p ($K\Omega.cm^2$)
Acier inoxydable (21%Cr)	$6,57.10^{-2}$	0,168	$7,64.10^{-4}$	70,95

Le tableau III.6 regroupe les différents paramètres électrochimiques obtenus par la méthode de la résistance de polarisation linéaire de l'acier inoxydable à 21% Cr.

Dans l'eau albienne on observe une augmentation de la densité de corrosion et une diminution de la vitesse de corrosion et donc diminution de la résistance de polarisation ($70,95(K\Omega)$) par rapport au résultats obtenus dans le tableau III.3($186.57(K\Omega)$).

III. 2.3. Test de tafel dans l'eau albienne

Dans cette section, les paramètres de corrosion notamment les valeurs de la vitesse de corrosion, la densité de courant, la résistance de polarisation et le potentiel de corrosion ont

été enregistrés dans le tableau III.7. La figure III.11 représente les courbes de Tafel obtenues.

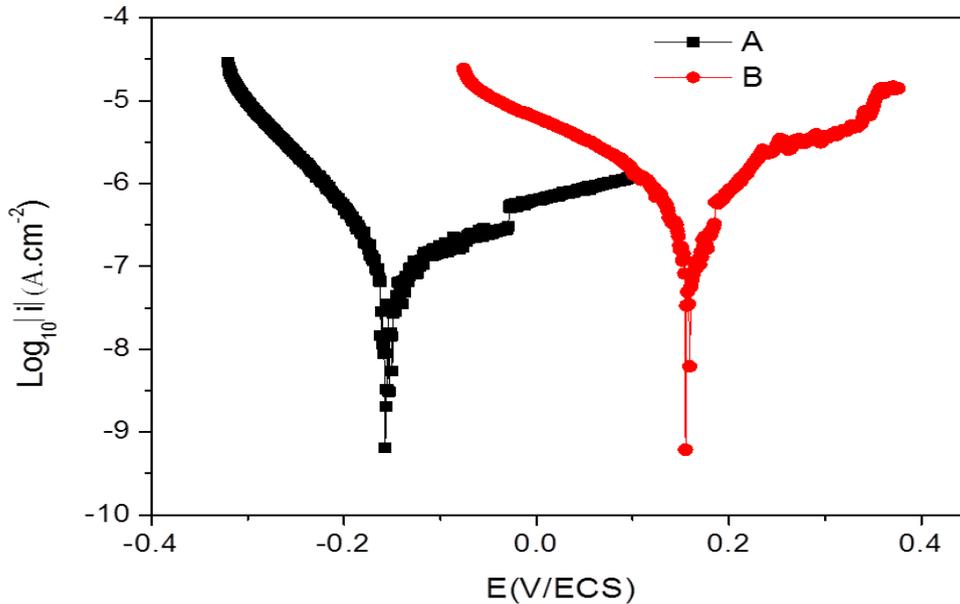


Figure III.11. Courbe de Tafel de de l’acier inoxydable (21 % Cr) immergé dans solution (A) de NaCl à 3,5% et (B) d’eau albienne

Tableau III.7. Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel d’acier inoxydable à 21%Cr dans l’eau albienne

Métal	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(V/ECS)$	$V_{corr}(mm/ans)$	$R_p(K\Omega.cm^2)$
Acier Inoxydable 21%Cr	$5,51.10^{-1}$	0.16	$6.4 . 10^{-3}$	50,68

D’après les résultats obtenus par la figure III.11 et le tableau III.7 on remarque l’augmentation de la densité de courant ($5,51.10^{-1}(\mu A/cm^2)$) avec la vitesse de corrosion et en parallèle une diminution de la R_p (50,685K Ω).

III.2.4. Mesure par spectroscopie d’impédance électrochimique (SIE)

La figure III.12 présente les diagrammes de Nyquist de l’interface acier/solution de l’électrode de travail immergé dans l’eau albienne et dans la solution de NaCl à 3,5%. L’amplitude de perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d’abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10mV). Les fréquences balayées lors de ces mesures vont de 105 Hz à 1 mHz.

Les diagrammes de Nyquist obtenus sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle. Ce type de diagramme correspond au processus de transfert de charge sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière[43].

Nous observons que le diamètre de la boucle de l'acier inoxydable à 21%Cr dans l'eau albienne est très important que dans le NaCl, avec augmentation de la résistance de polarisation et diminution de la capacité de double couche, Ce qui indique la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier. La couche ainsi formée protège l'acier grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive.

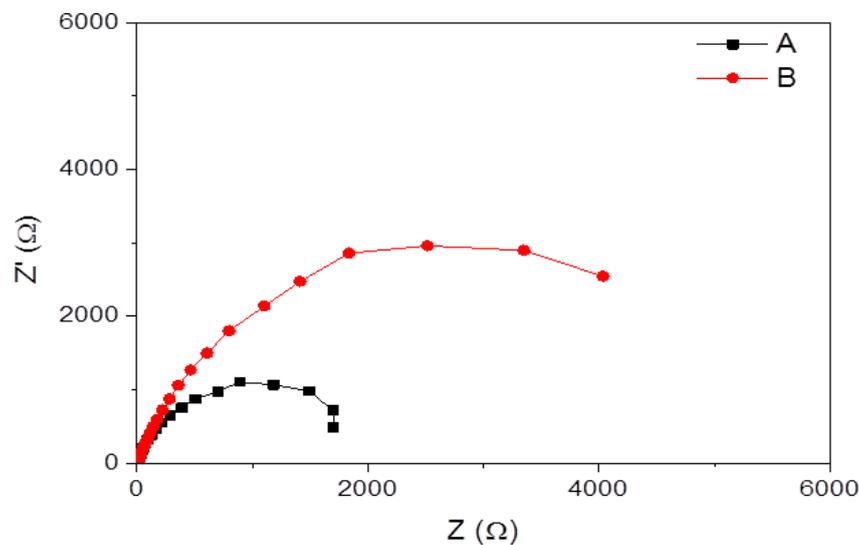


Figure III.12. Diagrammes de Nyquist de l'acier inoxydable (21 %Cr) immergé dans solution de NaCl à 3,5% (A) et dans l'eau albienne (B)

Le tableau III.8 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus à partir des spectres d'impédance. Ils montrent des valeurs de résistance de polarisation fortes allant 22,79 (kΩ . cm²).

Tableau III.8. Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution d'acier inoxydable à 21% Cr dans l'eau albienne

Métal	R _e (Ω . cm ²)	R _{TC} (kΩ . cm ²)	R _P (kΩ . cm ²)	C (mF/cm ²)
Acier inoxydable à 21%Cr	3.275	22,79	22,79	0.26 10 ⁻³



Conclusion générale et Perspectives



Dans ce travail, nous avons étudié le comportement électrochimique de deux aciers (acier au carbone X70 et acier inoxydable à 21% chrome) vis-à-vis à la corrosion dans de milieux différents de NaCl à 3.5 % de dans l'eau albienne.

Dans le cadre de ce mémoire, pour mieux comprendre le comportement électrochimique de l'acier inoxydable riche en chrome (21%), nous avons étudié l'influence de l'élément chimique d'addition « chrome » sur leur comportement électrochimique contre la corrosion.

Cette étude a été réalisée au moyen des techniques électrochimiques stationnaires (potentiel à circuit ouvert-test de polarisation linéaire-droites de tafel) et des méthodes électrochimiques non- stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique SIE). Ces méthodes montrent leur intérêt dans l'étude de comportement électrochimique des aciers (X70 et l'acier inoxydable (21%Cr)).

Les résultats obtenus par les tests électrochimiques ont montré que la présence du chrome dans l'acier inoxydable à 21% Cr conduit à une diminution de la densité de courant de corrosion et une augmentation de la résistance de polarisation et une diminution de la capacité de la double couche. L'acier inoxydable à 21% chrome présente le meilleur comportement électrochimique dans les milieux étudiés où, d'après les expériences réalisées, il représente la meilleure résistance contre la corrosion. Les techniques électrochimiques utilisés dans ce travail sont très simples et rapides, permettent en temps courts d'accéder aux paramètres électrochimiques de l'interface métal-solution.

En perspectives de ce travail, il est recommandable d'étudier le comportement électrochimique des métaux testés en présences des inhibiteurs de corrosion. Evaluation des diagrammes d'impédance obtenus par des circuits électriques équivalents pour mieux accéder à la nature des systèmes électrochimiques testés.

- [1] A. LEKOUÏ, "Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins," Mémoire de magister, 2014.
- [2] B. Fatiha, "Etude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion dans deux milieux acides HCl et H₂SO₄," Mémoire de magister 2018.
- [3] IHADDADENE Lilia, "Etude de la corrosion et la protection des pipelines de réseau nord-, d'huile de la région TFT," Mémoire de master, 2018.
- [4] M. H. Arabiyya, "Etude du pouvoir inhibiteur de l'arginine sur la corrosion d'un acier doux. - Effets de température et de synergie", PFE, 2017.
- [5] G. Besma and G. Haifa, "Etude des Phénomènes de Corrosion liés à la Détérioration des Aciers pour tubes Galvanisés," Mémoire fin d'étude, 2016.
- [6] ABEKHTI Nadia, "Corrosion dans les installations pétrolières de surface causes, effets et remèdes" PFE, 2019.
- [7] H. Kawther, "La caractérisation d'un acier inoxydable duplex," Mémoire fin d'études, 2019.
- [8] SAKER Akram, "Etude des causes de dégradation prématurée d'un marteau de concassage fabriqué en acier riche en chrome," Mémoire fin d'étude, 2018.
- [9] Robert Gunn "Duplex Stainless Steels Microstructure, Properties and Applications," *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 45, no. 2, Jan. 1998, [doi:10.1108/AcmM.1998.12845BAe.001](https://doi.org/10.1108/AcmM.1998.12845BAe.001).
- [10] Jérémy Blanche, "L'Inox en Métallerie," *Le réseau des Prof. du thermolaquage*, p. 69, 2015.
- [11] R. Crookes, "Le décapage et la passivation de l'acier inoxydable," vol. 4, 2007.
- [12] N. Lopez, "Mise en évidence par les essais EPR de la sensibilité à la corrosion intergranulaire et à la corrosion sous contrainte des aciers austéno-ferritiques," 1997.
- [13] A. Kapfenberg, "Préparation métallographique de l'acier inoxydable," no. Beraha II.
- [14] J. Dudognon, "Etude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques," 2006.
- [15] IMO A, *Guide pratique pour le travail des aciers inoxydables duplex*. ISBN 978-1-907470-05-9, 2011.
- [16] D. Ly, T. Khaled, and D. Nadjet, "Etude de l'efficacité d'inhibiteur de corrosion en présence des produits de traitements dans l'industrie pétrolière.," 2018.
- [17] V. S. Moura, L. D. Lima, J. M. Pardal, A. Y. Kina, R. R. A. Corte, and S. S. M. Tavares, "Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803," *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 8, pp. 1127–1132, 2008, [doi: 10.1016/j.matchar.2007.09.002](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.09.002).
- [18] Martin R, "« Inhibition of vapour phase corrosion in gas pipelines »,," *Eur. Fed. Corros. Euro Corr* 97, no. 28036, p. 433, 1999.
- [19] S. Nestic, S. Wang, J. Cai, and Y. Xiao, "Integrated CO₂ corrosion - Multiphase flow model," *Proc. - First Int. Oilf. Corros. Symp. Manag. Corros. Oil Gas Prod. Fluids, Chem. Mater. More*, pp. 43–54, 2004, [doi: 10.2118/87555-ms](https://doi.org/10.2118/87555-ms).
- [20] M. Thesis, M. Koteeswaran, and N. Science, "National Science Foundation: More Mauling in House," *Nature*, vol. 232, no. 5305, p. 9, 1971, [doi: 10.1038/232009a0](https://doi.org/10.1038/232009a0).
- [21] C. De Waard and D. E. Milliams, "Carbonic Acid Corrosion of Steel.," *Corrosion*, vol. 31, no. 5, pp. 177–181, 1975, [doi: 10.5006/0010-9312-31.5.177](https://doi.org/10.5006/0010-9312-31.5.177).
- [22] P. Van Hunnik, and al. "The Formation of Protective Fe₃CO₂ Corrosion Product Layers in CO Corrosion.," *Corros. 96. Nace Int.*, p. 22, 1996.
- [23] M. B. Kermani and A. Morshed, "Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A compendium," *Corrosion*, vol. 59, no. 8, pp. 659–683, 2003, [doi: 10.5006/1.3277596](https://doi.org/10.5006/1.3277596).
- [24] L. T. Popoola, A. S. Grema, G. K. Latinwo, B. Gutti, and A. S. Balogun, "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation," *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–15, 2013, [doi: 10.1186/2228-5547-4-35](https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-35).
- [25] J. B. Sardisco, W. B. Wright, and E. C. Greco, "Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System:

- Corrosion Film Properties on Pure Iron,” *Corrosion*, vol. 19, no. 10. pp. 354t-359t, 1963.
- [26] H. Faiz, “Étude Du Mécanisme De Corrosion Atmosphérique À Long Terme Des Aciers : Nouvelles Stratégies De Protection Des Aciers Du Patrimoine Culturel,” p. 155, 2012.
- [27] M. Barbalat and M. Barbalat, “Apport des techniques électrochimiques pour l’ amélioration de l’ estimation de l’ efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées To cite this version : HAL Id : tel-00816003 Discipline : Génie des Matériaux Apport des techniques él,” 2013.
- [28] B. Normand, C. Cabrillac, J. Crousier, and J. J. Rameau, “Méthodes électrochimiques classiques de caractérisation. Présentation et recommandations pour l’analyse de la corrosion des métaux,” *Rev. Metall. Cah. D’Informations Tech.*, vol. 99, no. 9, pp. 689–700, 2002, [doi: 10.1051/metal:2002167](https://doi.org/10.1051/metal:2002167).
- [29] L. Lavigne, “Evaluation d essais de corrosion realises en laboratoire et dans un epurateur humide,” *Eval. d essais Corros. Realis. en Lab. dans un epurateur humide*, 1991, [doi: 10.1522/1465470](https://doi.org/10.1522/1465470).
- [30] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, “Electrochimie, des concepts aux applications,” *Sci. Sup Chim.*, p. 418, 2005.
- [31] E. Types, “C . Working Electrodes,” pp. 2–5, 2018.
- [32] G. Detailing and M. R. Electrodes, “Reference Electrode Storage and Master Reference Electrodes A Guide Detailing the Advantages and Setup of Master Reference Electrodes,” vol. 10031, pp. 1–8, 2008.
- [33] M. Dr. Y, “Méthodes électrochimique,” vol. 2, 2020.
- [34] B. Le Gorrec and C. Montella, “Electrochimiques En Solution Aqueuse,” no. December, pp. 1–19, 2004.
- [35] L. Etcheverry, A. Ing, C. Laboratoire, C. Michel, C. Ie, and C. Universit, “Partage d ’ expérience,” *Interfaces (Providence).*, 2005.
- [36] 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.
- [37] E. L. Liening, “Electrochemical Corrosion Testing Techniques,” *Natl. Assoc. Corros. Eng. Process Ind. Corros. Theory Pract.*, pp. 85–122, 1986.
- [38] J. L. Bard, A. J., Faulkner, L. R., & Brisset, “Electrochimie principes, méthodes et applications.” 1996 .
- [39] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, and H. Takenouti, *Alternating current impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion rate determinatio. 0*, 1981.
- [40] B. ; TREMILLON and G. DURAND, “Electrochemistry : laws governing the process,” *Techniques.*, PARIS, 2000.
- [41] D. LANDOLT, *Corrosion et chimie de surface des materiaux*, Presses po. LAUSSANE, 1993.
- [42] B. Tassadit, “etude de la nocivite des defauts dans les canalisations sous environnement hydrogene membres.”
- [43] O. Benali, “Étude électrochimique de l’inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d’un dérivé de la théorie, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l’acier au carbone XC38,” 2011.



Résumé

Ce travail est consacré à l'étude du comportement électrochimique de deux types d'aciers (acier au carbone X70 et acier inoxydable à 21% de chrome) vis-à-vis de la corrosion dans différents milieux à savoir, NaCl à 3,5% et dans l'eau albienne.

Les résultats obtenus ont montré une diminution de la densité du courant de corrosion et une augmentation de la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable avec 21% de chrome, qui est due à la présence de ce dernier. Ce travail a été effectué par des techniques d'analyses électrochimiques stationnaires (suivi du potentiel en circuit ouvert et des tests de polarisations) et des méthodes électrochimiques non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)).

Mots clés

Acier inoxydable, duplex, corrosion, Rp, SIE, suivi d'OCP

Abstract

This work is devoted to the study of the electrochemical behavior of two types of steels (X70 carbon steel and 21% chromium stainless steel) with respect to corrosion in different 3.5% NaCl media and in albian water.

The results obtained showed a decrease in the density of the corrosion current and an increase in the corrosion resistance of stainless steel by 21% chromium, which is due to the presence of the latter. This work was carried out by stationary electrochemical analysis techniques (monitoring of open circuit potential and polarization test) and non-stationary electrochemical methods (electrochemical impedance spectroscopy (EIS)).

Keywords

Stainless steel, duplex, corrosion, polarization resistance, EIS, OCP monitoring.

ملخص

تم تخصيص هذا العمل لدراسة السلوك الكهروكيميائي لأنواع من الفولاذ (X70 الكربون الصلب والفولاذ المقاوم للصدأ 21% الكروم) فيما يتعلق بالتآكل في وسائط مختلفة 5.3% كلوريد الصوديوم وفي المياه البيضاء. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها انخفاضاً في كثافة تيار التآكل وزيادة مقاومة التآكل للفولاذ المقاوم للصدأ بنسبة 21% كروم، ويرجع ذلك إلى وجود الأخير. تم تنفيذ هذا العمل من خلال تقنيات التحليلات الكهروكيميائية الثابتة (مراقبة جهد الدائرة المفتوحة واختبار الاستقطاب) والطرق الكهروكيميائية غير الثابتة (مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية).

كلمات مفتاحية

الفولاذ المقاوم للصدأ، تآكل، مقاومة الاستقطاب، التحليل الطيفي للإعاقة الكهروكيميائية، المراقبة المحتملة للدائرة المفتوحة.