

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

**Mémoire de fin d'études pour l'obtention
du diplôme d'ingénieur d'Etat en Métallurgie**

*Caractérisation électrochimique d'un
revêtement inoxydable projeté thermiquement
sur un acier de construction pétrolière*

Proposé et encadré par :

**Pr. M. LARIBI
Mme. M. ALLAOUA**

Réalisé par :

Mlle Fatima MEROUANI

Promotion juin 2010

ملخص:

لدراسة التغير في الخصائص الكهروكيميائية لغطاء عازل من معدن غير قابل للأكسدة E80 قذف حراريا بواسطة طريقة القوس الكهربائي على معدن من نوع IPA 5X L65 ' تم الاستعانة بمجموعة من التجارب الكهروكيميائية و المجهرية في محلولين مؤكسدين مختلفين ، حيث تمكنا من التأكد أن الغطاء العازل قد خفض من سرعة التآكل خاصة في المياه الباطنية:

الكلمة المفتاح: معدن ، التآكل ، القذف الحراري معدن غير قابل للأكسدة التجارب الكهروكيميائية.

Résumé :

L'évolution du comportement électrochimique du revêtement en acier inoxydable de nuance E80 projeté thermiquement sur un acier au carbone de nuance API 5L X65 a été déterminée à partir d'essais électrochimiques et métallographiques dans deux milieux corrosifs différents. Nous avons constaté que le revêtement a provoqué une réduction significative de la vitesse de corrosion particulièrement dans l'eau de gisement par rapport à l'eau de mer qui était plus corrosive.

Mots clés: Acier API 5L X65, corrosion, projection thermique, acier inox, métallographie, essais électrochimiques.

Abstract:

In this work, we study the electrochemical behavior of a stainless steel coating (E80) thermally sprayed on an API 5L X65 carbon steel in two different corrosive mediums. The electrochemical and metallographic studies showed that the coating has reduced significantly the speed of corrosion particularly in earth-water compared to sea water which was more corrosive.

Key words: API 5L X65 steel, corrosion, thermal spraying, stainless steel, metallography, electrochemical tests.

Remerciements

Je tiens à remercier **DIEU** tout puissant de m'avoir guidée et de m'avoir permis de réaliser ce modeste travail.

En préambule à ce manuscrite, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenue et aidée à la réalisation de ce travail.

En premier lieu, je remercie **Mme N. KECHOUD** d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur **K. ABADLI**, et à monsieur **H. YOUSFI**, pour leurs participations au jury de ce mémoire comme examinateurs.

Mes grands remerciements vont à monsieur **M. LARIBI**, qui a été l'encadreur de ce mémoire. Je ne saurais jamais assez le remercier pour l'énergie qu'il a dépensée afin que je puisse réaliser ce travail. Je le remercie aussi pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et sa grande disponibilité scientifique.

Mes grands remerciements vont également à **Mme. M. ALLAOUA**, pour avoir accepté d'être co-promotrice de cette étude. Ces commentaires et suggestions ont été d'une grande aide dans la finalisation de ce travail et aussi pour toutes les connaissances qu'elle m'apportes, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel du Centre de Recherche et Développement (CRD) SONATRACH- BOUMERDES et particulièrement à **Mr ADJEB** Directeur des Laboratoires de Traitements des Hydrocarbures (TRH) pour son accueil au sein de sa direction et je souhaite aussi associer à ces remerciements **Mr NAOUI** (Labo de Métallurgie) pour son aide précieuse et son suivi au quotidien, Sans oublier **Mme N.ALEM** et **Mme K. KHETIB** (labo Stratigraphie), **Melle KHOUKHI** (Labo de Corrosion) **Mr MALKI** et **Mr OUMANSOUR** (Labo de Traitements des eaux), **Mr HOUACHE** (labo raffinage).

Je remercie toutes les personnes du laboratoire de corrosion/CRD pour leur contribution à une ambiance du travail agréable.

Mes remerciements vont également à tout le personnel de l'entreprise « ALGERIE METALLISATION », et particulièrement à **Mr S.YOUNES** pour m'avoir permis d'accéder à l'atelier et effectuer l'application des revêtements.

Je remercie également le corps enseignant du Département **Métallurgie**, de l'Ecole Nationale Polytechnique..

Je remercie enfin ma famille pour son soutien sans faille durant ces années.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents

À mes frères et ma sœur

À tous mes Amis

Et à tous ceux qui me sont chers

Fatima

Liste des figures

Figure I.1. Les principaux types de la corrosion.....	05
Figure I.2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau de gisement en fonction du pH.....	08
Figure I.3. Schéma de transformation des oxydes de fer par corrosion sur canalisation de gaz naturel	12
Figure II.1. La protection cathodique par soutirage de courant	14
Figure II.2. Diagramme d'Evans en absence et en présence d'inhibiteur cathodique....	14
Figure II.3. Diagramme d'Evans en absence et en présence d'inhibiteur anodique.....	15
Figure II.4. Principe fondamental de la projection thermique.....	16
Figure II.5. observation macroscopique de la structure d'un dépôt.....	16
Figure II.6. Principe de procédé à la flamme.....	17
Figure II.7. Principe de projection à arc.....	18
Figure II.8. Principe de projection plasma.....	19
Figure II.9. Principe de projection par détonation.....	20
Figure II.10. Principe de projection HVO.....	21
Figure II.11. Principe de projection à froid.....	22
Figure II.12. La variation de la température du gaz en fonction de la vitesse des particules des différents types de projection.....	23
Figure III.1. Schéma de la technique de projection à arc électrique.....	25
Figure III.2. Schéma de l'électrode de travail.....	30
Figure III.3. Chaîne de mesure électrochimique	31
Figure III.4. Cellule de mesure électrochimique.....	32
Figure III.5. Positionnement de l'électrode de référence par rapport à la surface de l'électrode travail.....	32
Figure III.6. Droite de Tafel pour la détermination du courant de corrosion.....	38
Figure III.7. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	39

Figure III.8. Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique.....	
Figure III.9. Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique.....	40
Figure III.10. Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.....	41
Figure III.11. Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.....	42
Figure III.12. Modèle physique du revêtement parfait et le circuit électrique équivalent.....	43
Figure III.13. Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte.....	44
Figure III.14. Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal.....	44
Figure III.15. Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière.....	45
Figure IV.1. Microstructure de l'acier au carbone obtenue par microscope optique avant corrosion.....	45
Figure IV.2. Micrographies interfaciales du dépôt 80E réalisé par projection thermique.....	47
Figure IV.3. micrographie du dépôt.....	47
Figure IV.4. Micrographie du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X6.....	48
Figure IV.5. Micrographie du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X6.....	49
Figure IV.6. Micrographie du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X6.....	50
Figure IV.7. Suivi du potentiel libre de l'acier au carbone dans des deux milieux corrosifs.....	51
Figure IV.8. Courbes de polarisation du métal nu dans les deux milieux étudiés.....	53
Figure IV.9. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone après 3h d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.....	55
Figure IV.10. Suivi du potentiel libre du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.....	57

Figure IV.11. Suivi du potentiel libre du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.....	58
Figure IV.12. Suivi du potentiel de corrosion durant l'immersion du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.....	59
Figure IV.13. Suivi du potentiel de corrosion durant l'immersion du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.....	60
Figure IV.14. Evolution des diagrammes d'impédance du revêtement avec le temps d'immersion dans l'eau de gisement.....	62
Figure IV.15. Représentation de l'impédance du revêtement après 2h d'immersion dans l'eau de gisement.....	63
Figure IV.16. Evolution des diagrammes d'impédance du revêtement avec le temps d'immersion dans l'eau de mer.....	65
Figure IV.17. Diagrammes d'impédance électrochimique du revêtement après 3h d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.....	67
Figure IV.18. Diagrammes d'impédance électrochimique du revêtement après 1j d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.....	67
Figure IV.19. Diagrammes d'impédance électrochimique du revêtement après 2j d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.....	68
Figure IV.20. Diagrammes d'impédance électrochimique du revêtement après 3j d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.....	68
Figure IV.21. Micrographies de l'échantillon après 7 jours d'immersion dans l'eau de gisement sans décapage	69
Figure IV.22. Micrographies de l'échantillon après immersion de 7 jours dans l'eau de gisement avec décapage.....	69
Figure IV.23. Une photo prise après test d'immersion pendant 7 jours dans l'eau de gisement.....	70
Figure IV.24. Micrographies de l'échantillon après immersion de 7 jours dans l'eau de mer sans décapage.....	71
Figure IV.25. Micrographies de l'échantillon après immersion de 7 jours dans l'eau de mer avec décapage.....	71
Figure IV.26. Une photo prise après test d'immersion pendant 7 jours dans l'eau de mer.....	72
Figure IV.27. Vue des piqures du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X65 après test d'immersion dans l'eau de gisement.....	73

Figure IV.28. Vue des piqures du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X65 après test d'immersion dans l'eau de gisement.....	74
Figure IV.29. Vue des piqures du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X65 après test d'immersion dans l'eau de mer.....	75
Figure IV.30. Vue des piqures du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X65 après test d'immersion dans l'eau de mer.....	76

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les facteurs de corrosion	07
Tableau II.1. Paramètres des différents types de projection	23
Tableau III.1. Composition chimique des fils en acier inoxydable E80.....	24
Tableau III.2. paramètres de projection thermique	25
Tableau III.3. Composition chimique de l'acier au carbone API 5L X65.....	26
Tableau III.4. Composition chimique préconisée par la spécification API 5L	27
Tableau III.5. Caractéristiques mécaniques de l'acier API 5L X65	27
Tableau III.6. La composition chimique du milieu corrosif.	33
Tableau III.7. Les conditions opératoires des essais électrochimiques.....	34
Tableau III.8. Les paramètres des essais électrochimiques.....	35
Tableau IV.1. Potentiel libres du substrat immergé dans les deux milieux.....	52
Tableau IV.2. Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone	53
Tableau IV.3. Paramètres électriques de l'interface métal/solution, lors de l'immersion du métal nu dans les deux milieux considérés.....	56
Tableau IV.4. Les valeurs du potentiel enregistrées en fonction du temps d'immersion du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.....	58
Tableau IV.5. Les valeurs du potentiel enregistrées en fonction du temps d'immersion du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.....	58
Tableau IV.6. Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.....	60
Tableau IV.7. Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation substrat et du revêtement dans l'eau de mer.....	60
Tableau IV.8. Valeurs des résistances et des capacités enregistrées en fonction de temps d'immersion, pour l'électrode immergée dans l'eau de gisement.....	64
Tableau IV.9. Valeurs des résistances et des capacités enregistrées en fonction de temps d'immersion, pour l'électrode immergée dans l'eau de mer.....	66

TABLE DE MATIERE

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Etude Bibliographique

Chapitre I. Généralités sur la corrosion dans les installations pétrolières

I.1. Définition de la corrosion	03
I.2. Types de corrosion d'un métal	03
I.3. Formes de la corrosion	04
I.4. Facteurs de la corrosion	06
I.5. Les cas les plus fréquents de corrosion en production pétrolière	07
I.6. Comportement à la corrosion des aciers au carbone	08
I.7. La corrosion par l'eau de gisement et l'eau de mer.....	09
I.7.1. Les variables de la corrosion par l'eau.....	09
I.7.1.1. Nature de l'eau.....	09
a. L'oxygène.....	09
b. Les sels.....	10
c. Les gaz acides	10
d. Les acides minéraux.....	10
I.7.1.2. la température.....	10
I.7.2. La corrosion des bacs de stockage par l'eau de gisement.....	11
I.7.3. La corrosion des pipes dans l'eau de mer	11
I.8. Différent types d'oxydes issus de la corrosion de l'acier	12

Chapitre II. Moyens de Protection Contre la Corrosion

II.1. Protection cathodique	13
II.1.1. Protection cathodique par anode sacrificielle.....	13
II.1.2. Protection par soutirage de courant	13
II.2. Protection par inhibiteurs de corrosion	14
II.3. Protection par revêtements	15
II.3.1. Principe de la projection thermique.....	15
II.3.2. techniques de projection thermique.....	17
II.3.2.1. Procédé à la flamme	17
II.3.2.2. Projection à l'arc	18
II.3.2.3. Projection plasma	18
II.3.2.4. Projection par détonation	20
II.3.2.5. Projection HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)	21
II.3.2.6. Projection à froid	21

Etude Expérimentales

Chapitre III. Matériaux et Méthodes

III.1. Matériaux étudiés.....	24
a. Le substrat.....	24
b. Le dépôt projeté.....	24
III.2. Caractérisation des matériaux.....	26
III.2.1. Technique d'analyse chimique.....	26
III.2.2. Caractérisation métallographique.....	27
III.2.2.1. Préparation de l'échantillon.....	28
III.2.2.2. Microscopie optique.....	28
III.2.2.3. Microscopie électronique à balayage.....	29
III.2.3. Mesure de l'épaisseur.....	29
III.3. Caractérisation électrochimique.....	30
III.3.1. Préparation des électrodes de travail.....	30
III.3.2. Montage électrochimique.....	30
III.3.3. Les solutions électrolytiques utilisées	33
III.3.4. Conditions opératoires.....	34
III.3.5. Paramètres des essais électrochimiques.....	34
III.3.6. Procédures communes des essais électrochimiques.....	35
III.3.6.1. Mesure du potentiel libre.....	36
III.3.6.2. Polarisation potentiodynamique.....	36
a. Principe.....	36
b. Traitement des courbes $\log(i)=f(E)$	36
c. Droites de Tafel.....	37
III.3.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	38
III.3.6.3.1. Principe de la méthode	39
III.3.6.3.2. Circuit équivalent	41
a. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques	41
b. Adsorption à l'électrode	42
c. Diffusion	42
III.3.6.3.3. Application de la SIE aux revêtements.....	43
III.3.6.3.4. Les avantages et les inconvénients de la SIE.....	45
 Chapitre VI : Résultats et Discussion	
IV.1. Résultats obtenus au microscope optique avant corrosion.....	46
IV.2. Résultats obtenus au MEB avant corrosion.....	48
IV.3. Mesure de l'épaisseur.....	50

IV.4. Caractérisation électrochimique.....	51
IV.4.1. Etude du substrat.....	51
IV.4.1.1. Suivi du potentiel à l'abandon.....	51
IV.4.1.2. Les courbes de polarisation.....	52
IV.4.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	54
IV.4.2. Etude du revêtement.....	56
IV.4.2.1. Suivi du potentiel à l'abandon.....	56
IV.4.2.1.1. Comparaison entre le potentiel à l'abandon du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.....	57
IV.4.2.1.2. Comparaison entre le potentiel à l'abandon du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.....	58
IV.4.2.2. Les courbes de polarisation.....	59
IV.4.2.2.1. Comparaison entre les courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.....	59
IV.4.2.2.1. Comparaison entre les courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.....	60
IV.4.2.3. Utilisation d'impédance électrochimique pour l'étude du comportement électrochimique du revêtement.....	61
IV.5. Résultats obtenus au microscope optique après corrosion.....	69
IV.5.1. Electrode immergée dans l'eau de gisement.....	69
IV.5.2. Electrode immergée dans l'eau de mer.....	70
IV.6. Résultats obtenus au MEB après corrosion.....	72
IV.6.1. Electrode immergée dans l'eau de gisement.....	72
IV.6.2. Electrode immergée dans l'eau de mer.....	75
Conclusion générale.....	77
Références Bibliographiques.....	79

Introduction

La corrosion affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques. Elle touche toute réalisation de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites, production d'énergie, génie civil, matériaux médicaux, industrie pétrolières (pipelines, séparateurs, bacs de stockage, tubes des échangeurs de chaleur, colonnes, pompes, plateaux de colonnes...).

Elle peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques et engendre la réduction de la durée de vie des installations, sous l'influence de paramètres divers de son environnement. La corrosion des métaux regroupe de multiples phénomènes liés au milieu dans lequel elle se déroule, ces phénomènes dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les un avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées...etc. L'agressivité du milieu découle notamment de ses propriétés physico-chimiques : conductivité élevée due à une salinité importante, forte teneur en ions chlorure, oxygène dissout...etc. Cette agressivité se trouve également renforcée par l'action des organismes vivants (bactéries, micro-algues..) contenus dans les milieux.

Dans le secteur des hydrocarbures, la majorité des équipements (tubing, séparateurs, bacs de stockage, pipelines, colonnes, échangeurs,...) sont en acier au carbone. Ces aciers représentent environ 90 pour cent en volume de l'acier utilisé. Leurs applications résident dans les constructions des canalisations destinées au transport et au stockage du gaz et du pétrole ; les exigences principales des aciers au carbone sont : résistance mécanique élevée, ductilité, ténacité élevée, et une bonne soudabilité. Le problème de corrosion de cet acier par le dioxyde de carbone (CO₂) est inévitable. Il est considéré comme un problème majeur dans les installations de pétrole et de gaz.

Les moyens de lutte sont multiples et doivent être appropriés à chaque cas. La prévention demeure la meilleure solution pour éviter ou atténuer la corrosion des métaux.

La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface. Si la couche de revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée.

C'est pour cette raison qu'on veut appliquer un revêtement en acier inoxydable, résistant à la corrosion par CO₂, ce qui n'est pas le cas de l'acier au carbone.

Dans le présent travail, on s'intéresse à l'étude du comportement électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable sur un acier au carbone de nuance API 5L X65 réalisé par projection thermique à l'arc électrique

La projection thermique fait partie des techniques des traitements de surface par voie sèche. Cette technique permet de réaliser des revêtements épais (généralement de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres) de natures très variées sur des substrats (pièce à revêtir) tout aussi variés.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion générale.

- *Le premier chapitre de ce mémoire est un résumé succinct des connaissances concernant la corrosion aqueuse et ses facteurs, et rassemble quelques données publiées sur les propriétés et les caractéristiques des aciers au carbone ainsi que la corrosion rencontrée dans les installations pétrolières. Cette étude nous a aussi permis de dresser une liste des paramètres influençant cette corrosion.*
- *Le second chapitre présente tout d'abord une brève étude sur les différentes techniques de protection contre la corrosion suivie d'une étude plus approfondie sur le procédé de la projection thermique.*
- *Le troisième chapitre résume les différentes méthodes métallographiques et électrochimiques d'analyse de la caractérisation du revêtement ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail.*
- *Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des différents résultats obtenus, suivie par des discussions et des interprétations.*

Et on terminera ce travail par une conclusion générale.

Les ouvrages en acier au carbone enterrés ou en contact avec un électrolyte, sont soumis aux phénomènes de corrosion qui, après un temps plus ou moins long, les rendent impropres à remplir le rôle pour lequel ils ont été conçus et peuvent entraîner des dommages excessivement importants.

Il est admis, actuellement que la plupart des phénomènes de corrosion sont d'origine électrochimique. Les structures métalliques sont assimilables à des électrodes métalliques plongées dans un électrolyte constitué par le milieu ambiant. Elles sont donc soumises aux lois de l'électrochimie.

Dans ce chapitre, nous ferons une synthèse bibliographique concernant la corrosion. On parlera des cas les plus fréquents de corrosion en production pétrolière pour terminer avec la corrosion de l'acier au carbone dans les deux milieux étudiés.

I. GENERALITES SUR LA CORROSION

I.1. Définition

Du point de vue étymologique, le mot *corrosion* appartient à la même famille que le mot latin *corroder* qui signifie ronger, attaquer. D'une manière générale, la corrosion peut être définie comme étant l'oxydation des matériaux métalliques au contact d'un environnement plus ou moins agressif, et leur transformation en composés chimique nouveau [1].

I.2. Types de corrosion d'un métal

Il existe trois types de corrosion :

- a. **La corrosion chimique** : qui est l'attaque chimique d'un métal par un milieu corrosif non électriquement conducteur.
- b. **La corrosion électrochimique** : est plus fréquente que les autres types d'attaque corrosive et la plus dangereuse ; on la rencontre dans les milieux corrosifs électriquement conducteurs.
- c. **La corrosion bactérienne** : elle est due à un métabolisme bactérien dont le mécanisme est analogue à celui de la corrosion électrochimique. Ce type de corrosion est essentiellement rencontré dans les installations d'injection d'eau [2].

I.3. Formes de la corrosion

Les principales formes de corrosion sont décrites ci-dessous ; certaines de ces formes sont illustrées par la figure I.1.

- ◆ **Corrosion uniforme ou généralisée** : elle affecte de manière homogène l'ensemble de la surface du métal en contact avec le milieu corrosif, elle se traduit par une diminution de la surface par unité de temps.
- ◆ **Corrosion par piqures** : il s'agit d'attaques ponctuelles localisées à des sites anodiques, qui sont très peu étendus par rapport au reste de la surface métallique qui adopte un comportement cathodique.
- ◆ **Corrosion galvanique** : peut être provoqué par le contact de deux matériaux dont les potentiels électrochimiques sont différents, ou deux parties d'un même métal hétérogène (inclusion, joints de grains).
- ◆ **Corrosion intergranulaire** : dans cette forme de corrosion, l'attaque corrosive se propage dans la masse du métal en suivant les lignes de contact des phases microstructurales ; ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impureté dans le joint, soit à l'enrichissement local en l'un des constituants. Elle conduit à une perte de la résistance mécanique du métal.
- ◆ **Corrosion sélective** : c'est une attaque corrosive qui touche, en particulier, un seul élément constitutif de l'alliage ; cette forme de corrosion conduit à une perte totale de la résistance mécanique, sans perte apparente de matière.
- ◆ **Corrosion caverneuse** : Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets.
- ◆ **Corrosion fissurante sous tension** : elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques statiques existant à l'intérieur du métal et d'une attaque corrosive du milieu environnant.
- ◆ **Corrosion érosion**: action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière (métal exposé à l'écoulement rapide d'un fluide) [3, 4, 5].

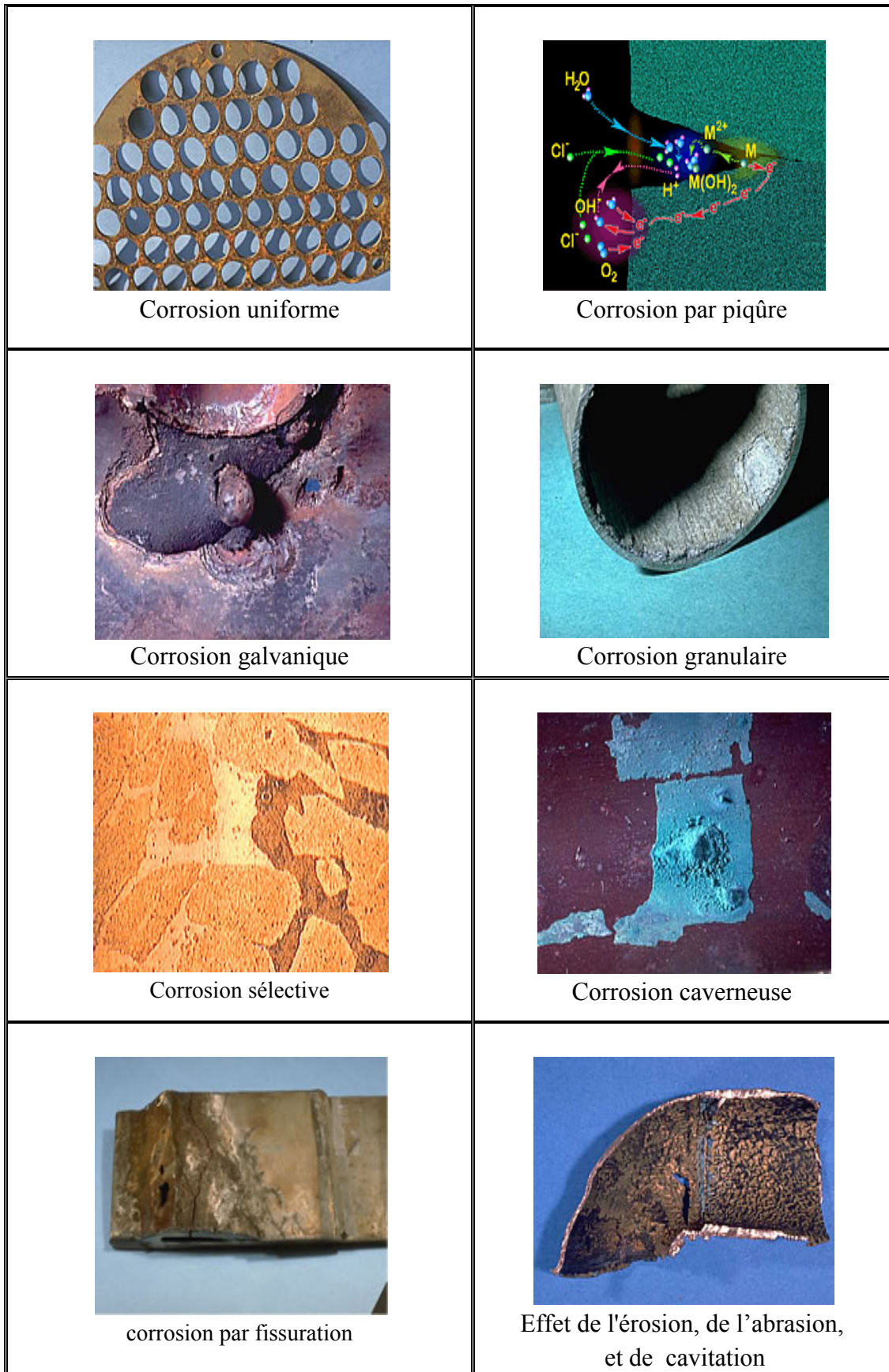


Figure I.1. Les principaux types de la corrosion [6].

I.4. Facteurs de la corrosion

Les principaux facteurs qui régissent l'importance, le type et la forme de corrosion de manière générale, et des installations pétrolières de manière particulières sont :

- ◆ L'humidité au contact des parois métalliques,
- ◆ Les espèces réductibles dissoutes dans le milieu corrosif ; ces oxydants entretiennent la corrosion. Ces espèces peuvent être :
 - ▶ Les protons, on parle alors d'une corrosion acide,
 - ▶ L'oxygène dissous, ce qui conduit à une corrosion par aération.
- ◆ Les chlorures dans l'eau ; leurs présence :
 - ▶ augmente la corrosivité du milieu,
 - ▶ diminue le pouvoir protecteur des dépôts de surface et conduit à des attaques localisées.
- ◆ Les paramètres physiques comme la température et la pression du milieu influent sur la vitesse de corrosion.
- ◆ Le régime hydrodynamique de l'écoulement du fluide transporté ou du milieu corrosif.
- ◆ La présence dans le milieu corrosif de certaines bactéries en liaison avec des substances chimiques bien précises (bactéries sulfato-réductrices, par exemple) peut augmenter la vitesse de corrosion en provoquant une dépolarisation accrue des cathodes [3, 4].

Le tableau I.1 rassemble les principaux facteurs de corrosion.

Tableau I.1. Les facteurs de corrosion [7].

Milieu corrosif	Matériau métallique
Concentration du réactif Impuretés Teneur en oxygène PH du milieu Température Pression Présence de bactéries Particules solides Addition d'inhibiteur/ bactéricide	Composition du métal ou de l'alliage et sa microstructure Procédé d'élaboration Impureté dans l'alliage Traitement mécanique Traitement thermique Additions protections
Conditions d'emploi	Influence du temps
Etats de surface Forme des pièces Moyens de protection Sollicitation mécanique Procédés d'assemblage	Vieillissement Tension mécanique Température Modification des revêtements protecteurs

I.5. Les cas les plus fréquents de corrosion en production pétrolière

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les installations en acier au carbone sont causés par les substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans les bruts.

La corrosion apparaît quand l'eau contenue dans le brut entre en contact avec la paroi métallique pendant un temps suffisant pour pouvoir amorcer une corrosion localisée, et ce qu'elle que soit la teneur en eau de l'effluent. Les facteurs rendant l'eau corrosive sont :

- ▶ Le gaz carbonique (CO_2) dont la présence abaisse le pH provoquant ainsi une corrosion électrochimique.
- ▶ Le sulfure d'hydrogène (H_2S) provoque les phénomènes de corrosion variés suivant la nature des métaux et les conditions de production.
- ▶ Les bactéries essentiellement sulfato-réductrices [2].

I.6. Comportement à la corrosion des aciers au carbone

La corrosion est la réaction d'un matériau avec son environnement. Elle provoque son altération et peut conduire à une atteinte aux fonctions d'un élément de construction ou d'un système entier de construction. Les milieux qui provoquent la corrosion des métaux sont de natures différentes [8].

- ▶ Des gaz portés à haute température ;
- ▶ Des sels et des métaux fondus ;
- ▶ Des milieux liquides.

Une importance particulière est accordée à ces derniers car la plus part des sources de corrosion des métaux se trouvent surtout dans l'environnement naturel et dans les techniques utilisées à des températures pas trop élevées. Cependant, cela ne veut pas dire que les métaux ne se corrodent qu'en phase liquide, ils peuvent aussi se corroder dans l'atmosphère et se recouvrir d'un film d'électrolyte tout à fait invisible.

Comme beaucoup d'autres métaux, l'acier au carbone ne possède pas une bonne résistance à la corrosion humide. Lorsqu'il est exposé aux intempéries naturelles et aux milieux corrosifs artificiels et techniques, il a tendance à se rouiller [9].

En milieu aqueux, leur résistance à la corrosion est fonction du pH ; ainsi pour un pH acide, il y a réduction des protons et la corrosion est d'autant plus prononcée que le milieu est plus acide. Par contre, à un pH neutre, la diffusion de l'oxygène dissous contrôle la cinétique de corrosion comme le montre la figure I.2.

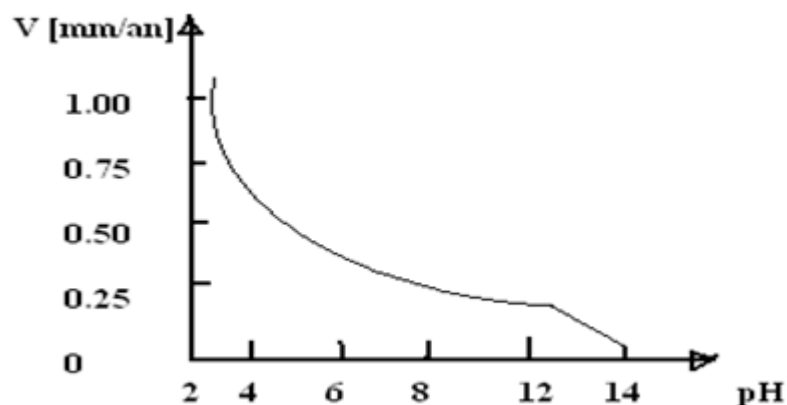


Figure I.2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau de gisement en fonction du pH [10].

Enfin en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée de l'acier et une forte réduction de la vitesse de corrosion.

De façon générale, la corrosion d'un acier au carbone est considérée comme uniforme. Sur le plan pratique, les problèmes les plus importants posés par la corrosion des puits, des conduites et des bacs de stockage, en aciers au carbone, sont causés par des substances chimiques telles que H_2S , CO_2 ... conduisant à une acidification de l'eau associée au brut [10].

1.7. La corrosion par l'eau de gisement et l'eau de mer

1.7.1. Les variables de la corrosion par l'eau

Les variables principales qui déterminent d'une manière générale la corrosion par l'eau sont :

1.7.1.1. Nature de l'eau

C'est la variable la plus complexe, ou interviennent : les gaz dissous (O_2 et CO_2), l'alcalinité (carbonates et bicarbonates), la dureté de l'eau et la présence de sels (chlorures et sulfates). L'existence de ces facteurs dans l'eau de drainage peut être déterminée par le biais d'analyses chimiques.

Les problèmes les plus importantes posés par la corrosion dans les puits et les équipements pétroliers (conduites et bacs) ne sont donc pas dus aux hydrocarbures proprement dits, mais sont causés par des substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans le brut et ses dérivés.

Cette corrosion apparaît quand l'eau contenue dans le brut et ses dérivés entre en contact avec la paroi métallique pendant un temps suffisant pour pouvoir amorcer une corrosion localisée et ce, quelle que soit la teneur en eau de l'effluent [11].

Les facteurs physico-chimiques sont :

a. L'oxygène

La corrosion de l'acier par l'eau pure est possible mais sa vitesse est très faible. En effet la seule espèce chimique réductible est constituée par les ions H^+ qui se trouvent en équilibre avec l'eau et les ions OH^- .

La teneur en oxygène (de l'ordre de 6 à 8 ppm [mg/l] dans les conditions normales) joue un rôle primordial en corrosion, en effet l' O_2 est une espèce chimique réductible qui conduit à une alcanisation locale de l'eau.

C'est en fait la combinaison eau-oxygène qui est la cause de la corrosion naturelle des métaux (qui donne la rouille dans le cas de l'acier). A température ambiante, dans l'eau neutre ou presque neutre, l'oxygène dissout est nécessaire pour obtenir une corrosion appréciable du fer [11].

b. Les sels

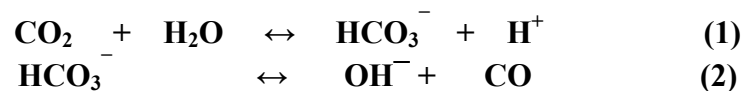
En réalité l'eau est également chargée de sels minéraux, c'est-à-dire d'un ensemble d'anions et de cations en équilibre électrique. Ces ions sont responsables de la bonne conductibilité électrique de l'eau, et jouent le rôle dans le processus électrochimique de la corrosion.

L'ion chlorure joue un rôle particulier du fait de son pouvoir d'adsorption sur les métaux [11].

c. Les gaz acides

L'augmentation de la concentration en ions H^+ du milieu électrolytique a pour conséquence une augmentation notable de la corrosion.

Un tel cas se présente quand il y a présence de CO_2 et H_2S , qui en se dissolvant dans l'eau conduisent à des pH acides suivant les réactions (1) et (2) [11].



d. Les acides minéraux

Comme pour les gaz acides (CO_2 , H_2S), la corrosion peut être fortement accélérée en présence d'acides tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, introduits pour l'acidification des puits.

Les produits de corrosion formés sont tous très solubles dans l'eau, ce qui fait que la corrosion soit linéaire en fonction du temps [11].

I.7.1.2. La température

La vitesse de corrosion croit en générale avec la température, mais l'effet de cette variable est lié à d'autres facteurs. Ainsi la vitesse de corrosion de l'acier doux par une eau de ville augmente de 30% quand la température passe de 20 à 30 °C, mais cet effet est contrarié au-dessus de 80 °C par la diminution de la solubilité de l'oxygène.

La température de service des bacs de stockage est comprise entre 20 et 45°C. On en déduit la forte concentration de corrosion au fond des réservoirs [11].

I.7.2. La corrosion des bacs de stockage par l'eau de gisement

L'eau s'introduit dans les bacs de stockage lors de la réception des produits pétroliers ou bien elle est introduite volontairement au moment du jaugeage et du paramétrage.

Cependant, l'eau est plus dense que les hydrocarbures et elle a tendance à se décanter au fond, puis elle sera évacuée à l'extérieur à travers des tubulures prévues à cet effet. Le problème est que cette eau persiste en faibles quantités même après drainage [11].

I.7.3. La corrosion des pipes dans l'eau de mer

Le milieu marin constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques. L'agressivité de l'eau de mer découle notamment de ses propriétés physico-chimique : conductivité élevée due à une importante et forte teneur en ions chlorure, oxygène dissous ... celle-ci se trouve également renforcée par l'action des organismes vivants (bactéries, micro algues...) contenus dans le milieu.

Les principaux facteurs de la corrosion en eau de mer sont couramment classés selon leur nature :

- Chimique : oxygène, salinité, pH, gaz carbonique
- Physique : vitesse des courants, température, pression
- Biologique : biofilms, salissures marines.

Les pipes exposés à l'eau de mer naturelle sont sujets à de la corrosion localisée tel que la corrosion par piqûres, la corrosion cavernueuse ou la corrosion sous contrainte ou encore la corrosion bactérienne, également appelée corrosion influencée par les micro-organismes (CIM). Ces formes de corrosion sont largement décrites dans les publications scientifiques. Le choix d'un acier devant être immergé en eau de mer est donc important ; cela nécessite une bonne connaissance des propriétés du matériau à l'égard de la corrosion dans le milieu d'exposition. A cet effet, il existe des recommandations et des tests spécifiques permettant de prévoir la tenue de l'alliage à la corrosion [12].

I.8. Différent types d'oxydes issus de la corrosion de l'acier

Lors de la dégradation de l'acier, différents oxydes de corrosion sont susceptibles de se former. Les conditions de formation et de transformation des différentes phases dépendent du milieu dans lequel ils se produisent et notamment de son évolution dans le temps. Les dépôts de produits de corrosion formés peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature [13]. Cependant, ces couches sont difficiles à caractériser car elles sont minces, pas toujours homogènes dans leurs épaisseurs, et leur nature change dès lors qu'elles sont extraites du milieu dans lequel elles se sont formées. Des méthodes d'analyses fines peuvent être utilisées pour caractériser ces produits.

Plusieurs auteurs confirment l'importance de la formation, à long terme, des dépôts dans les processus de corrosion de l'acier. Selon la nature des réactions limitantes dans la cinétique de dégradation, le processus global conduira à la croissance d'une couche protectrice ou non, voir une accélération de la corrosion (Figure I.3) [14].

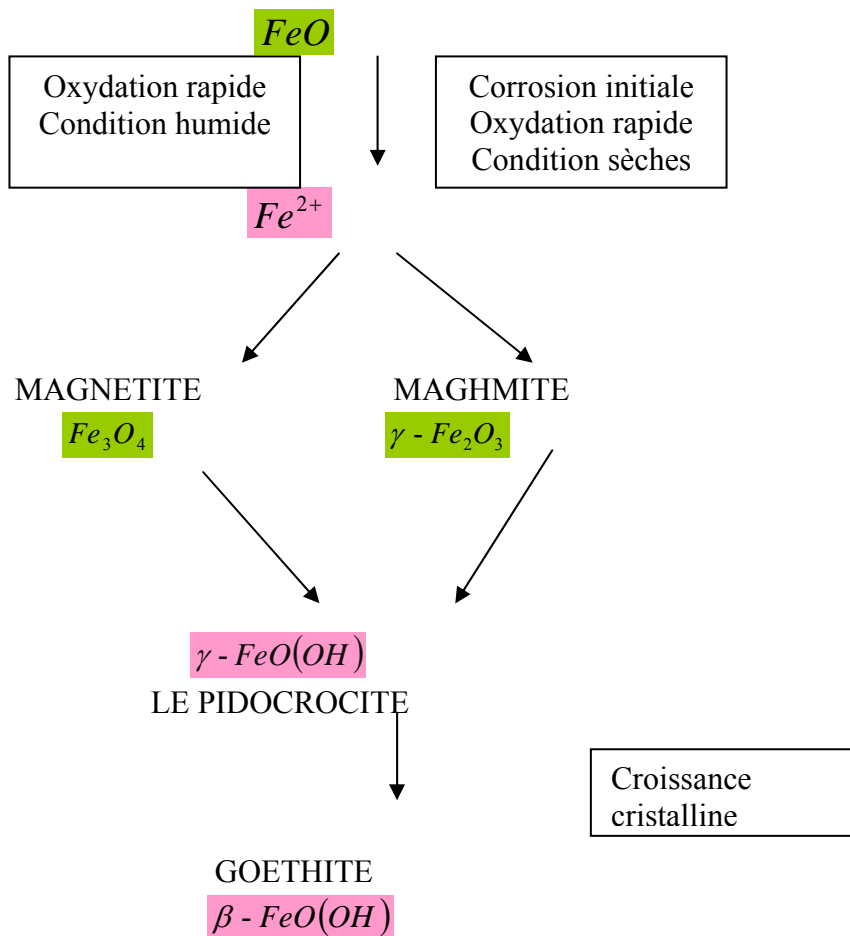


Figure I.3. Schéma de transformation des oxydes de fer par corrosion sur canalisation de gaz naturel [15].

Pour être efficaces, la protection et la lutte contre la corrosion, doivent surtout avoir un caractère préventif. Afin d'y parvenir, on peut agir, soit sur la composition du matériau pour le rendre résistant à l'attaque, soit sur la nature de la solution pour réduire son agressivité [16].

II. MOYENS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

II.1. Protection cathodique

La protection cathodique est une technique qui a pour objet de supprimer la corrosion d'un métal dans l'eau ou dans le sol. Elle agit directement sur le processus électrochimique d'attaque du métal en rendant son oxydation impossible grâce à un abaissement contrôlé du potentiel électrique de la structure à protéger ceci sous l'effet d'un courant cathodique [17].

Deux méthodes exposées ci-dessous peuvent être envisagées :

II.1.1. Protection cathodique par anode sacrificielle

La protection cathodique par anode réactive a pour objet de créer une pile avec deux métaux différents : l'acier de la surface à protéger (cathode) et un métal moins électropositif qui constitue l'anode (Zn, Al, Mg,...). Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution et permet de porter la surface à protéger au potentiel de non corrosion de l'acier [17].

II.1.2. Protection par soutirage de courant

C'est le mode de protection le plus utilisé. Mais c'est le plus délicat à réaliser sur les canalisations.

Le mot soutirage vient du système de protection qui consiste à (soutirer) de la structure à protéger, par l'intermédiaire d'une source électrique. La quantité de courant nécessaire pour porter la masse métallique à un potentiel suffisamment négatif.

Une source de courant continu débit dans un circuit comprenant :

- La conduite à protéger ;
- Le sol ;
- Une anode déversoir.

Le courant venant de l'anode déversoir traverse le sol, puis rentre dans la conduite au travers du revêtement, créant entre le sol et la conduite une chute de tension (ou abaissement de potentiel) qui rend la conduite négative par rapport au sol. Lorsque ce potentiel négatif de la conduite est suffisant, la protection est assurée [17].

Le principe de cette technique est schématisé dans la figure II.1.

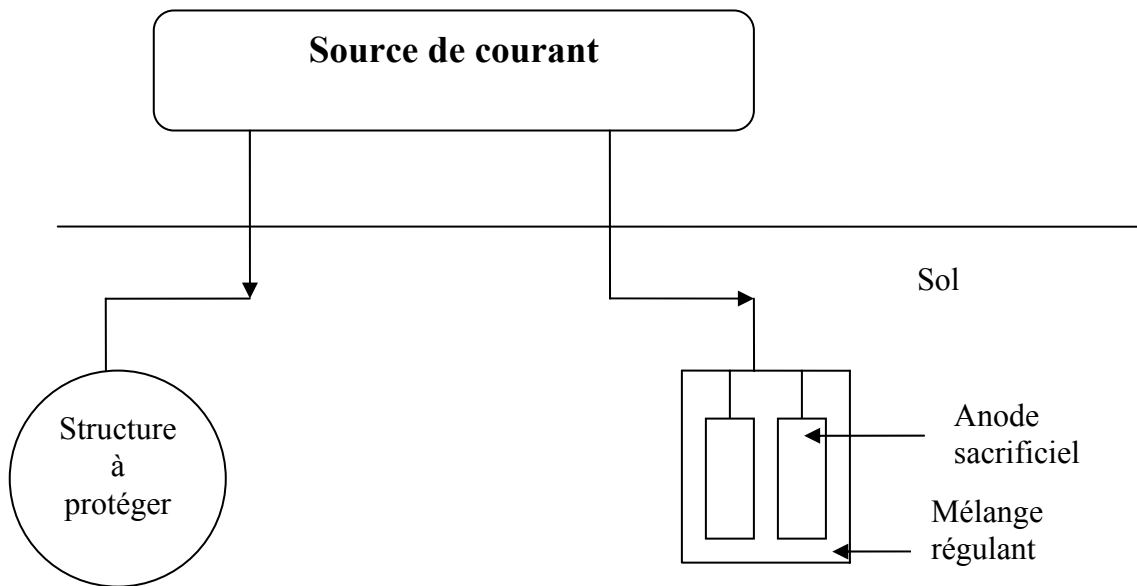


Figure II.1. La protection cathodique par soustraction de courant [17].

II.2. Protection par inhibiteur de corrosion

De nombreux problèmes de corrosion par H_2S et CO_2 , dissous dans les eaux saumâtres sont résolus par des dérivés aminés, appelés inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutés en très faible quantité dans le milieu agressif, suppriment les inconvénients de ce milieu, sans modification notable de ce milieu. L'inhibiteur s'adsorbe sous forme d'un film sur les surfaces métalliques et supprime ainsi le contact métal/eau [3].

Les figures (II.2 et II.3) représentent le diagramme d'EVANS ; ce dernier permet de représenter le déplacement du potentiel mixte du métal en présence et en absence d'un inhibiteur de corrosion.

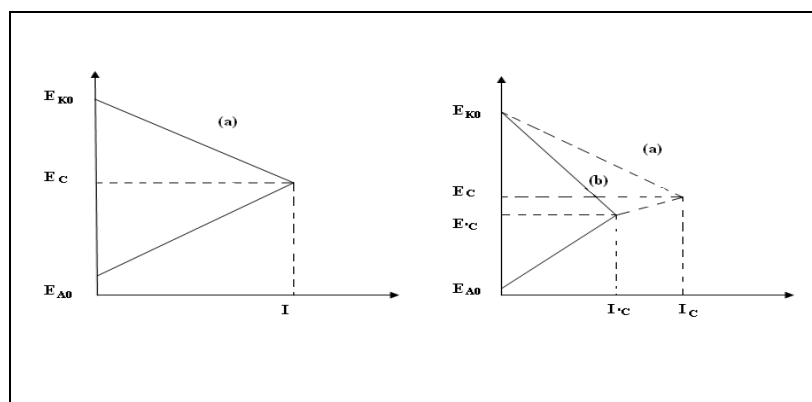


Figure II.2. Diagramme d'Evans : (a) en absence d'inhibiteur ; (b) en présence d'inhibiteur cathodique [2].

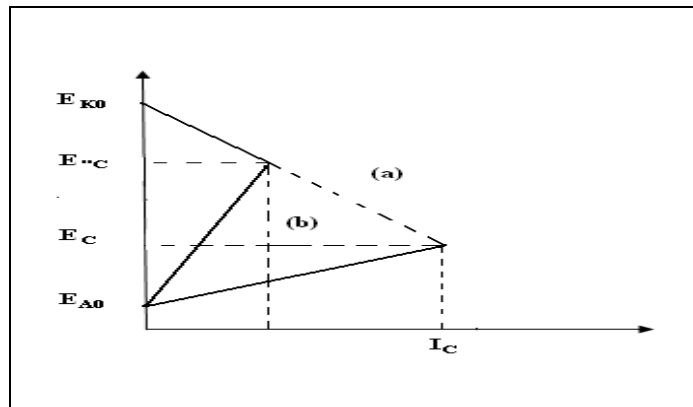


Figure II.3. Diagramme d'Evans : (a) en absence d'inhibiteur ;
(b) en présence d'inhibiteur anodique [2].

II.3. Protection par revêtements

C'est l'une des méthodes les plus pratiques et efficaces de prévention contre la corrosion, particulièrement quand on ne peut pas modifier l'environnement ou lorsque l'utilisation d'agents antibactériens est très coûteuse [18].

L'une de ces méthodes consistant à déposer un métal par projection thermique sur un autre métal.

II.3.1. Principe de la projection thermique

Déposer un revêtement par projection thermique sur un autre matériau est une technique nouvelle qui s'est beaucoup développée récemment. Bien que cette technique soit aujourd'hui industrialisée et soit très connue dans de nombreux domaines. Mais la protection anticorrosion reste le cas d'application le plus fréquent [19].

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés grâce auxquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie. La surface de base ne subit ainsi aucune fusion. L'adhérence du dépôt est mécanique.

La figure II.4 présente le principe général de la projection thermique : la matière à déposer, sous forme de poudre, de fil, de cordon ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière, et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir [20].

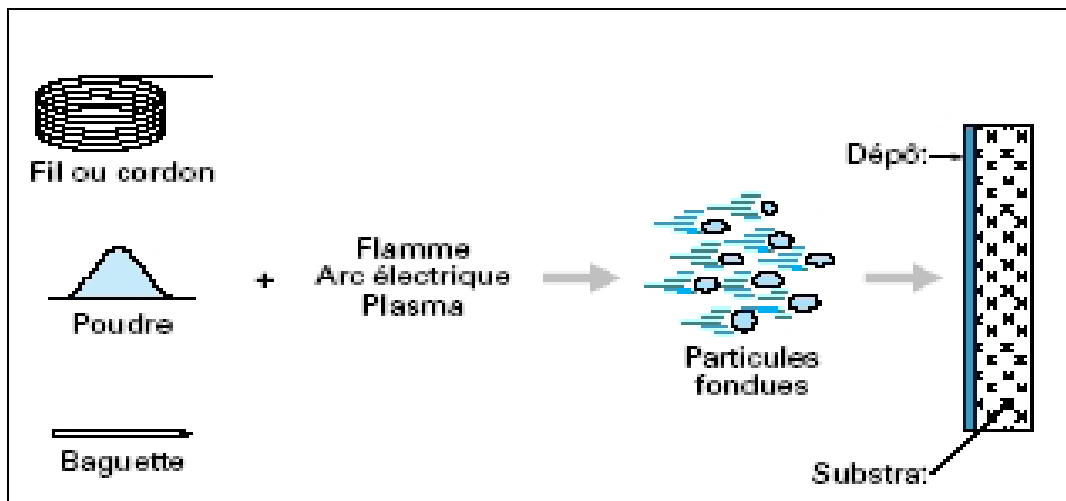


Figure II.4. Principe fondamental de la projection thermique [20].

Les dépôts formés par projection thermique sont obtenus par empilements successifs de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état pâteux. La structure ainsi formée est du type lamellaire [20].

Ces gouttelettes adhèrent au substrat soit par liaisons mécaniques, soit par liaisons métallurgiques.

Afin de réaliser un bon accrochage mécanique, la surface des pièces à revêtir est préalablement préparée pour en augmenter la rugosité et permettre aux particules de s'ancrer dans les irrégularités de surface comme le montre la figure II.5 [19].

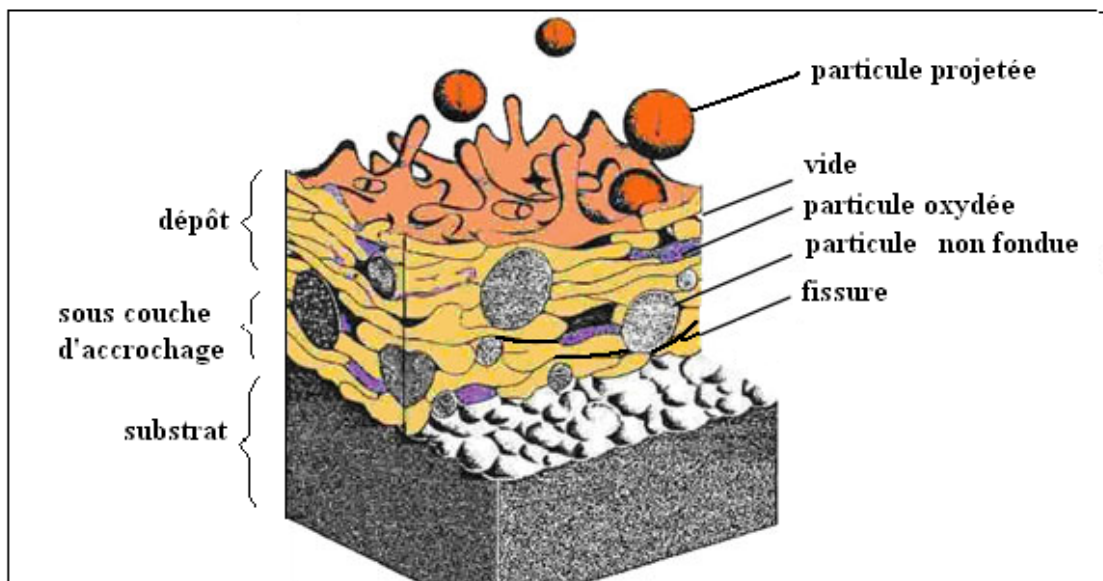


Figure II.5. observation macroscopique de la structure d'un dépôt [19].

II.3.2. Techniques de projection thermique

II.3.2.1. Procédé à la flamme

Parmi les techniques de projection thermique, la projection à la flamme est la plus simple et la moins coûteuse. On peut utiliser les matériaux sous forme de poudre ou de fil.

Le procédé utilise la réaction chimique entre l'oxygène et un gaz carburant de combustion (acétylène, hydrogène) pour produire une source de chaleur. Cette source thermique crée la flamme.

Dans le cas où le matériau d'apport est sous forme de fil, la seule fonction de la flamme est de fondre le matériau, ce dernier étant projeté par de l'air comprimé.

Dans le procédé de projection à la flamme avec poudre, les particules sont injectées dans la torche, puis fondues et projetées par la flamme.

Le principal avantage de cette technique est la grande variété des poudres utilisées offrant ainsi un large choix de revêtements.

Néanmoins, ce procédé est limité pour les matériaux à haut point de fusion en raison des faibles vitesses (40 m/s). Les revêtements sont poreux et peu adhérents au substrat [21].

Le principe de cette technique est montré dans la figure II.6.

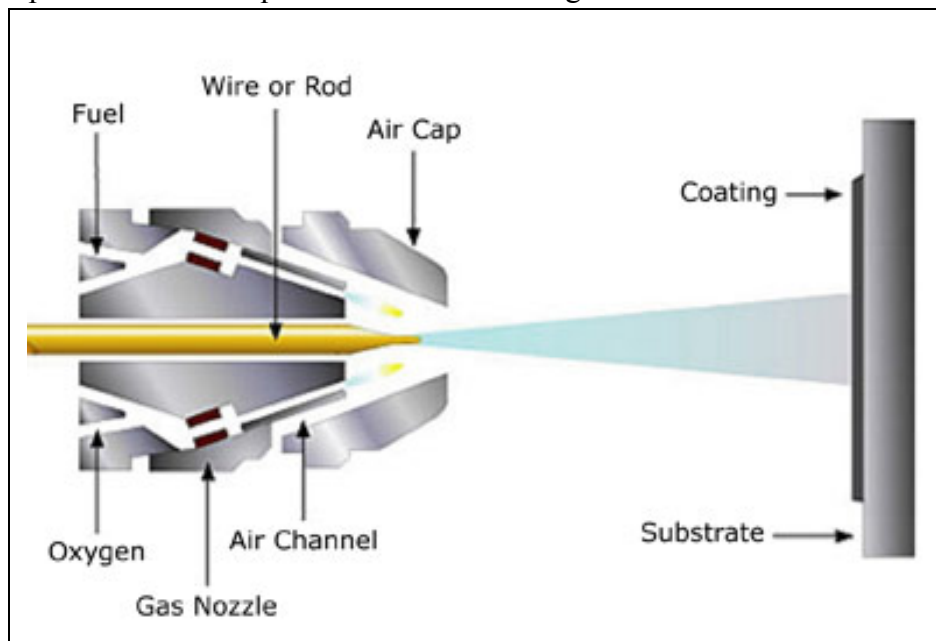


Figure II.6. Principe de procédé à la flamme [21].

II.3.2.2. Projection à l'arc

Le principe consiste à créer un arc entre deux fils métalliques agissant en tant que deux électrodes. Un jet d'air comprimé pulvérisant le métal fondu et le projetant sur le substrat figure II.7.

L'un des avantages de ce procédé est que deux fils de nature différente peuvent être utilisés simultanément pour produire un pseudo alliage.

Les principales applications de la technique de projection à l'arc sont les revêtements résistants à la corrosion (zinc, aluminium, le cuivre le molybdène et les aciers...).

Les propriétés des dépôts obtenus sont meilleures que pour la projection à la flamme, en raison d'une vitesse des particules plus élevée (100 m/s) [20, 21].

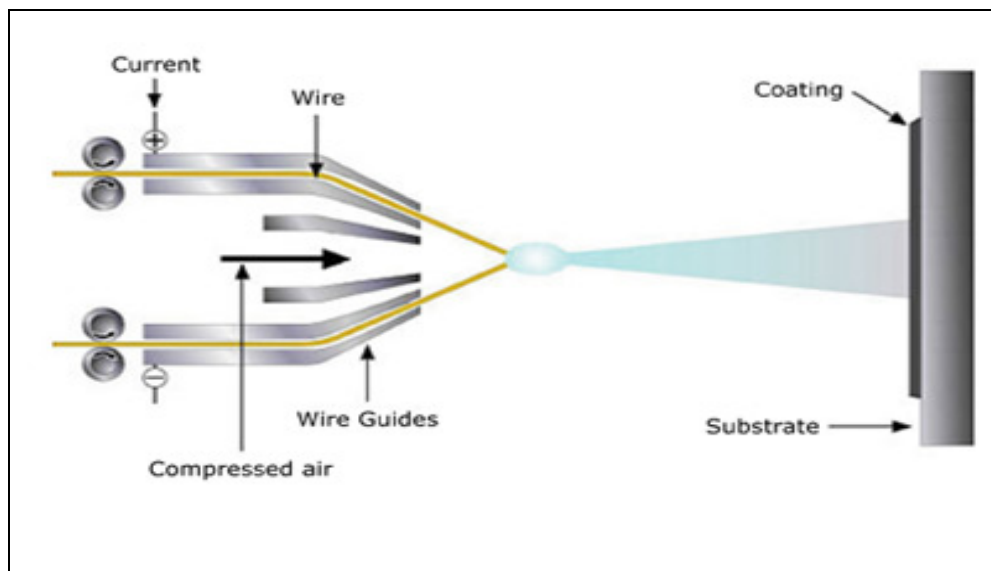


Figure II.7. Principe de projection à arc [21].

II.3.2.3. Projection plasma

Entre une cathode axiale en tungstène et une anode en cuivre en forme de tuyère, toutes deux refroidies par eau, un arc électrique est amorcé par haute fréquence et entretenu par une source de courant à basse tension dans un flux de gaz plasmagène (800 A - 100 V). Le mélange de gaz généralement utilisé pour former l'atmosphère plasmagène est constitué d'argon ou d'azote avec de l'hydrogène ou de l'hélium. Sous l'effet de températures élevées ou l'action de courants, il y a dissociation des molécules de gaz puis ionisation de celui-ci et obtention d'un milieu très conducteur permettant l'entretien d'un arc électrique entre la cathode et l'anode présentant une différence de potentiels.

Lors de son passage au travers de l'anode, le gaz plasmagène, par ailleurs soumis à une expansion considérable (plus de 100 fois son volume), contribue à la constriction de l'arc, ce qui a pour effet d'élever la température de l'arc et de le forcer à sortir de l'anode.

Dans la tuyère anode qui est relativement longue, il y a un échange de chaleur presque complet entre l'arc et le gaz utilisé. La flamme plasma, constituée de gaz dissociés et partiellement ionisés, émerge de la tuyère à grande vitesse et à haute température (15.000 à 20.000 °C).

Le matériau en poudre émulsionné dans un gaz support est injecté dans la flamme plasma dans la tuyère ou plus souvent à la sortie de celle-ci. Accélérées et fusionnées, les particules sont projetées sur la surface à revêtir avec une énergie cinétique très importante permettant un accrochage optimum.

Les matériaux projetables par ce procédé peuvent être répartis en cinq grandes familles :

- les métaux purs (Mo, Ti, Ta, Al, Zn) ;
- les alliages (NiCr, NiAl...) ;
- les céramiques (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) ;
- les carbures (WC, Cr_3C_2 ...) ;
- les cermets ($Cr_3C_2/NiCr$, WC/Co, $ZrO_2/NiAl$...) [20, 21].

La figure II.8 illustre le principe de la projection plasma.

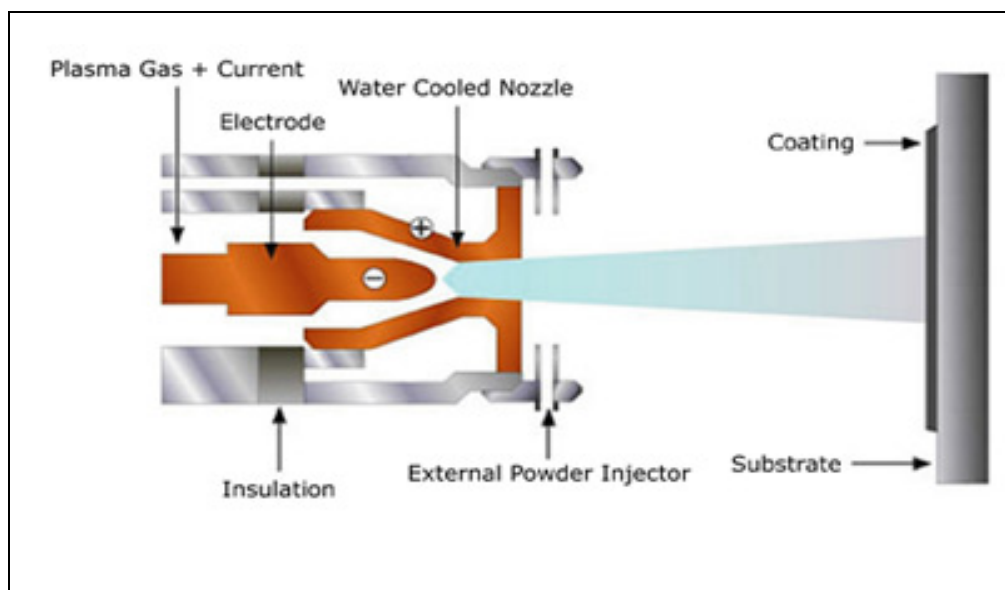


Figure II.8. Principe de projection plasma [21].

II.3.2.4. Projection par détonation

Cette technique de projection consiste à introduire le matériau d'apport (sous forme de poudre) dans un tube appelé canon à détonation qui est considéré comme le premier procédé de projection thermique à haute vitesse. Il est constitué d'un long tube refroidi à l'eau, fermé d'un côté et ouvert de l'autre (figure II.9). Un mélange oxygène/acétylène (C_2H_2) est injecté dans le canon en même temps que la poudre d'apport véhiculée par un gaz inerte (azote). L'étincelle d'une bougie se produit et la détonation résultant de cet allumage fond et accélère les particules jusqu'à 750 m/s. Après chaque détonation, le canon est nettoyé par de l'azote, et il peut y avoir 1 à 15 détonations par seconde en fonction de l'équipement utilisé.

L'énergie cinétique élevée des particules à l'impact sur le substrat permet d'obtenir des dépôts de caractéristiques remarquables du point de vue de la compacité (porosité inférieure à 1 %), de l'adhérence (souvent supérieure à 80 MPa) et de la rugosité ($R_a = \pm 3 \text{ mm}$). Les épaisseurs de dépôts sont en général limitées à 0,2 mm.

Les matériaux les plus fréquemment utilisés sont les carbures de Cr ou de W avec liant métallique Ni ou Co, l'alumine, l'oxyde de chrome. Ce type de matériel n'est utilisé que pour les travaux de sous-traitance, principalement en raison des contraintes de mise en œuvre (dimension du canon, bruit...), dans les domaines de l'aéronautique, la sidérurgie, la chimie ou le textile [20, 21].

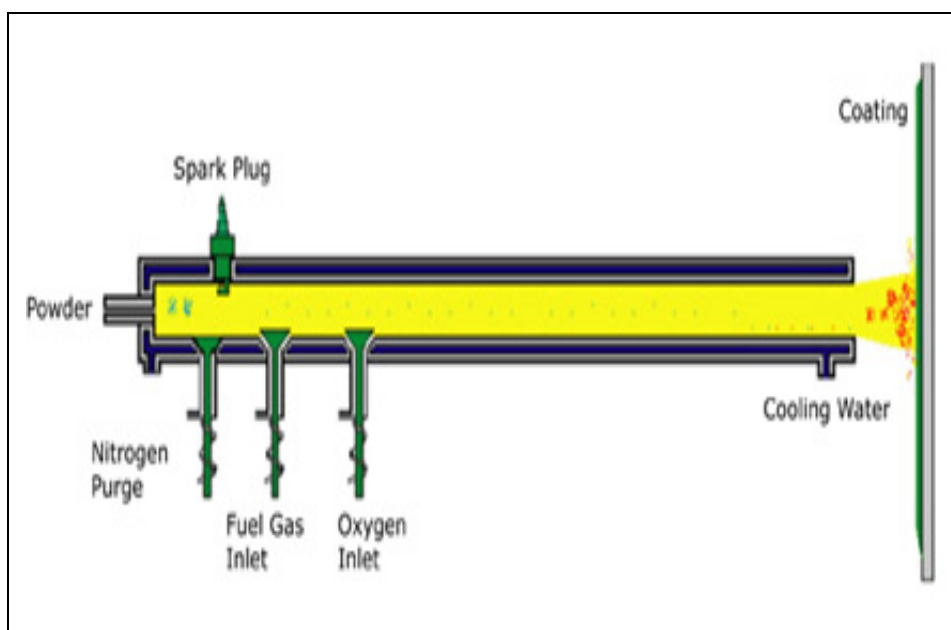


Figure II.9. Principe de projection par détonation [21].

II.3.2.5. Projection HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)

La projection thermique de type L'HVOF est un procédé de projection à la flamme supersonique qui utilise la combustion de deux gaz : d'une part, d'oxygène et, d'autre part un carburant sous forme gazeuse (propane, propylène, hydrogène, acétylène, gaz naturel). Les gaz brûlés dans une chambre de combustion s'écoulent généralement dans une buse où ils sont accélérés pour atteindre une vitesse supersonique en sortie de buse (figure II.10).

Les températures et les vitesses atteintes par la flamme permettent de fondre la poudre et de la projeter à grande vitesse sur le substrat. Il s'en suit un excellent accrochage sur le substrat, ainsi qu'une faible porosité du dépôt. La relativement basse température (3000°C) amène des avantages pour certains matériaux, par exemple, moins de décarburation pour les poudres de carbures et moins d'oxydation pour les poudres métalliques. Ceci permet d'obtenir d'excellentes propriétés mécaniques du revêtement : haute densité, forte adhérence, très bonne résistance à l'usure et à la corrosion [20, 21].

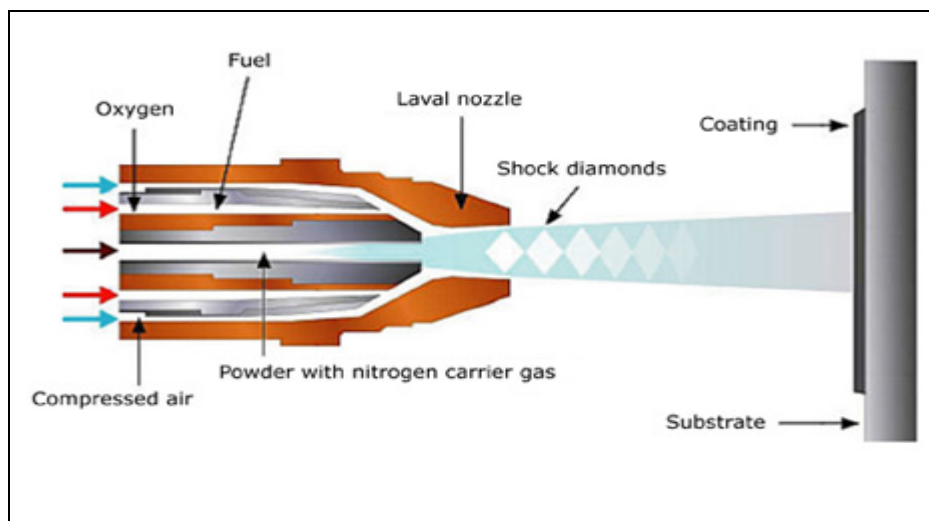


Figure II.10. Principe de projection HVOF [21].

II.3.2.6. Projection à froid

Le principe de base du procédé de projection à froid ou "Cold Gas Dynamic Spray Method" (CGSM) consiste à accélérer un gaz à des vitesses supersoniques dans une buse du type « De Laval ».

La poudre est introduite dans la partie haute pression (entre 10 et 30 bar) de la buse et projetée à « l'état non fondu » vers le substrat.

A une certaine vitesse (vitesse critique), qui est caractéristique pour chaque matériau projeté, les particules forment un dense qui adhère au substrat, pour cela les particules doivent subir une déformation plastique.

Le CGSM permet la déposition de métaux, alliages, plastiques et composites sur une large variété de substrats (métalliques, céramiques, plastiques...), les épaisseurs variant de 10 μm à 10 mm.

La formation d'un revêtement de particules dans l'état solide élimine ou minimise les effets nuisibles communs aux techniques traditionnelles de projection thermique, tels que l'oxydation à haute température, l'évaporation, la fusion, la cristallisation, les contraintes résiduelles, la libération de gaz...

L'avantage majeur est la faible teneur en oxygène qui n'excède pas la teneur en oxygène de la poudre. De ce fait, les revêtements présentent une plus haute conductivité thermique et électrique et les poudres résiduelles peuvent être réutilisées (jusqu'à 100%) [21].

Le principe de cette technique de projection est schéma est représenté dans la figure II.11.

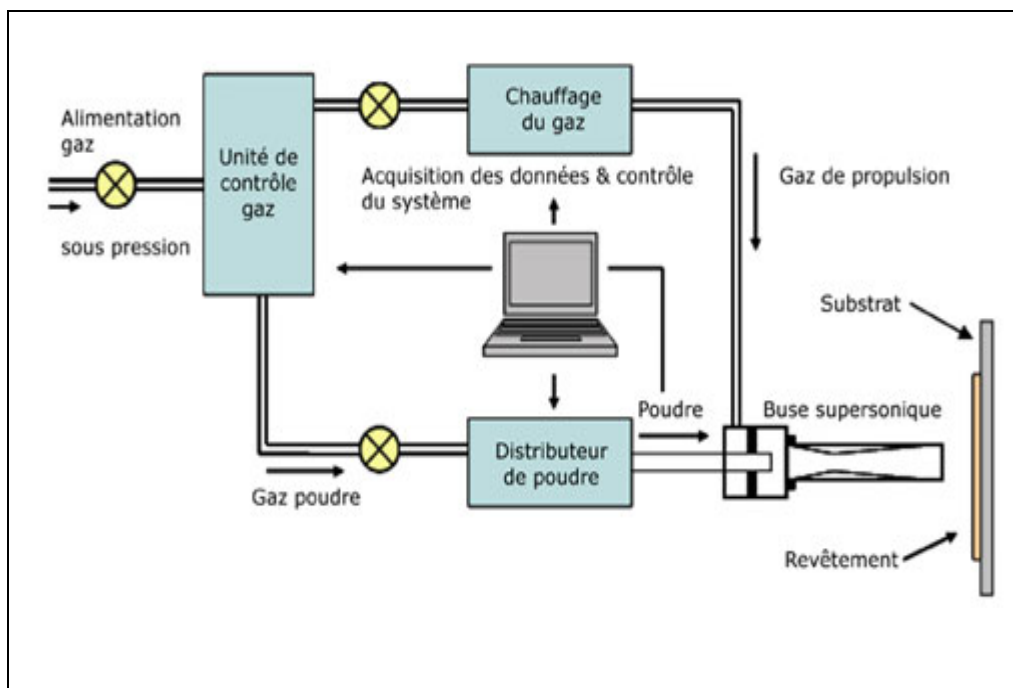


Figure II.11. Principe de projection à froid [21].

La variation de la température du gaz en fonction de la vitesse des particules pour les différents procédés de la projection thermique est montrée sur la figure II.12.

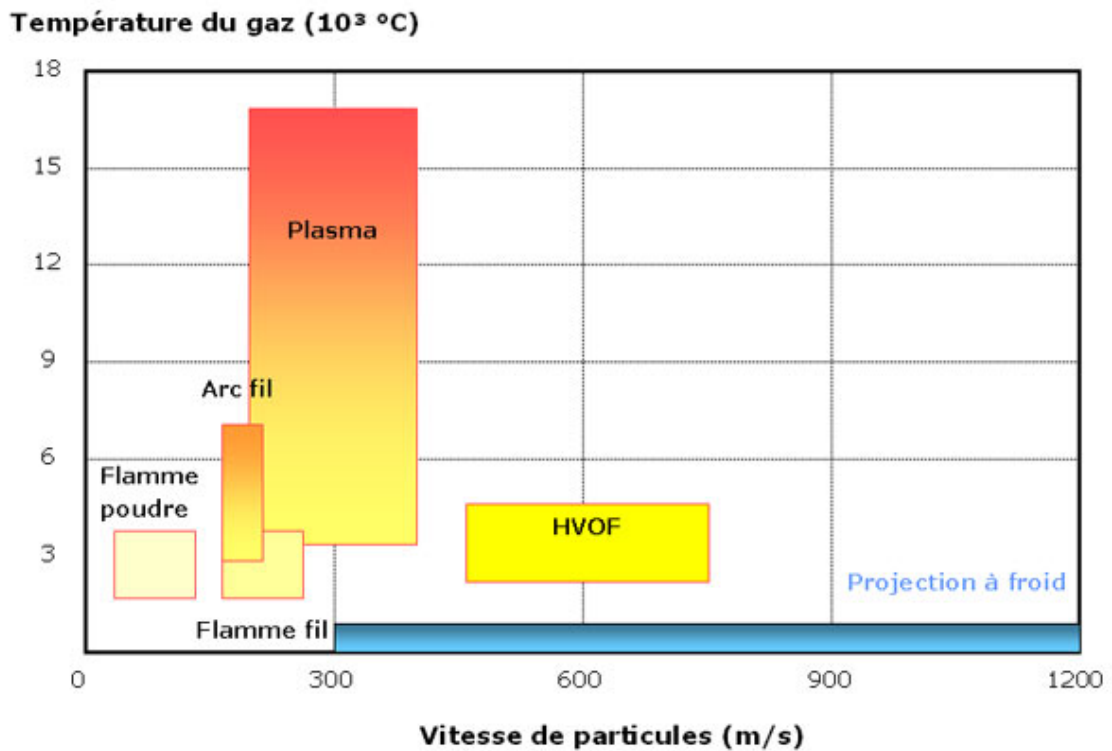


Figure II.12. Variation de la température du gaz en fonction de la vitesse des particules des différents types de projection [21].

Les différents paramètres de la projection thermique sont illustrés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Paramètres des différents types de projection [21].

	Température (°C)	Vitesse des gaz (m.s ⁻¹)	Vitesse des particules (m.s ⁻¹)
Flamme	2200-2800	100-150	30-70
Plasma d'arc	8000-12000	200-1000	100-300
HVOF	2000-4000	180- 2200	300-700
Cold spray	400-700	1000-2700	500-1500

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. On commencera par présenter les matériaux, la technique de projection thermique puis les analyses microscopiques et on finira par les tests électrochimiques. Une description des matériaux, des électrolytes, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de la corrosion. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

III.1. Matériaux étudiés

a. Le substrat : l'acier utilisé au cours de cette étude est un acier au carbone de nuance **API 5L X65**.

b. Le dépôt: Le revêtement projeté est un acier inoxydable de nuance industrielle **E80**.

La projection thermique a été réalisée au niveau de l'entreprise de la Pulvérisation Métallique pour la Rénovation des Pièces Métalliques et Industrielles « **ALGERIE METALLISATION** ».

Avant l'opération de projection thermique, la surface du substrat est grenillée avec des grains de fonte puis nettoyée et dégraissée à l'acétone. Cette préparation permet de conférer à la surface des substrats une rugosité moyenne (Ra) de 4 à 6 μm , de façon à assurer une meilleure adhérence du dépôt au substrat.

La projection est réalisée sans couche d'accrochage.

La composition nominale du dépôt utilisé est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Composition chimique des fils en acier inoxydable E80.

Éléments	Fe	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo
%massique	72.19	0.1	0.5	0.7	0.01	18	8	0.5

Ce dépôt d'acier inoxydable a été réalisé par la technique de projection à arc entre deux fils (figure III.1) où les deux fils sont en acier inoxydable E80.

Le principe de la projection thermique consiste à créer un arc entre deux fils métalliques agissant en tant que deux électrodes. Un jet d'air comprimé, situé dans l'axe du point de création de l'arc, propulse le métal fondu sur le substrat.

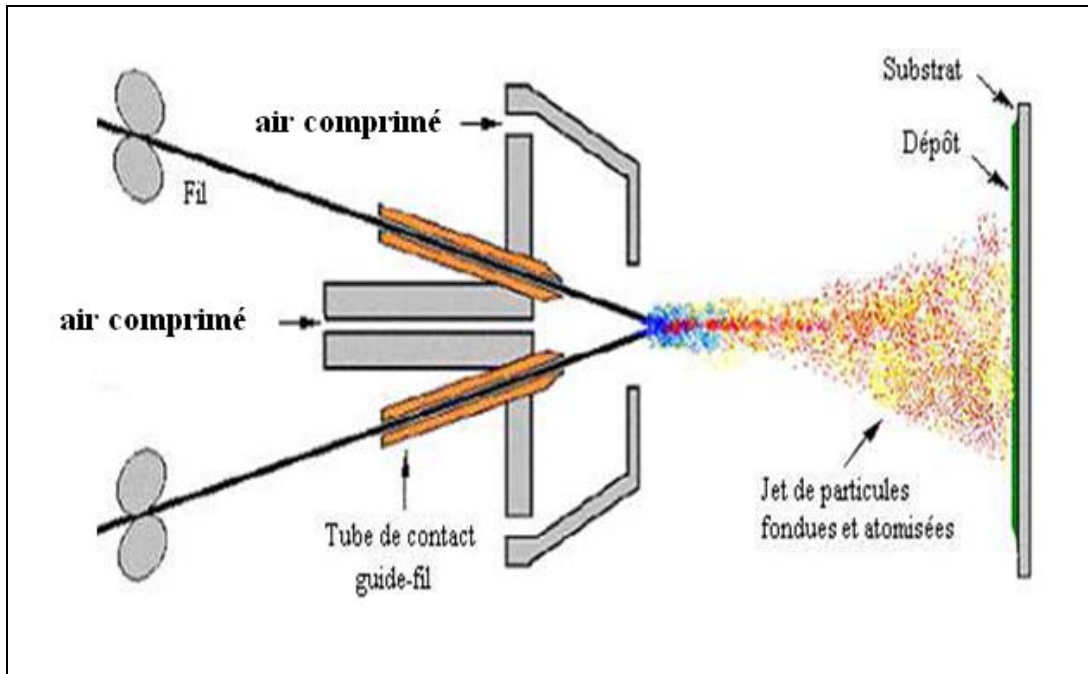


Figure III.1. Schéma de la technique de projection à arc électrique [22].

L'élaboration des différents échantillons a été réalisée selon les paramètres et les conditions opératoires de projection, résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres de projection thermique.

Pression d'air dans le moteur	3.8 bars
Pression d'air dans la buse de projection	3 bars
Vitesse d'avance du fil métallique	0.06m/s
Tension du générateur	30 V
Intensité de courant	100 A
Distance de projection	140 mm
Diamètre des fils	1.6 mm

III.2. Caractérisation des matériaux

L'acier concerné par cette étude est un acier au carbone de type **API 5L X65**, c'est un acier destiné au transport du pétrole et du gaz et aussi pour les bacs de stockage utilisé par le groupe **SONATRACH**.

III.2.1. Technique d'analyse chimique

L'analyse chimique permet d'identifier la composition chimique du métal étudié ainsi que le pourcentage de chaque élément et savoir si le matériau répond aux exigences de la norme utilisée. L'analyse des éléments chimiques a été réalisée par spectrométrie de fluorescence aux rayons X (FRX) de type SRS 3400 BRUKER, au niveau de la division laboratoires de SONATRACH.

Avant de réaliser cette analyse il a fallu procéder à une préparation préalable de la surface de l'échantillon.

Un polissage mécanique du nuance de dimension [35 mm x 35 mm] et 5 mm d'épaisseur sur des disques de papier imprégnés de poudres abrasives de carbures de silicium (SiC) de finesse croissante allant de 80 P jusqu'à 1200P.

Ce polissage s'effectue sous jet d'eau pour éviter un échauffement indésirable des surfaces polies.

Les résultats de l'analyse chimique sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Composition chimique de l'acier au carbone API 5L X65.

Elt	Fe	C	S	P	Mn	Si	Ti	Al
%	97.990	0.1424	0.0086	0.0040	1.5840	0.1449	0.0157	0.0276

Elt	Cr	Ni	Cu	Co	Mo	Nb	W	V
%	0.004	0.0045	0.0204	0.0124	0.0050	0.0090	<0.001	0.0274

La composition chimique de l'acier API 5L X65 est spécifique et son processus de fabrication rigoureusement contrôlé.

Cet acier est produit dans le plus grand respect des normes de qualité afin de satisfaire aux cahiers des charges les plus sévères. La norme de référence est le standard API 5L (American-Petroleum-Institute).

Le tableau III.4 donne la composition chimique préconisée par la spécification API 5L pour l'acier X65.

Tableau III.4. Composition chimique préconisée par la spécification API 5L [23].

Elt	C max	Mn max	P max	S max
X65	0.26	1.45	0.030	0.030

Il est à noter que pour chaque réduction de 0.01% au-dessous du taux de carbone maximum spécifique, une augmentation de 0.05% au-dessus du taux maximum spécifique de manganèse est permise, jusqu'à un maximum de 1.65% pour le X65 [23].

D'après les données des tableaux III.3 et III.4, nous déduisons que l'acier X65 est chimiquement conforme à la spécification originale API 5L.

Le tableau III.5 résume quelques caractéristiques mécaniques de l'acier API 5L X65.

Tableau III.5. Caractéristiques mécaniques de l'acier API 5L X65 [23].

Caractéristiques mécaniques	R _e (MPa)	R _m (MPa)
APL 5L X65	448-600	531-758

Tel que :

R_e : la limite d'élasticité du matériau.

R_m : la résistance maximale à la traction.

III.2.2. Technique d'analyse métallographique

Le but principal de l'analyse métallographique est la mise en évidence de la structure du métal avant et après la corrosion, la disposition des grains, des phases, et la présence de quelques éléments qui peuvent accélérer la corrosion (ex : les carbures). Les analyses métallographiques ont été réalisées au niveau de la division laboratoires de SONATRACH.

III.2.2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été découpés à l'aide d'une tronçonneuse de type (LECO CM12), à des surfaces d'environ 1cm^2 pour les échantillons (l'acier au carbone et l'acier au carbone revêtu par l'inox) observés en microscope optique; et pour les échantillons (acier au carbone revêtu par l'inox) observés en microscope électronique à balayage leurs dimensions (longueur, largeur, diamètre) doivent être égales à celles du porte-échantillon (plot) qui est de l'ordre de 12mm de diamètre, l'épaisseur des échantillons doit être fine et de l'ordre de 5mm.

Le polissage de l'électrode est une étape fondamentale dont le but est d'avoir une surface métallique plane et polie comparable au poli d'un miroir permettant des résultats reproductibles.

Le polissage s'effectue en trois étapes :

- Méthode d'abrasion : il s'agit d'un polissage grossier avec des disques abrasifs en carbure de silicium (SiC) de finesse croissante allant de 600 P jusqu'à 1200P dans le but de donner un aspect plan à l'échantillon.
- Méthode de pré-polissage : c'est un polissage avec une pâte diamantée d'une granulométrie de **3 μm** , en suspension sur un tissu de polissage imbibé d'un diluant (huile de rodage), puis le matériau est rincé à l'eau distillée et mis dans un bain ultrasons contenant l'éthanol pendant 3mn pour éliminer les graisses éventuellement et séché à l'air comprimé. Les mêmes démarches se font avec la pâte diamantée de **1 μm** .
- Polissage de finition : il s'agit d'un polissage très fin avec une suspension d'alumine de granulométrie de **0,05 μm** en suspension sur un tissu en soie imbibé d'eau, dégraissé à l'acétone puis rincé à l'eau distillée et séché.

Le polissage s'effectue avant chaque utilisation du métal, pour éviter les réactions entre les couches superficielles déposées sur l'échantillon et la solution électrolytique.

III.2.2.2. Microscopie optique

Les échantillons subissent par la suite (après polissage) une attaque chimique par une solution nitale à 4% (4 ml d'acide nitrique HNO_3 et 96 ml d'éthanol) pour pouvoir mettre en évidence leurs constituants microstructuraux, et enfin séchés à l'air comprimé

Les échantillons sont observés au microscope optique à différents grossissements allant de 5 à 100. Le microscope optique est associé à une caméra numérique, relié à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition des photos ANALYSIS version 3 avec lequel on peut transférer les images à l'écran.

III.2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un échantillon d'acier présentant un revêtement en inox a fait l'objet d'une analyse au Microscope Électronique à Balayage dans le but de caractériser la porosité.

Les échantillons coupés sont collés sur le plot ou le porte échantillon par de la laque d'argent.

Les objets dont on veut observer les surfaces au MEB doivent être électriquement conducteurs pour éviter les charges électriques à la surface de l'échantillon, en plus, la conductibilité électrique fait augmenter l'émission d'électrons ce qui améliore la qualité de l'image. Pour cette raison, la surface de l'objet non conducteur doit être recouverte d'une couche électriquement conductrice. Le dépôt de couches minces métalliques se fait par la méthode de pulvérisation qui est particulièrement appropriée pour le traitement des objets à surface très structurée. Les échantillons métalliques conducteurs sont observés sans métallisation.

Le principe général du microscope électronique à balayage (MEB) consiste à focaliser, à l'aide d'une sonde électronique, un faisceau très fin d'électrons (appelés électrons primaires) sur une aire réduite de la surface de l'échantillon, ainsi l'aire totale qu'on désire explorer est balayée point par point par le faisceau électronique.

L'interaction électrons – matière donne lieu à divers rayonnements spécifiques (électrons secondaires ; électrons rétro diffusés, et rayons X...). Chacun de ces rayonnements peut être capté et transformé en signal électrique par le détecteur approprié. Le signal détecté est amplifié puis focalisé sur un tube à écran. Une image de l'échantillon est obtenue après balayage complet de l'écran.

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modeste, de l'ordre de 1cm. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpage et de polissage [7, 24].

III.2.3. Mesure de l'épaisseur

Les échantillons ont été découpés à des surfaces d'environ 1cm² ensuite enrobés à froid. L'enrobage a été effectué dans des moules en plastique, par une résine thermodurcissable, constituée de 2 volumes de résine (LECOSET 7007) et 1 volume de durcisseur (LECOSET 7007). Les échantillons enrobés sont laissés à l'air libre pendant 15 mn afin de se solidifier, par la suite ils ont été polis.

L'épaisseur du revêtement a été mesurée à l'aide d'un dispositif optique pour mesurer l'épaisseur.

III.3. Caractérisation électrochimique

III.3.1. Elaboration des électrodes de travail

Les échantillons ont été soudés à l'étain avec des fils conducteurs en cuivre, le soudage assure un bon contact électrique entre le métal et le fil, ensuite ils ont été enrobés à froid puis laissés se solidifier à l'air ambiant pendant 15 mn, par la suite ils ont été polis de 600 P jusqu'à 1200P

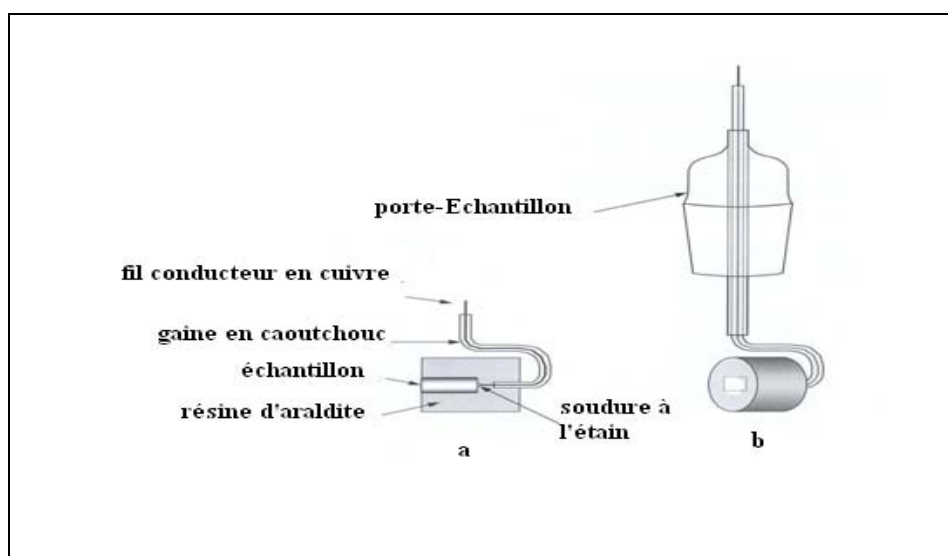


Figure III.2. Schéma de l'électrode de travail.

(a) coupe transversale de l'échantillon.

(b) Illustration de l'électrode dans le porte-échantillon

III.3.2. Montage électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé dans l'ensemble des essais électrochimiques est illustré dans la figure III.3, il comprend :

1. Un potentiostat/galvanostat de type EG&G PARC (Edgerton Germeshausen & Grier Princeton Applied Research Corporation), modèle 273A. il permet d'appliquer entre l'électrode de travail et la contre électrode une tension suffisante pour vaincre la chute ohmique du milieu, entre autre, et de contrôler, à l'électrode de travail, le potentiel (en mode potentiostatique ou potentiodynamique) ou l'intensité du courant (en mode galvanostatique ou galvanodynamique).
2. Un électromètre modèle 273A ; un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON, modèle S.I.1255 de SHLUMBERGER, c'est l'élément qui canalise les différents branchements provenant de la cellule vers le Potentiostat-Galvanostat.

3. Un équipement informatique comprenant un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de donnée (le logiciel 325 Soft corrIII, pour les méthodes voltampérométriques, le logiciel ZPLOT et ZVIEW de SOLARTON pour la spectroscopie d'impédance électrochimique). Il est relié au Potentiostat-Galvanostat permettant le contrôle des essais électrochimiques, le tracé des courbes et le calcul des paramètres électrochimique comme c'est montré sur la figure III.3.

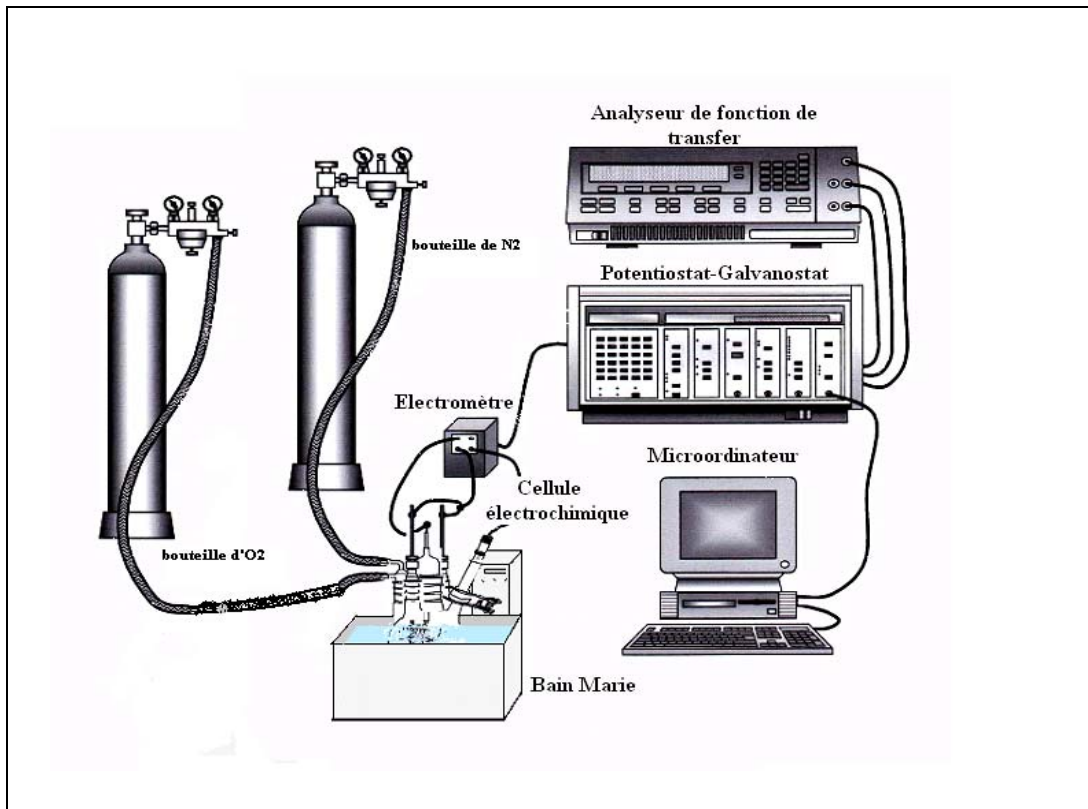


Figure III.3. Chaîne de mesure électrochimique [4].

4. Une cellule électrochimique en verre pyrex de type EG&G PARK, modèle K47 de 100 ml de volume, munie de cinq orifices :
- ▶ L'orifice central est dédié au passage de l'électrode de travail (figure III.4) : cette dernière est représentée par la section droite libre de l'échantillon enrobé dans la résine.
 - ▶ Deux orifices, de part et d'autre de l'orifice central, sont destinés au passage des électrodes auxiliaires : ces dernières sont généralement en platine, assurent le passage de courant, dans un montage à trois électrodes. Pour notre étude, nous avons utilisé deux tiges cylindriques en graphite, de diamètre 6 mm et de longueur 30 cm, dont le tiers est immergé dans la solution.
 - ▶ Un orifice pour le passage de l'électrode de référence (III.5) : celle-ci est une électrode au calomel saturée (ECS) constituée par le système $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$; afin

d'éviter la contamination mutuelle du milieu corrosif par les ions Cl^- et l'électrode de référence par le milieu corrosif, cette dernière est reliée à la solution par intermédiaire d'un pont salin. Le potentiel standard du système est de -0.244V (à 25°C), par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

- Un orifice pour passage de l'évent du barbotage d'azote et du CO_2 .

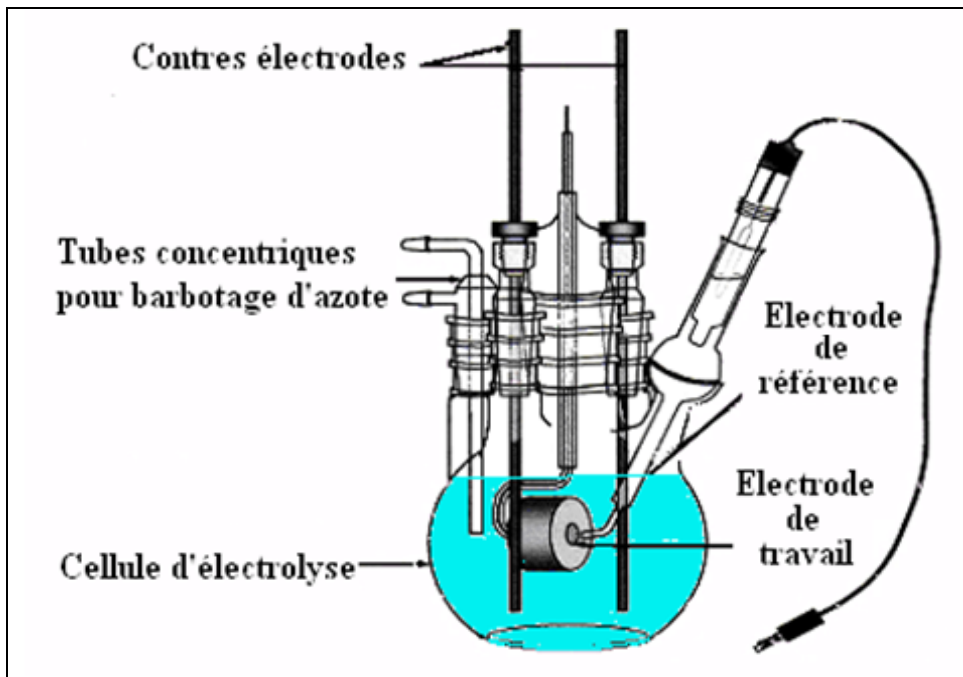


Figure III.4. Cellule de mesure électrochimique [4].

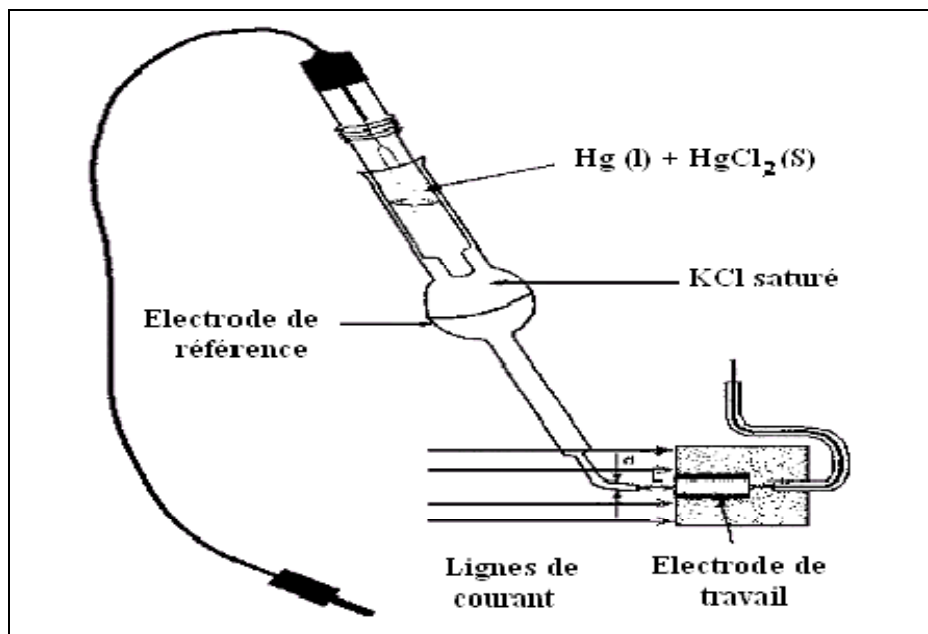


Figure III.5. Positionnement de l'électrode de référence par rapport à la surface de l'électrode travail [4].

III.3.3. Les solutions électrolytiques utilisées

Nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acier au carbone de nuance API 5L X65 revêtu par l'acier inoxydable 80E dans deux milieux différents afin de tester la protection du revêtement dans des milieux corrosifs.

- Le premier électrolyte utilisé dans les différents essais électrochimiques est constitué de l'eau de gisement provenant de la couche géologique du Dévonien F4 de la région d'In-Amenas. Le tableau.III.6 donne la composition chimique de cette eau qui a été mis a notre disposition par la division laboratoires du groupe SONATRACH.

Tableau III.6 La composition chimique du milieu corrosif.

	Compositions	mg/l	meq/l	(mole/l)	pH	Salinité g/l
Cations	Na ⁺	13900	604.34	604.34 x 10 ⁻³	6.07	47.40
	K ⁺	320	8.20	8.20 x 10 ⁻³		
	Ca ²⁺	2946	147.3	73.65 x 10 ⁻³		
	Mg ²⁺	571.5	47.625	23.8125 x 10 ⁻³		
	Ba ²⁺	51.89	0.75	0.375 x 10 ⁻³		
	Sr ²⁺	46.71	1.07	0.53 x 10 ⁻³		
	Fe ²⁺	ND	-----	-----		
Anions	HCO ₃ ⁻	383.69	6.29	383.69 x 10 ⁻³		
	CO ₃ ⁻	ND	-----	-----		
	SO ₄ ⁻	ND	-----	-----		
	Cl ⁻	29163	821.49	821.49 x 10 ⁻³		

- La deuxième solution utilisée pour caractériser la comportement électrochimique de l'acier au carbone revêtu par l'inox est l'eau de mer, avec un pH = 6.38 et une concentration en NaCl de 35 g/l.

III.3.4. Conditions opératoires

Les conditions opératoires des différents essais électrochimiques qui ont été effectués pendant cette étude sont regroupées dans le tableau.III.7 ci-dessous.

Tableau III.7. Les conditions opératoires des essais électrochimiques.

Paramètres expérimentaux	Conditions opératoires
Température	<ul style="list-style-type: none"> - Eau de gisement : 45 °C - Eau de mer : 25 °C
Pression	<ul style="list-style-type: none"> - Atmosphérique
pH du milieu	<ul style="list-style-type: none"> - Eau de gisement : 6.07 - Eau de mer : 6.38
Barbotage	<ul style="list-style-type: none"> - Eau de gisement : CO₂ + N₂ - Eau de mer : sans barbotage
Nature du milieu	<ul style="list-style-type: none"> - Eau de gisement du Dévonien F4 - Eau de mer
Electrodes de travail	<ul style="list-style-type: none"> - Acier au carbone API 5L X65 nu - Revêtement en inox 80E
Electrode de référence	<ul style="list-style-type: none"> - Electrode en calomel saturé ECS (-0.241 V/ENH)
Electrode auxiliaires	<ul style="list-style-type: none"> - En graphite
Surface des échantillons	<ul style="list-style-type: none"> - 03 cm² ± 0.1

III.3.5. Paramètres des essais électrochimiques

Les paramètres des différents essais électrochimiques qui ont été utilisés durant ce travail sont regroupés dans le tableau.III.8.

Tableau III.8. Les paramètres des essais électrochimiques.

Méthode utilisé	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure du potentiel à circuit ouvert $E_{i=0}$	Courant imposé	$I=0$
	Densité	7.8 g/cm^3
	Poids équivalent	28g
	Potentiel de l'électrode de référence	-241.5 mV/ENH
	Vitesse de balayage	0.16 mV/sec
Technique de Tafel	Potentiel initial	-250 mV/ $E_{i=0}$
	Potentiel final	+250 mV/ $E_{i=0}$
	Vitesse de balayage	0.16 mV/sec
	Densité	7.8 g/cm^3
	Poids équivalent	28g
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	10^4 Hz à 10^{-3} Hz
	Amplitude du signal	10 mV
	Potentiel de travail	$E_{i=0}$

III.3.6. Procédures communes aux essais électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées dans les laboratoires, consistent à enregistrer une courbe de polarisation dans une solution d'électrolyte de même composition (ou plus agressive) que de celle du milieu corrosif dans lequel est immergé le métal. Le traitement mathématique de cette courbe permet de déterminer les paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion du matériau, la densité du courant de corrosion, le temps de stabilisation du potentiel à l'abandon, la vitesse de corrosion, etc... [11].

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé trois méthodes, qui sont :

- L'évolution du potentiel libre ou potentiel à l'abandon,
- La polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel),
- La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

III.3.6.1. Mesure du potentiel libre

Afin de mesurer le potentiel libre de l'interface étudiée, l'échantillon est « abandonné » dans le milieu corrosif ; la méthode du potentiel libre consiste à mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps $E = f(t)$, en circuit ouvert. Ce potentiel est également nommé potentiel au repos, potentiel en circuit ouvert, potentiel stationnaire, potentiel à l'abandon. Ce potentiel exprime la tension d'une interface mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsqu'aucun courant ne circule dans le circuit de la contre électrode.

La détermination du potentiel libre est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Cette évolution permet aussi de déterminer le temps au bout duquel l'état stationnaire est atteint [11].

III.3.6.2. Polarisation potentiodynamique

a. Principe

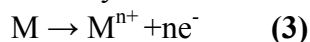
La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique $\log(i)=f(E)$; cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif.

Le tracé des courbes de polarisation $\log(i)=f(E)$ donne la variation de la densité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une contre-électrode de graphite, en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail. La vitesse de balayage du potentiel est de 0.16 mV/sec. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée [02].

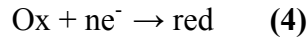
b. Traitement des courbes $\log(i)=f(E)$

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions électrochimiques sont :

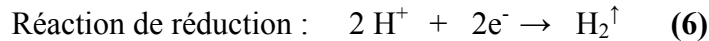
- Sur la courbe anodique, celle de l'oxydation du métal suivant la réaction :



- Sur la courbe cathodique, celle de la réduction de l'espèce corrosive suivant la réaction :



Pour le système de corrosion étudié, elles ont illustrées, en absence d'oxygène, par les deux réactions suivantes :



Lorsque le métal est en contact avec la solution, il acquiert, au bout d'un certain temps, plus ou moins long, un potentiel stable, appelé potentiel libre, qui dépend du matériau et du milieu corrosif. Si on impose à l'électrode de travail un potentiel E_{imp} , différent de E_{libre} , une réaction électrochimique est soit une oxydation du métal soit une réduction de l'espèce corrosive. En régime de transfert de charge, le courant circulant dans le circuit électrique est calculé par l'équation de Bütler-Völmer adapté au système mixte étudié [2].

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_{\text{corr}} \left[e^{(+\eta \alpha n F / R T)} - e^{(\eta \beta n F / R T)} \right] \quad (7)$$

Avec :

\mathbf{I} : densité de courant global (A).

\mathbf{I}_{corr} : densité de courant de corrosion (A).

$\eta = E - E_{\text{cor}}$: la surtension ou l'écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre (V).

α, β : coefficients de transfert de charge anodique (M^{n+}/M) et cathodique (Ox/Red).

n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday(C).

R : constante des gaz parfaits.

T : Température (K).

c. Droites de Tafel

Pour des polarisations suffisamment grandes, l'équation de Bütler-Völmer se simplifie à deux équations linéaires :

$$\alpha n F \ln i = \ln i_0 + \eta \alpha n F / R T \quad (8)$$

$$\log i = \log i_0 + \eta \alpha n F / 2.3 R T \quad (9)$$

$$\log i = \log i_0 \eta / b_a \quad (10)$$

$$\text{Avec: } b_a = 2.3 R T / \alpha n F \quad (11)$$

La figure III.6 schématise les droites de Tafel.

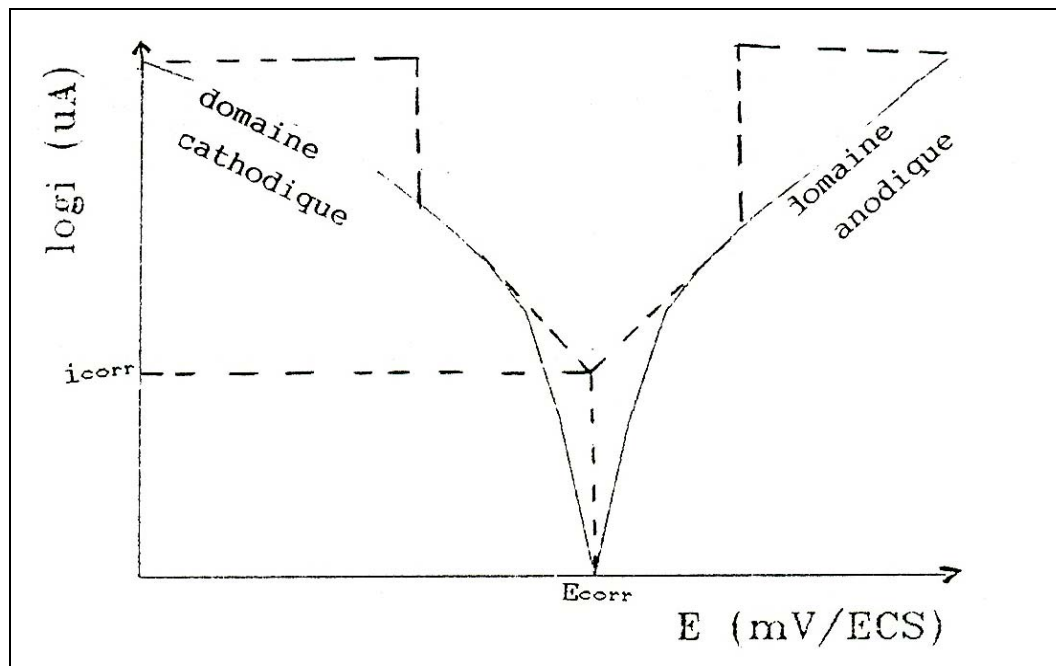


Figure III.6. Droite de Tafel pour la détermination du courant de corrosion [2].

Les droites de Tafel permettent de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodiques et cathodiques d'un matériau jusqu'au potentiel égal au potentiel de corrosion $E=E_{\text{corr}}$.

- La loi de Tafel n'est valable que dans le cas d'un transfert de charge pur appelé « polarisation d'activation ».
- On utilise surtout la partie cathodique pour le tracé de la droite de Tafel car au niveau anodique la surface de l'échantillon est perturbée d'où le risque de non obtention des droites expérimentales.
- La loi de Tafel reste seulement valable pour les surtensions assez élevées.
- Les microanodes sont le siège d'une seule réaction d'oxydation et les microcathodes d'une seule réaction de réduction [02].

III.3.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle permet également de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou non [25]. SIE est une technique puissante pour évaluer rapidement les performances des métaux revêtus par les mesures de valeurs de l'impédance. Elle peut surveiller

rapidement les changements dans les propriétés barrières des revêtements, comparées aux méthodes traditionnelles. La SIE fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps [26, 27].

III.3.6.3.1. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...); (figure III.7). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires [28, 29, 30].

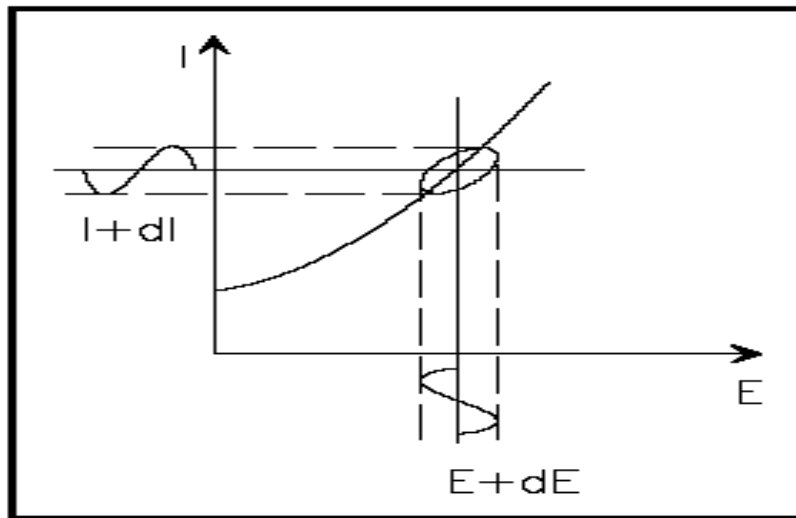


Figure III.7. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [30].

A l'instant t , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E_0 + V E(t) \quad (12)$$

$$\text{avec } V E(t) = |E| \sin(\omega t) \quad (13)$$

E_0 : est le potentiel électrochimique du métal (libre ou imposé).

$|E|$: est l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïdale.

Avec : $\omega = 2\pi f$, la pulsation en rad.s^{-1} .

f : la fréquence du signal en Hertz.

Si l'amplitude de la perturbation en tension est suffisamment faible, la réponse du système est linéaire. La réponse en courant peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I(t) = I_0 + V I(t) \quad (14)$$

$$\text{avec } V I(t) = |I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (15)$$

φ : l'angle de déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe.

$$Z (w) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \exp (j \varphi) \quad (16)$$

$Z (w)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire ($\text{Re } Z, \text{Im } Z$) :

$$Z (w) = |Z| \exp (J \varphi) = \text{Re } Z + J \text{Im } Z \quad (17)$$

$$\text{Nous pouvons aussi démontrer que : } |Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2 \quad (18)$$

$$\text{tang} \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (19)$$

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (figure III.8b). Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_d (capacité de la double couche).

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure III.8c) [28, 30].

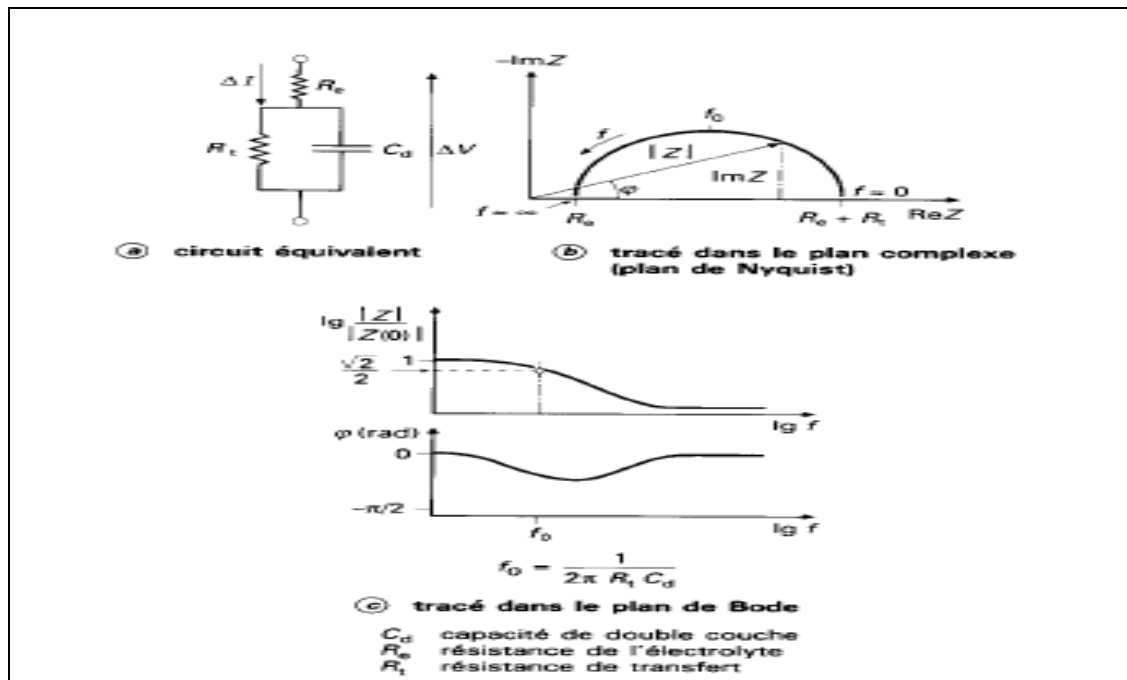


Figure III.8. Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a), diagramme de Nyquist (b), ou de Bode (c) [30].

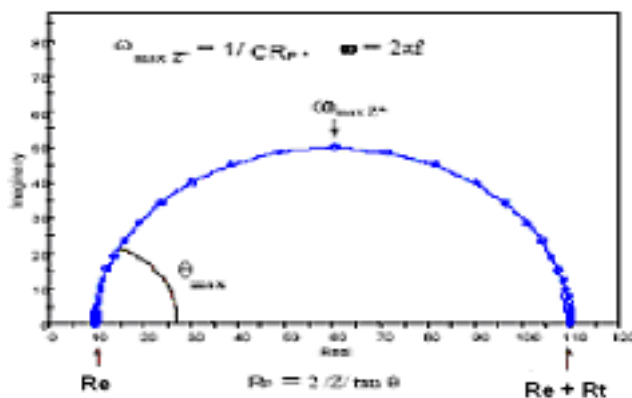
III.3.6.3.2. Circuit équivalent

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : résistance, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (liés aux phénomènes de diffusion)[28, 29], ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps) [31].

a. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques

Le circuit de la figure III.9.b comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_{tc} .

a- Tracé dans le plan complexe



b- Circuit équivalent

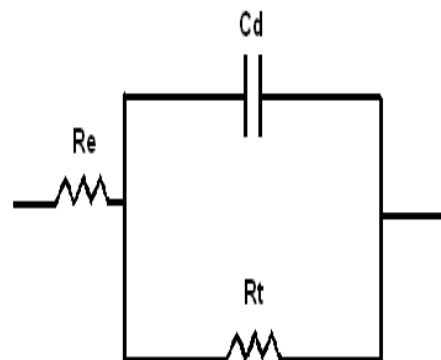


Figure III.9. Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique [30].

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée. Elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_t , en série avec des résistances de concentration.

$$Z(W) = Z' - jZ'' \quad (20)$$

L'impédance totale du circuit représentée dans la figure III.9 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{R_t}{2} \right)^2 \right] + (Z'')^2 = \left(\frac{R_t}{2} \right)^2 \quad (21)$$

Qu'est l'équation d'un cycle de rayon $R_t/2$ centré à $(R_e + R_t/2)$ sur l'axe réel.

b. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure III.10).

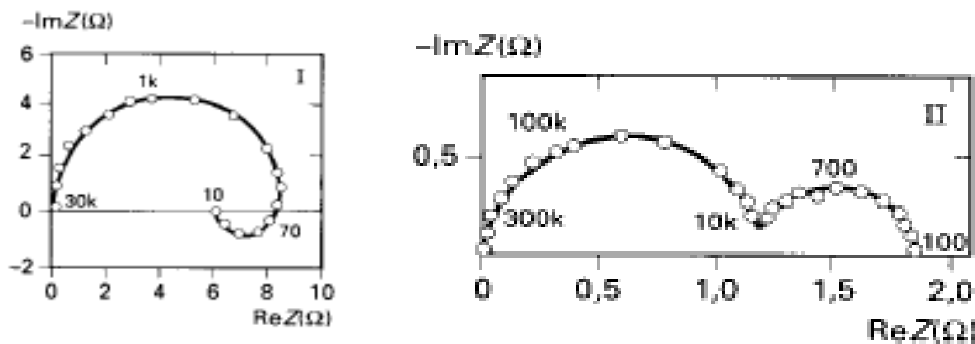


Figure III.10. Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption [30].

c. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j) \sigma 2 \pi f^{-\frac{1}{2}} \quad (22)$$

où σ désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (figure III.11).

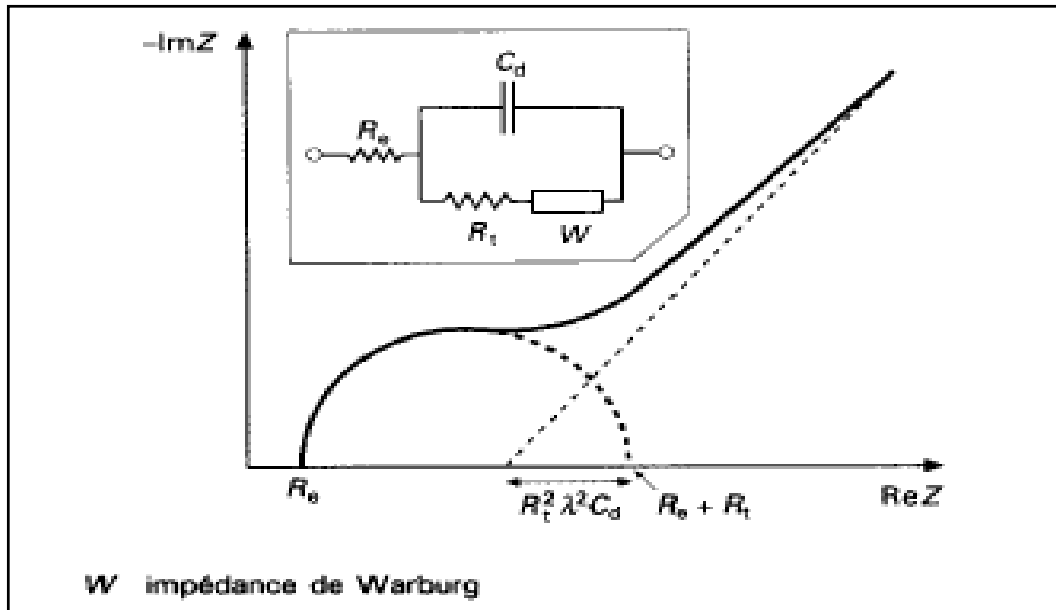


Figure III.11. Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [30].

III.3.6.3.3. Application de la SIE aux revêtements

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche (figure III.12). Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure C_{rev} , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série. La résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte.

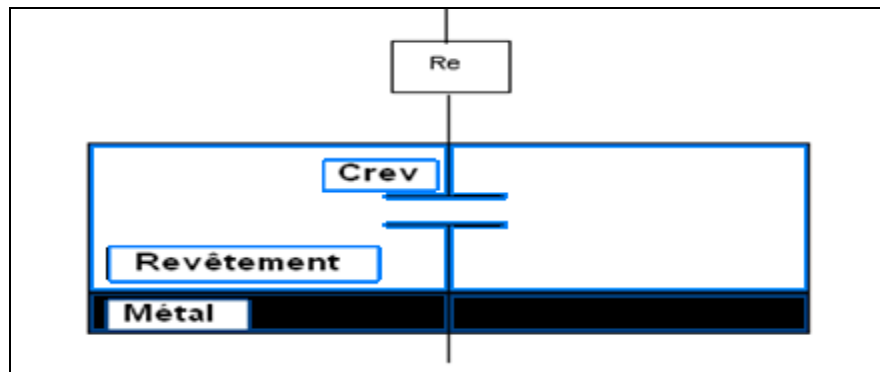


Figure III.12. Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent [28].

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal. Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement [28, 29].

Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance R_p reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant, et le modèle proposé précédemment n'est plus applicable. Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent (figure III.13)[29].

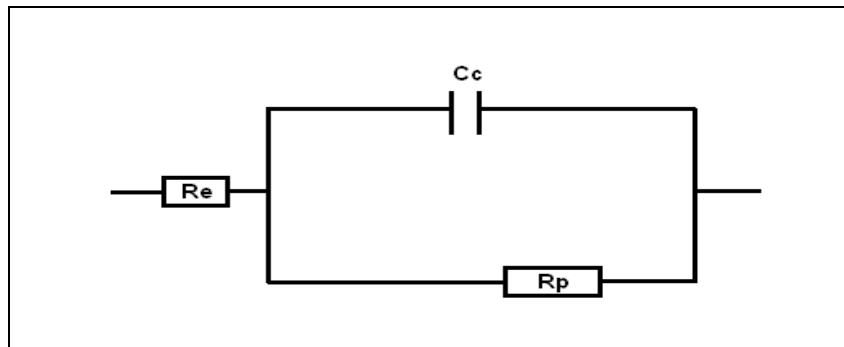


Figure III.13. Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte [32].

Dans le cas des revêtements dégradés, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal, et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte, R_e [33, 34]. La figure III.14 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera C_{dc} la capacité de la double couche formée, et R_p la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.

a- Circuit équivalent

b- Relation entre le circuit équivalent et les propriétés de corrosion et du revêtement

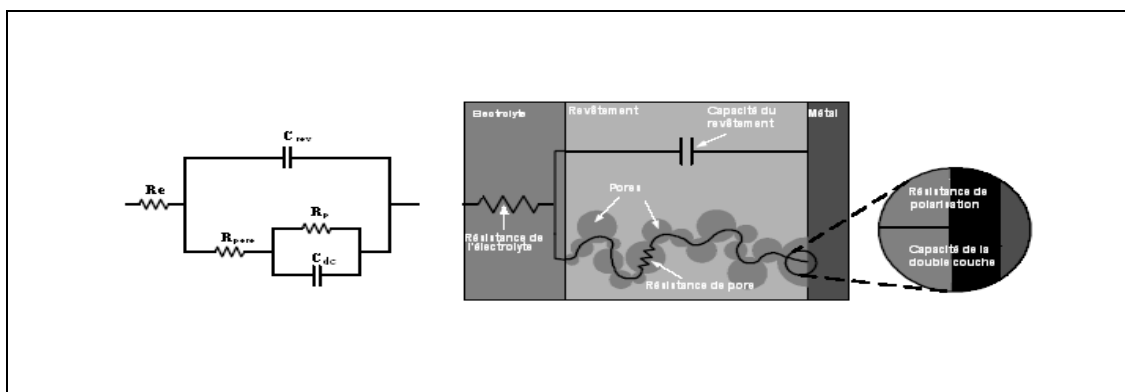


Figure III.14. Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal [33].

avec :

- C_{rev} : Capacité du revêtement.
- C_{dc} : Capacité de la double couche.
- R_e : Résistance de l'électrolyte.
- R_p : Résistance de polarisation.

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes (limitantes), elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement [27].

La figure III.15, présente le schéma électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultané d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.

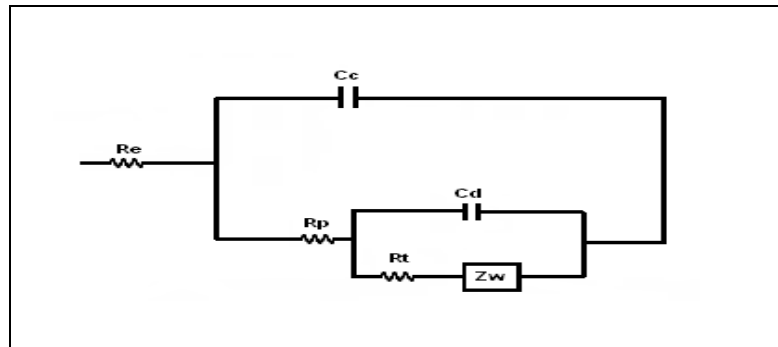


Figure III.15. Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière [34].

III.3.6.3.4. Les avantages et les inconvénients de la SIE

Les techniques de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [30].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus sur les échantillons d'acier au carbone caractérisés dans le chapitre III. Nous allons dans un premier temps présenter les résultats de l'étude métallographique, ensuite ceux obtenus à partir de l'étude électrochimique.

IV.1. Résultats obtenus au microscope optique avant corrosion

Dans le but de caractériser la morphologie de la surface du substrat et celle du revêtement exposés à la corrosion dans les milieux étudiés (**l'eau de gisement et l'eau de mer**), nous avons utilisé le microscope optique. Ceci permet, d'identifier la microstructure et l'état de surface des échantillons et de visualiser les différents produits de corrosion formés après immersion dans les solutions corrosives.

Les microstructures des échantillons avant corrosion sont présentées dans les figures (IV.1 et IV.2).

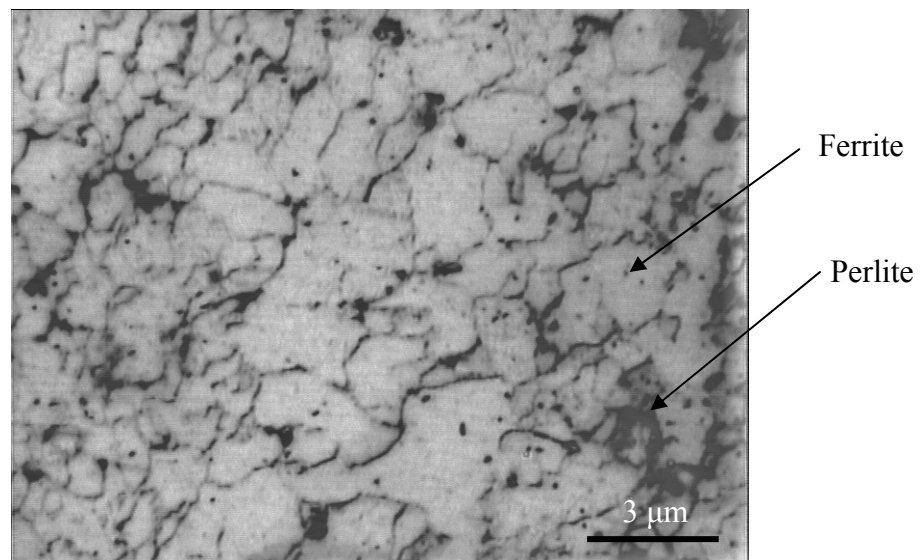


Figure IV.1. Microstructure de l'acier au carbone obtenue par microscope optique avant corrosion (Grx200).

L'acier au carbone API 5L X65 possède une structure ferrito-perlitique uniforme avec une fraction volumique différente des deux phases.

La figure IV.2 montre la structure du dépôt réalisé par la technique de projection thermique.



Figure IV.2. Micrographie interfaciales du dépôt 80E réalisé par projection thermique sur l'acier au carbone API 5L X65 (Gr x10).

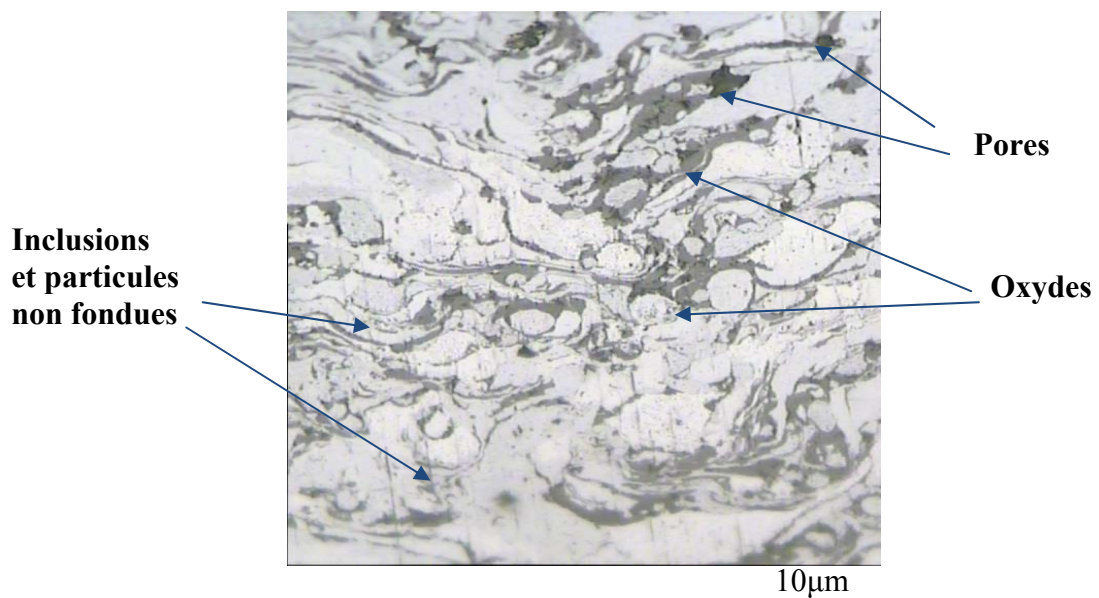


Figure IV.3. Micrographie du dépôt E80 (Grx50).

La vue de l'interface du dépôt est décrite dans la figure IV.2 qui montre une bonne adhérence entre le substrat et le dépôt.

La figure IV.3 présente la structure lamellaire de l'acier inoxydable projeté thermiquement. Elle est plus ou moins dense, peu compacte et hétérogène. Elle contient des oxydes, des inclusions et des porosités (les particules et les zones plus sombres sur la figure) qui sont liées aux paramètres de projection.

IV.2. Résultats obtenus au MEB avant corrosion

L'échantillon avec le revêtement en inox est caractérisé par la présence de pores, présentant par endroit une structure lamellaire.

Les figures (IV.4, IV.5 et IV.6) représentent une vue des différentes zones du revêtement.

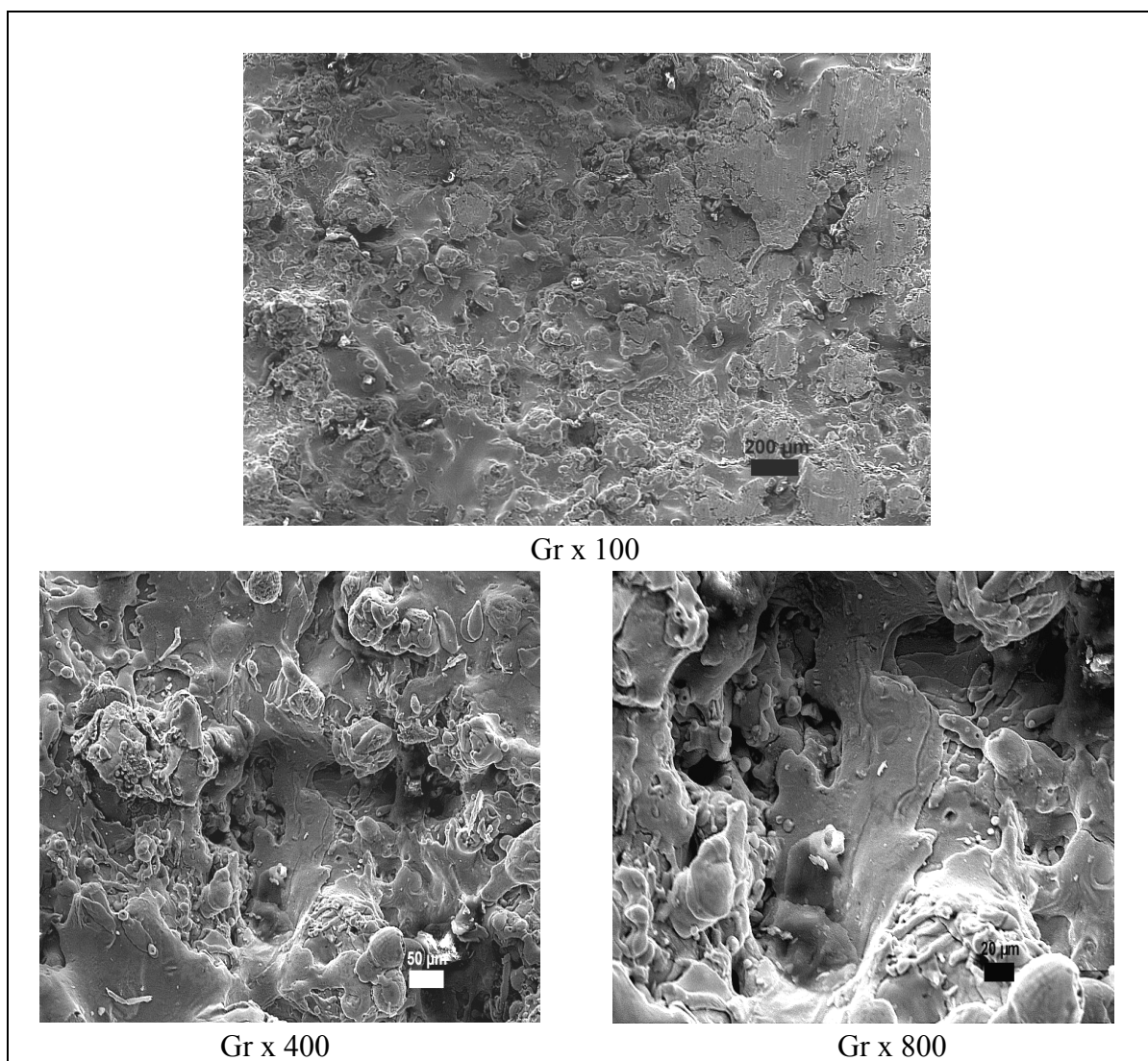


Figure IV.4. Micrographie du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X6.

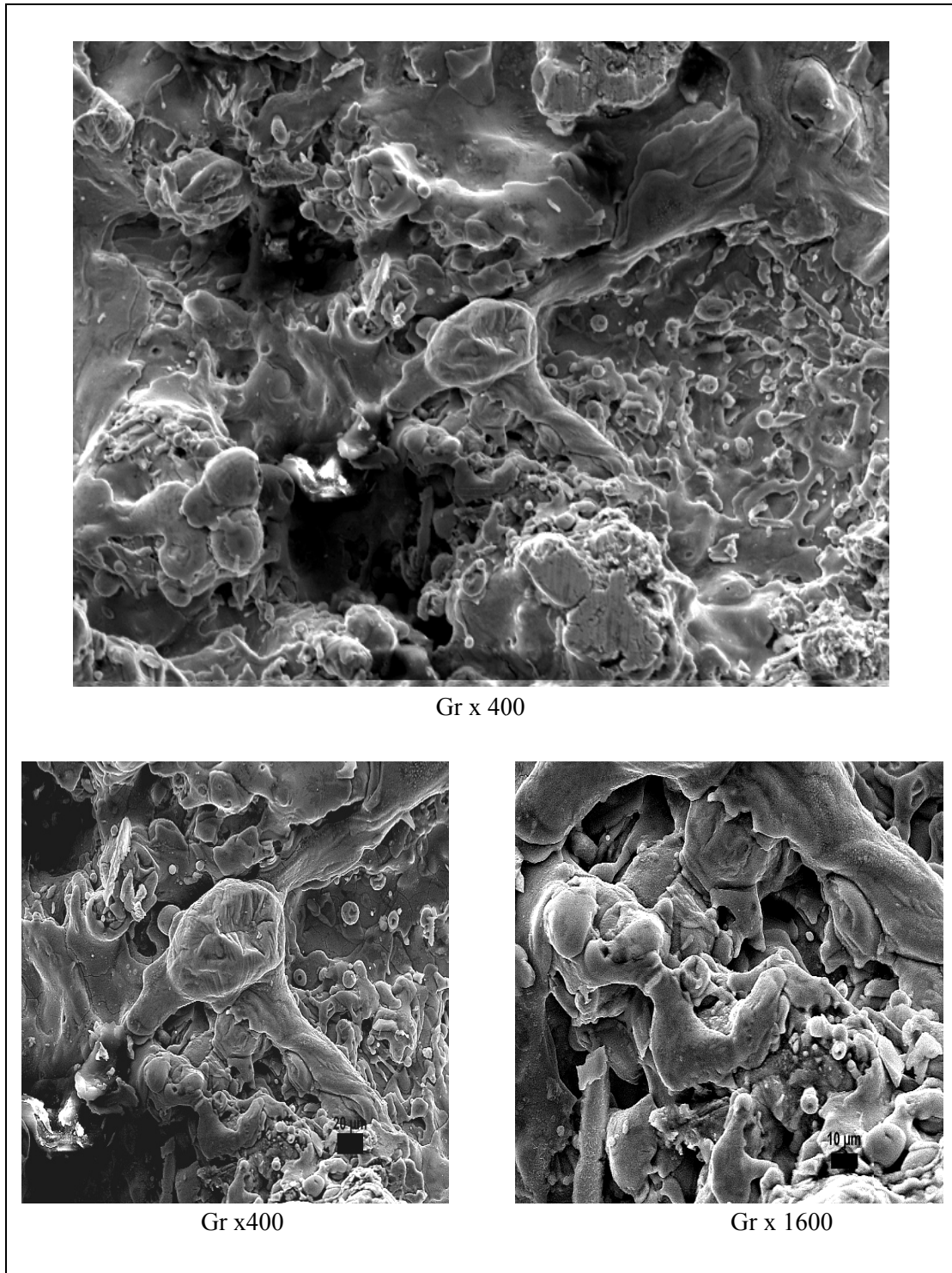


Figure IV.5. Micrographie d'une autre zone du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X6.

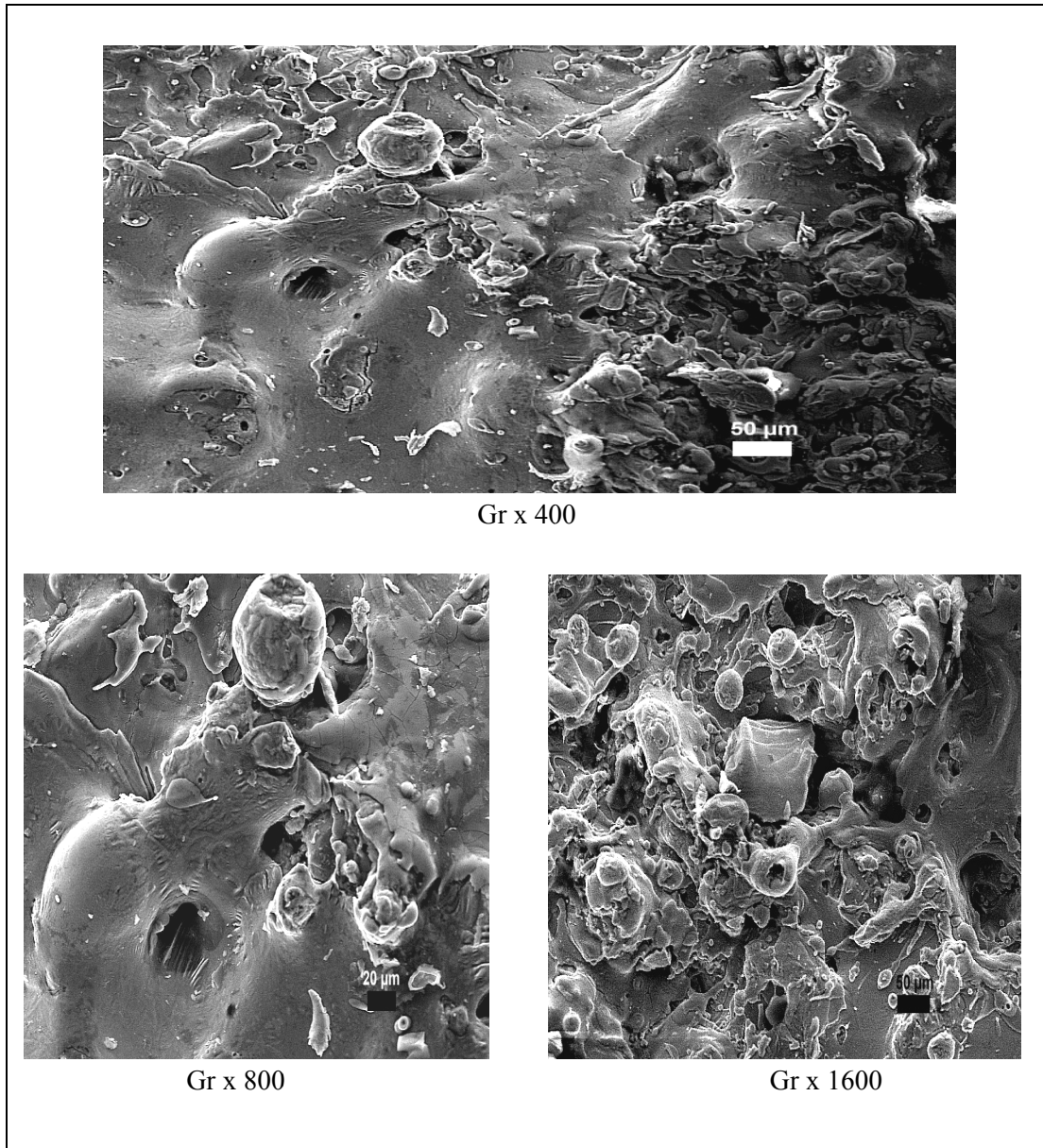


Figure IV.6. Micrographie d'une autre zone du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X6.

Les figures obtenues à partir du MEB confirment les résultats obtenus par le microscope optique. Le revêtement présente des porosités et des inclusions sur toute sa surface.

IV.3. Mesure de l'épaisseur

Les valeurs de l'épaisseur obtenues résultent de la moyenne de 6 mesures réalisées sur différentes parties de l'échantillons. La valeur moyenne trouvée est d'environ **420 µm**.

IV.4. caractérisation électrochimique

IV.4.1. Etude du substrat (métal nu)

IV.4.1.1. Suivi du potentiel à l'abandon

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion.

L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution. Sa mesure doit être poursuivie jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Un potentiel libre qui reste constant au cours du temps est le signe que l'interface métal/ solution a atteint un état stationnaire. Les autres méthodes électrochimiques ne doivent être appliquées à l'interface métal/solution que si l'interface est dans un état stationnaire.

Les courbes de suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion du métal nu pour les deux milieux étudiés sont représentées sur la figure IV.7.

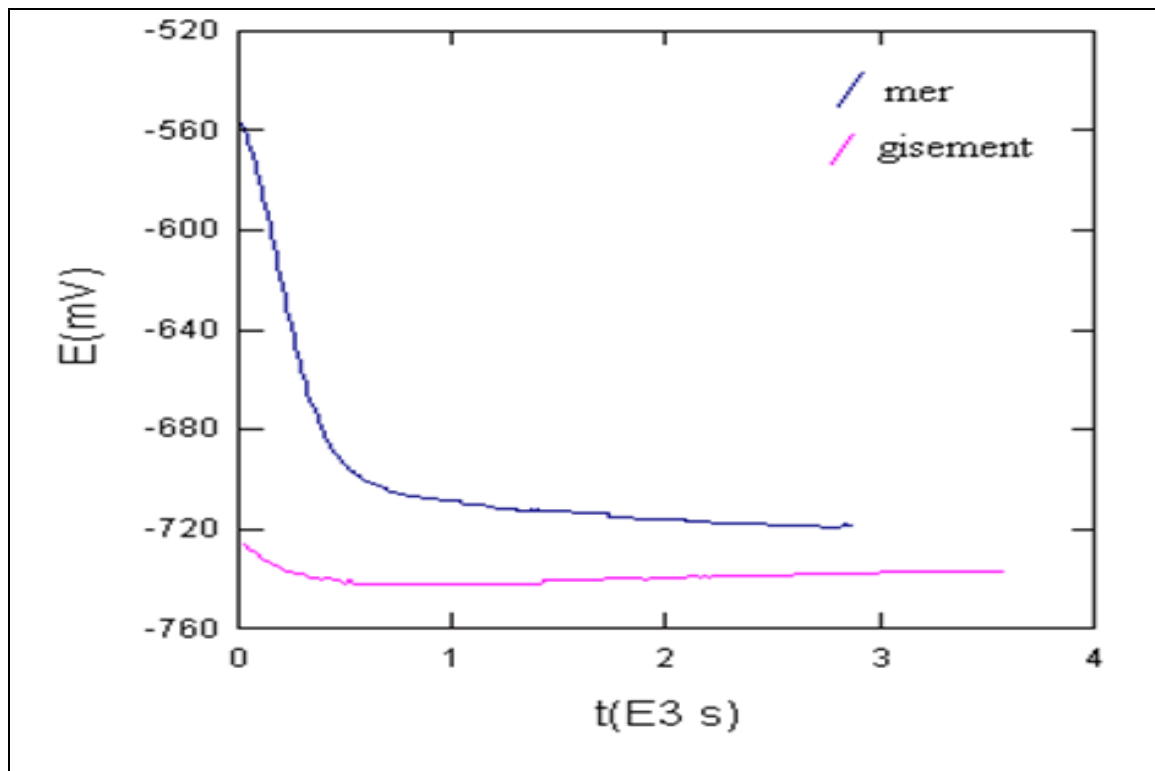


Figure IV.7. Suivi du potentiel à l'abandon de l'acier au carbone dans les deux milieux corrosifs.

Le tableau IV.1 donne les potentiels libres de l'acier au carbone immergé dans les deux milieux corrosifs.

Tableau IV.1. Potentiel libres de l'acier au carbone immergé dans les deux milieux.

Le milieu corrosif	Temps de stabilisation du potentiel (min)	Potentiel à l'abandon $E_{i=0}$ /(mV/ECS)
Eau de gisement	50 min	-737
Eau de mer	54 min	-718

Quel que soit le milieu considéré, le potentiel décroît dès le début de l'immersion, pour se stabiliser à un palier situé entre -700 et -750 mV/ECS.

Le potentiel devient de moins en moins noble (figure IV.7) au début de l'immersion. Il y a attaque continue du métal, puis la stabilité du potentiel libre montre que les systèmes oxydant/réducteur qui participent à la corrosion sont de même cinétique tout au long de l'immersion des échantillons dans les milieux étudiés.

IV.4.1.2. Les courbes de polarisation

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentiodynamiques sur les échantillons d'acier nu dans les deux milieux étudiés.

Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de + 250 mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 0.166 mV/sec. Ce type de courbe permet de déterminer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

La figure IV.8 représente les courbes de polarisation obtenues pour les électrodes d'acier au carbone, pour les deux milieux considérés. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel).

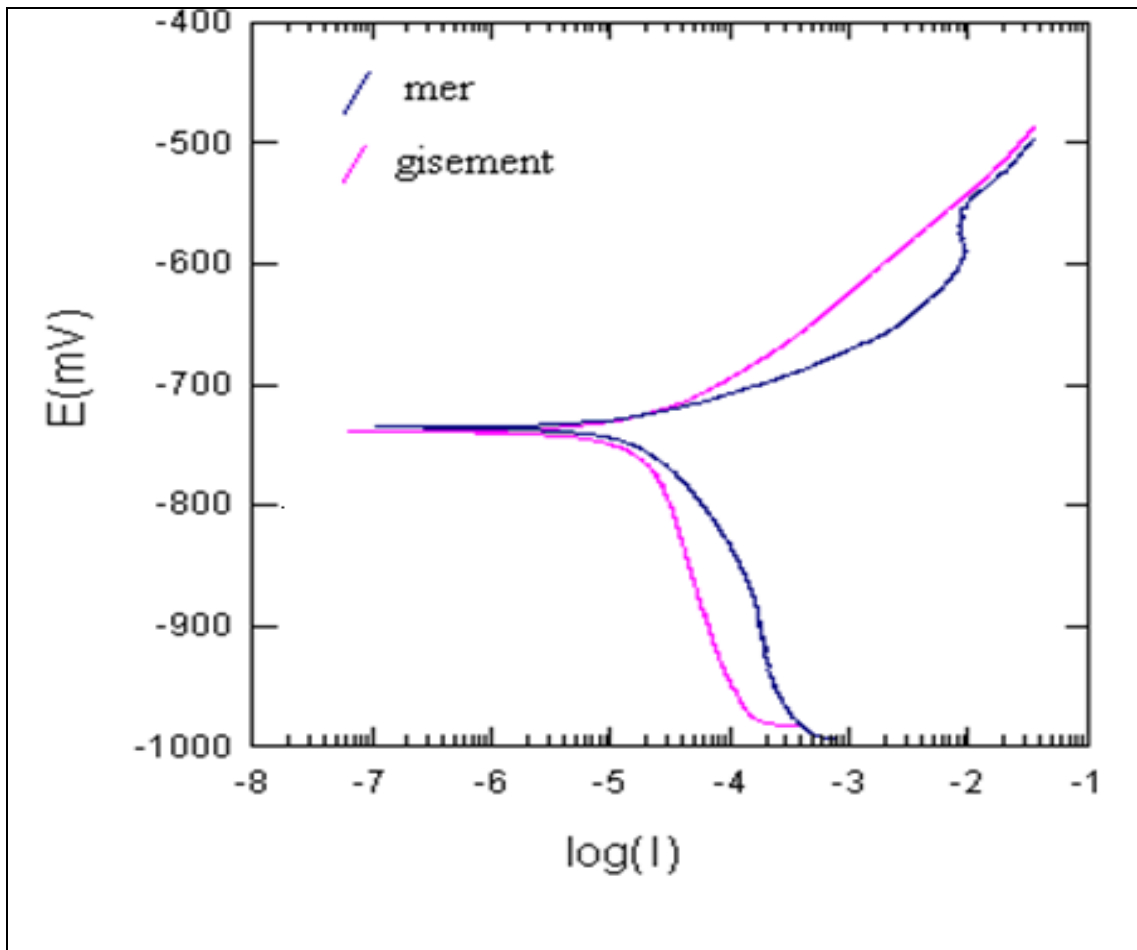


Figure IV.8. Courbes de polarisation du métal nu dans les deux milieux étudiés.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation.

Nature de l'eau agressive	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (μA)	v (mm/an)
Eau de gisement	-739	36.93	0.146
Eau de mer	-742	24.97	0.123

D'une façon générale, on remarque que l'acier au carbone immergé dans l'eau de gisement a un comportement proche de celui de l'acier au carbone immergé dans l'eau de mer.

Il est à noter aussi que les potentiels de corrosion obtenus dans les deux milieux étudiés sont très proches. De même pour les vitesses de corrosion qui sont proches et sont de l'ordre de 0.1 mm/an pour l'électrode immergée dans les deux milieux.

IV.4.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique permet de dissocier les différentes étapes du processus interfacial (mécanismes réactionnels). Elle permet de mesurer la résistance de polarisation (R_p) et la capacité de la double couche électrique. Ces paramètres permettent de calculer autrement l'efficacité du revêtement dans les deux milieux.

Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés après stabilisation du potentiel libre, sont obtenus en imposant des variations de potentiel sinusoïdales de 10 mV d'amplitude autour du potentiel libre. Sur cet intervalle de potentiel le système est quasi stationnaire. Les balayages en potentiel sont effectués à diverses fréquences dans la gamme 10000 Hz à 0.001 Hz.

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist et de Bode du métal nu, obtenus pour les différents milieux étudiées sont présentés sur la figure IV.9.

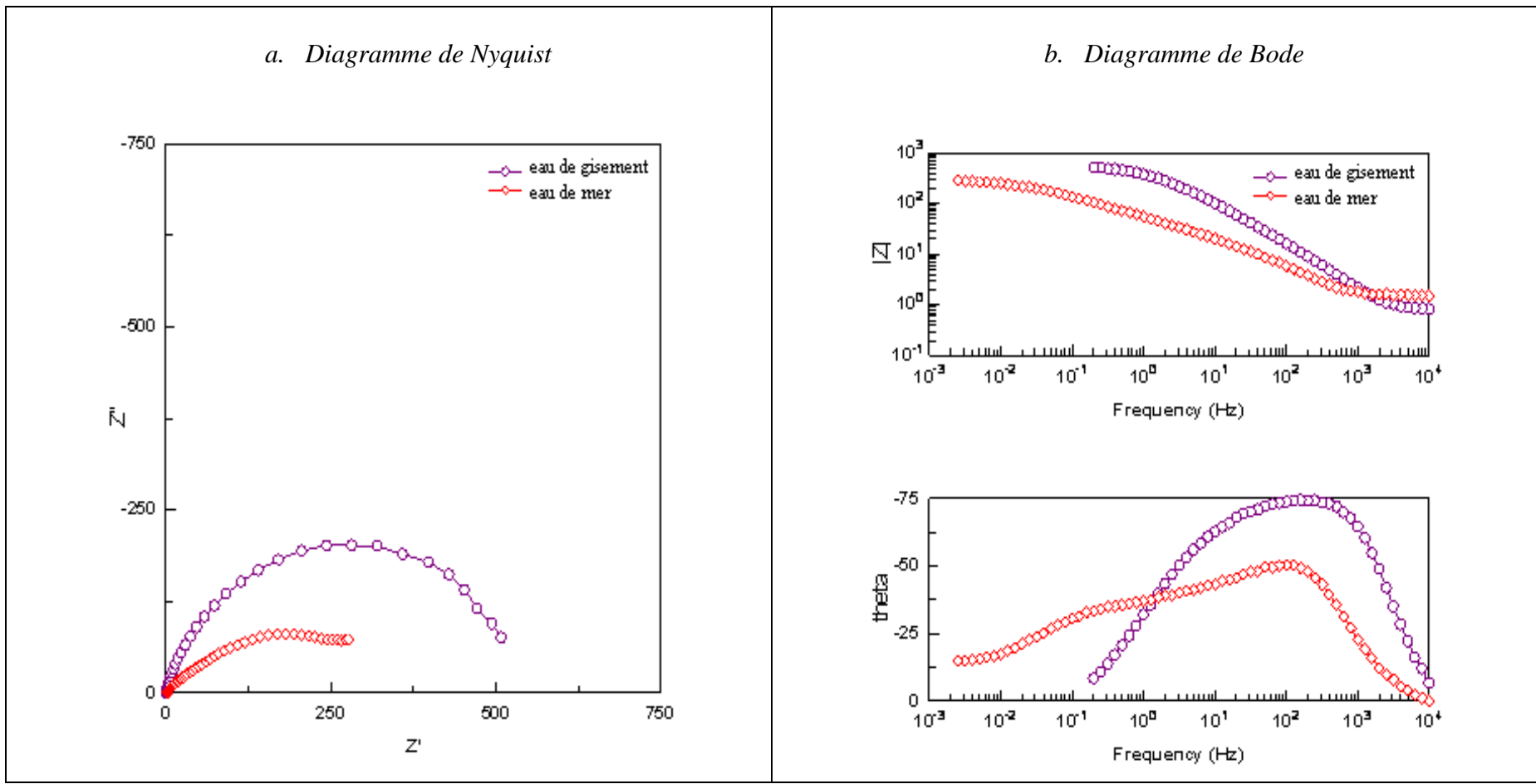


Figure IV.9. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone après 3h d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.

Quel que soit le milieu utilisé, le diagramme d'impédance se compose d'une demi-boucle dont l'intersection avec l'axe des réels (Z') dans le domaine des basses fréquences rend compte des phénomènes de corrosion à l'interface métal/électrolyte.

Les résultats obtenus des résistances et des capacités à partir de ces diagrammes sont présentés sur le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Paramètres électriques de l'interface métal/solution, lors de l'immersion du métal nu dans les deux milieux considérés.

Le milieu étudié	Résistance de polarisation R_p (Ω)	Capacité de la double couche C_{dl} (10^{-5} F)
Eau de gisement	428	10.645
Eau de mer	165.9	1577.4

D'après les évolutions simultanées des valeurs de résistance de polarisation (R_p) et de capacité de la double couche C_{dl} (Tableau IV.3), l'électrode immergée dans l'eau de gisement résiste mieux à la corrosion par rapport à l'électrode immergée dans l'eau de mer.

Les valeurs de la résistance de polarisation enregistrées respectivement dans l'eau de gisement et l'eau de mer (tableau IV.3), montrent que la résistance de polarisation augmente suivant le classement :

$$R_p(\text{eau de mer}) < R_p(\text{eau de gisement})$$

La diminution des valeurs de la résistance R_p , s'accompagne d'une augmentation des valeurs de la capacité, C_{dl} . Ce comportement est attribuable à la tendance à la diffusion des ions agressifs de l'électrolyte à travers le revêtement et formation de la double couche électrolytique.

IV.4.2. Etude du revêtement

IV.4.2.1. Suivi du potentiel à l'abandon

Dans le cas des métaux revêtus, la surface du métal exposée à l'électrolyte dépend de la perméabilité du revêtement à l'eau et aux ions et à l'intégrité du film du revêtement. La valeur du potentiel par elle-même fournit peu d'informations mais son changement avec le temps en solution aqueuse, peut souvent fournir des informations sur les propriétés du revêtement (corrosion, délamination du revêtement...).

IV.4.2.1.1. Comparaison entre le potentiel à l'abandon du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement

Les courbes de suivi du potentiel de corrosion du substrat et du revêtement en fonction du temps d'immersion dans l'eau de gisement sont présentées sur la figure IV.10.

Les valeurs du potentiel de corrosion enregistrées en fonction du temps d'immersion dans l'eau de gisement sont représentées dans le tableau IV.4.

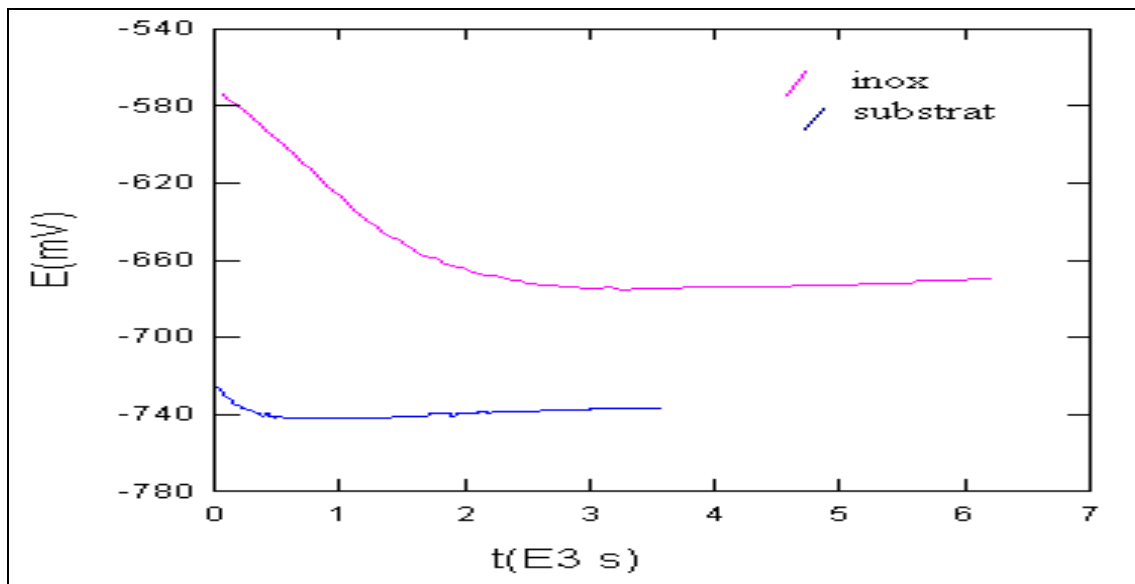


Figure IV.10. Suivi du potentiel à l'abandon du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.

Tableau IV.4. Les valeurs du potentiel enregistrées en fonction du temps d'immersion du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.

L'électrode immergée dans l'eau de gisement	Temps de stabilisation du potentiel (min)	Potentiel à l'abandon $E_{i=0}/(\text{mV/ECS})$
Substrat	50 min	-737
Revêtement	1h 40 min	-670

D'après l'allure des courbes tracées, on remarque que le potentiel devient de plus en plus noble et tend à se stabiliser à une valeur de **-737 mV/ECS** pour le substrat nu, et **-670 mV/ECS** pour le revêtement. Donc le revêtement déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (plus positives) par rapport à l'acier au carbone nu.

IV.4.2.1.2. Comparaison entre le potentiel à l'abandon du substrat et du revêtement dans l'eau de mer

Les courbes de suivi du potentiel de corrosion du substrat et du revêtement en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer sont présentées sur la figure IV.11.

Les valeurs du potentiel de corrosion enregistrées en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer sont représentées dans le tableau IV.5.

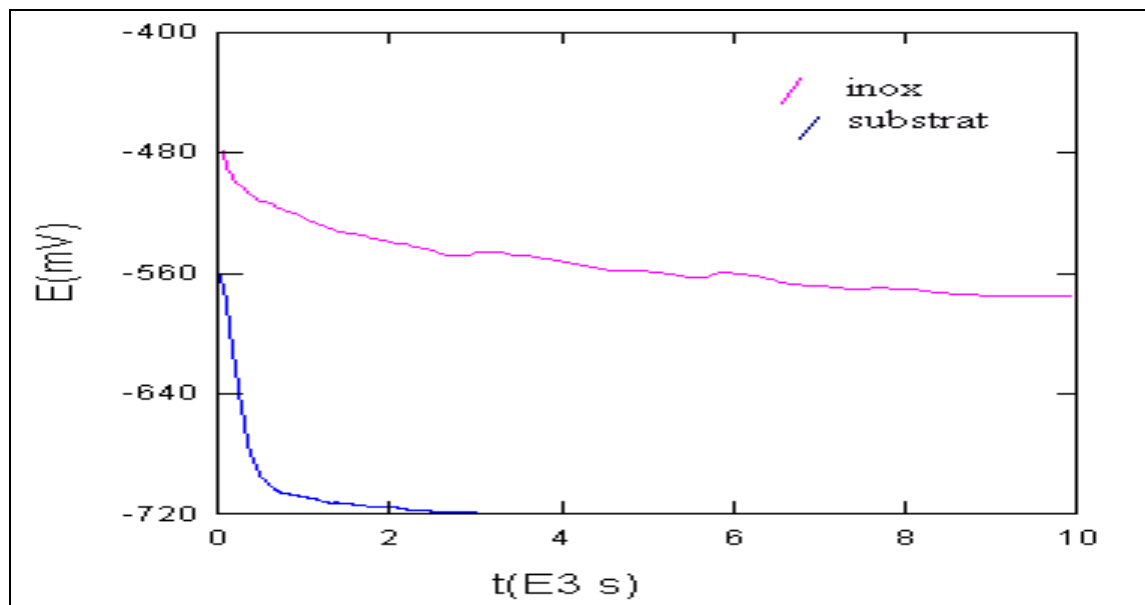


Figure IV.11. Suivi du potentiel à l'abandon du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.

Tableau IV.5. Les valeurs du potentiel enregistrées en fonction du temps d'immersion du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.

L'électrode immergée dans l'eau de mer	Temps de stabilisation du potentiel (min)	Potentiel à l'abandon $E_{i=0}$ /(mV/ECS)
Substrat	54 min	-718
Revêtement	2 h 27 min	-575

La figure IV.11 montre le profil d'évolution du potentiel libre pour le substrat et le revêtement. Le potentiel diminue avec le temps jusqu'à la stabilisation qui est de **-718 mV/ECS** pour le substrat et **-575 mV/ECS** pour le revêtement. Ce dernier déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (plus positives) par rapport à l'acier nu.

VI.4.2.2. Les courbes de polarisation

VI.4.2.2.1. Comparaison entre Les courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement

Les courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement sont reportées sur la figure IV.12.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}), obtenus à partir de ces courbes sont présentés dans le tableau IV.6.

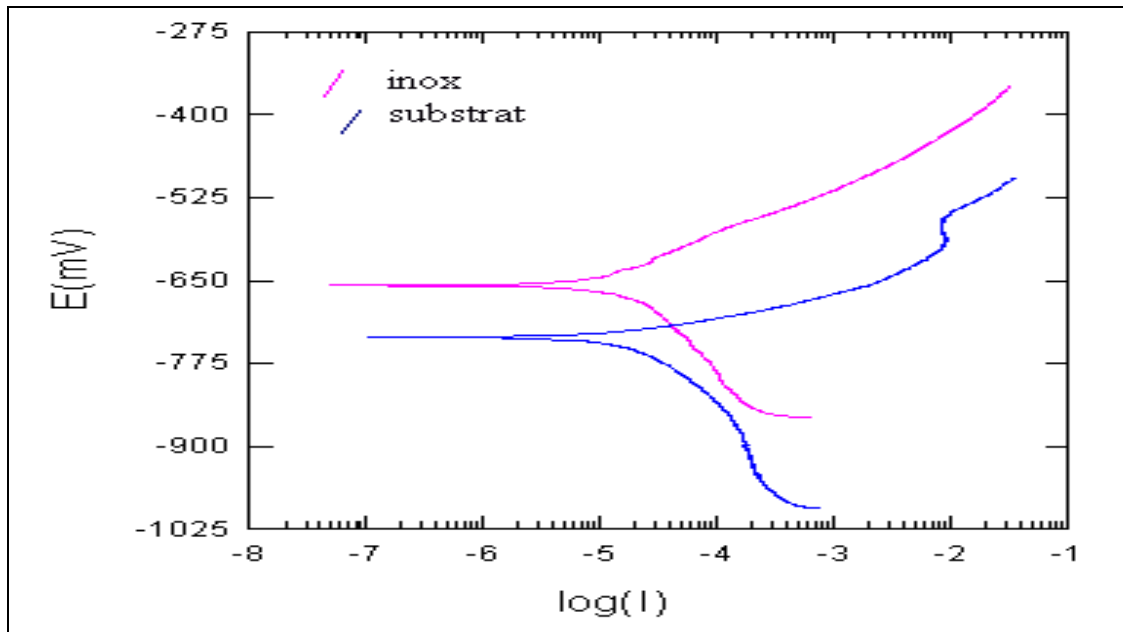


Figure IV.12. Suivi du potentiel de corrosion durant l'immersion du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.

Tableau IV.6. Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de gisement.

L'électrode immergée dans l'eau de gisement	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (μA)	v (mm/an)
Substrat	-742	36.93	0.164
Revêtement	-657	18.27	0.071

Le tracé de la figure IV.12 montre qu'il y a une modification dans le potentiel de corrosion de l'acier au carbone. Le revêtement déplace le potentiel de corrosion vers des

valeurs plus nobles (déplacement anodique) et protège le métal par mécanisme de protection anodique (plus le métal est polarisé anodiquement plus il est protégé).

On remarque aussi une diminution du courant et de la vitesse de corrosion lorsque le substrat est revêtu par un dépôt en inox.

VI.4.2.2.2. Comparaison entre Les courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de mer

Les courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de mer sont reportées sur la figure IV.13.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}), obtenus à partir de ces courbes sont présentés dans le tableau IV.7.

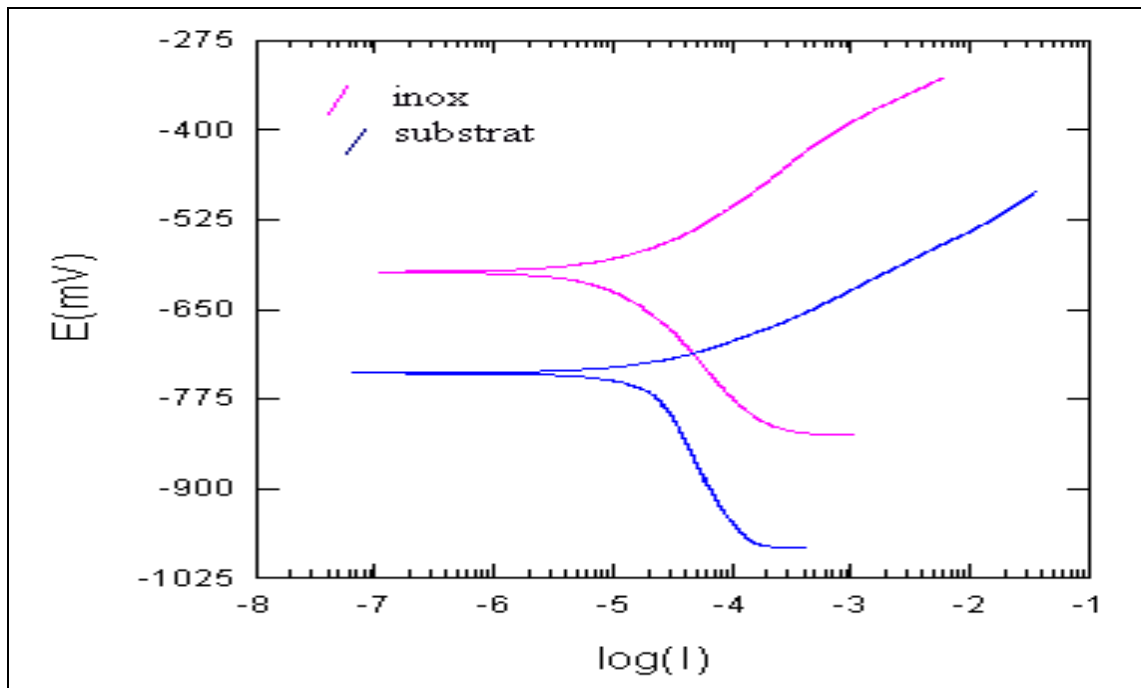


Figure IV.13. Suivi du potentiel de corrosion durant l'immersion du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.

Tableau IV.7. Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation du substrat et du revêtement dans l'eau de mer.

L'électrode immergée dans l'eau de mer	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (μA)	v (mm/an)
Substrat	-739	24.97	0.123
Revêtement	-600	9.755	0.034

Le comportement du revêtement immergé dans l'eau de mer par rapport au substrat immergé dans la même eau est identique à celui du substrat et du revêtement immergés dans l'eau de gisement (le revêtement déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles).

On remarque toujours que le courant et la vitesse de corrosion sont plus élevés dans le cas du substrat que dans le cas du revêtement.

IV. 4.2.3. Utilisation d'impédance électrochimique pour l'étude du comportement électrochimique du revêtement

Plusieurs études électrochimiques ont montré l'intérêt d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour la caractérisation des revêtements. Elle permet de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique respective.

Dans le cas des métaux revêtus, les courants mesurés sont très faibles, ce qui rend les méthodes stationnaires classiques peu fiables. La technique de l'impédance électrochimique permet de surmonter cette difficulté puisqu'elle est fondée sur la mesure des variations alternatives du potentiel ou du courant. Cette méthode appliquée au potentiel de corrosion, est non destructive et permet un contrôle continu de l'état de dégradation des métaux revêtus au cours du temps d'immersion.

Les différents résultats relatifs à l'étude des métaux revêtus immergés dans un milieu agressif montrent que la détermination de l'impédance électrochimique dans un large domaine de fréquence permet de dissocier les composants liés au revêtement lui-même (pénétration de la solution dans le revêtement) de celles liées au processus faradique (phénomène de corrosion du métal, intervenant à l'interface métal/revêtement).

Le tracé des diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion, permet d'étudier l'évolution du système à l'aide des valeurs de chaque paramètre défini par les diagrammes d'impédance. L'analyse de l'évolution des valeurs des paramètres renseigne sur le mécanisme de dégradation des métaux revêtus : pénétration de l'électrolyte dans le revêtement, corrosion du métal, décollement du film.

Afin d'étudier le mécanisme de dégradation du système dans différents milieux, nous avons suivi, au cours du temps, l'évolution des diagrammes d'impédance. Les valeurs de l'impédance peuvent être très différentes au cours du temps d'immersion.

Les diagrammes sont représentés en coordonnées de Nyquist et de Bode.

Les figures IV.14 et IV.16, représentent l'évolution au cours du temps d'immersion des diagrammes d'impédance, obtenus sur le revêtement dans la solution de l'eau de gisement et aussi dans l'eau de mer respectivement.

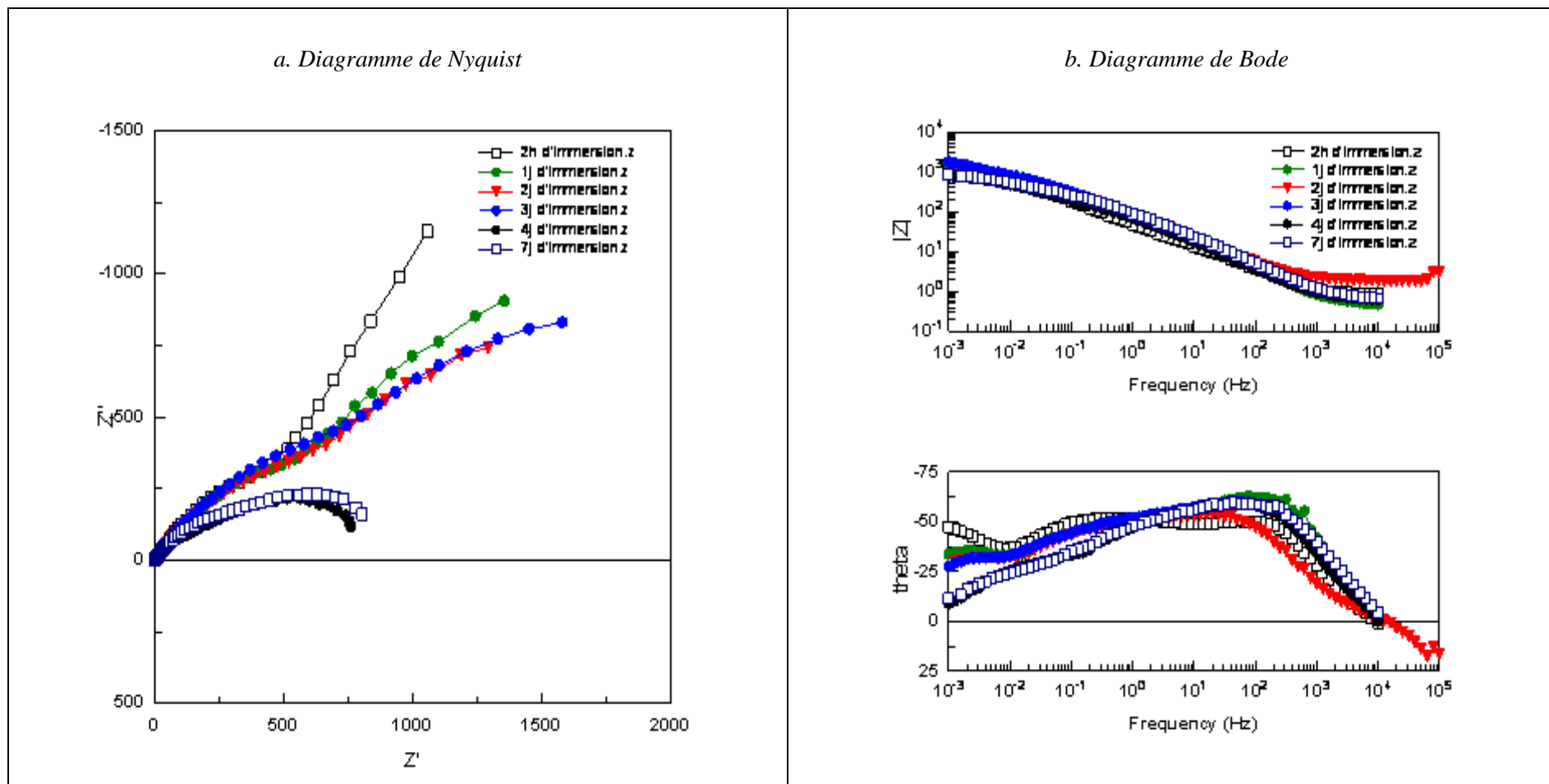


Figure IV.14. Evolution des diagrammes d'impédance du revêtement avec le temps d'immersion dans l'eau de gisement.

Le diagramme du Nyquist pour un revêtement parfait et homogène est représenté par une droite perpendiculaire au plan des réels (Z'), c'est-à-dire qu'il se comporte comme une capacité pure et donc imperméable aux ions agressifs de l'électrolyte. Avec le temps, cette droite va se courber jusqu'à former une demi-boucle représentative de la résistance du film de revêtement.

Dans notre cas, après deux heures d'immersion, nous sommes dans un cas de transition, entre la droite et la demi-boucle capacitive (figure IV.15). Cet état de transition va se prolonger durant trois (03) jours d'immersion. Durant cette période, nous pouvons déterminer la résistance du film par extrapolation de la première partie du diagramme du Nyquist. Cette résistance augmente avec le temps car en parallèle, nous avons l'évolution de la droite capacitive vers une intersection avec le plan des réels. Avec le temps, les deux courbes vont se confondre pour former une seule qui définit la résistance du film.

Les diagrammes obtenus lors du 4^{ème} et 7^{ème} jours viennent confirmer qu'à ce stade de l'immersion, qu'il n'existe qu'un seul mécanisme réactionnel (une seule constante de temps), celui qui met en jeu les ions de la solution avec les pores du revêtement, car en effet, nous avons l'apparition d'une seule demi-boucle. Lors de ces deux derniers jours, les valeurs des résistances sont faibles comparés à celles obtenues lors des jours précédents, car de l'oxygène a été introduit dans la solution, rendant ainsi cette eau plus corrosive.

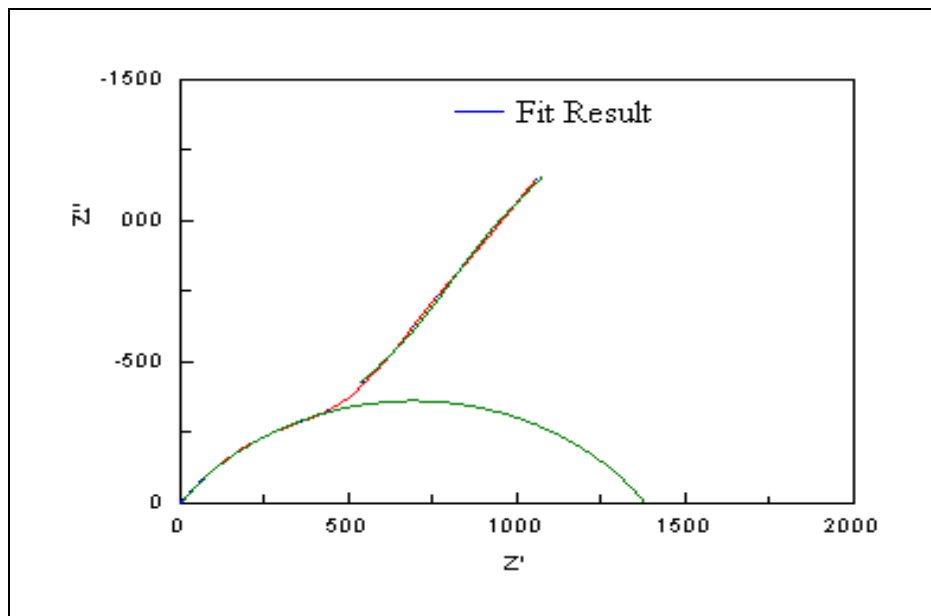


Figure IV.15. Représentation de l'impédance du revêtement après 2h d'immersion dans l'eau de gisement.

A partir des diagrammes d'impédance électrochimique, les valeurs de la résistance et de la capacité du film ont été extraites afin de suivre les modifications des propriétés du revêtement avec le temps d'immersion.

Les valeurs des résistances et des capacités des systèmes étudiés sont représentées sur le tableau IV.8.

Tableau IV.8. Valeurs des résistances et des capacités enregistrées en fonction du temps d'immersion, pour l'électrode immergée dans l'eau de gisement.

Temps d'immersion	R_c (Ω)	C_{dl} (F)
2 h	1489	0,00671
1 j	1592	0,00434
2 j	1619	0,00415
3 j	1807	0,00371
4 j	975	0,00518
7 j	968	0,00520

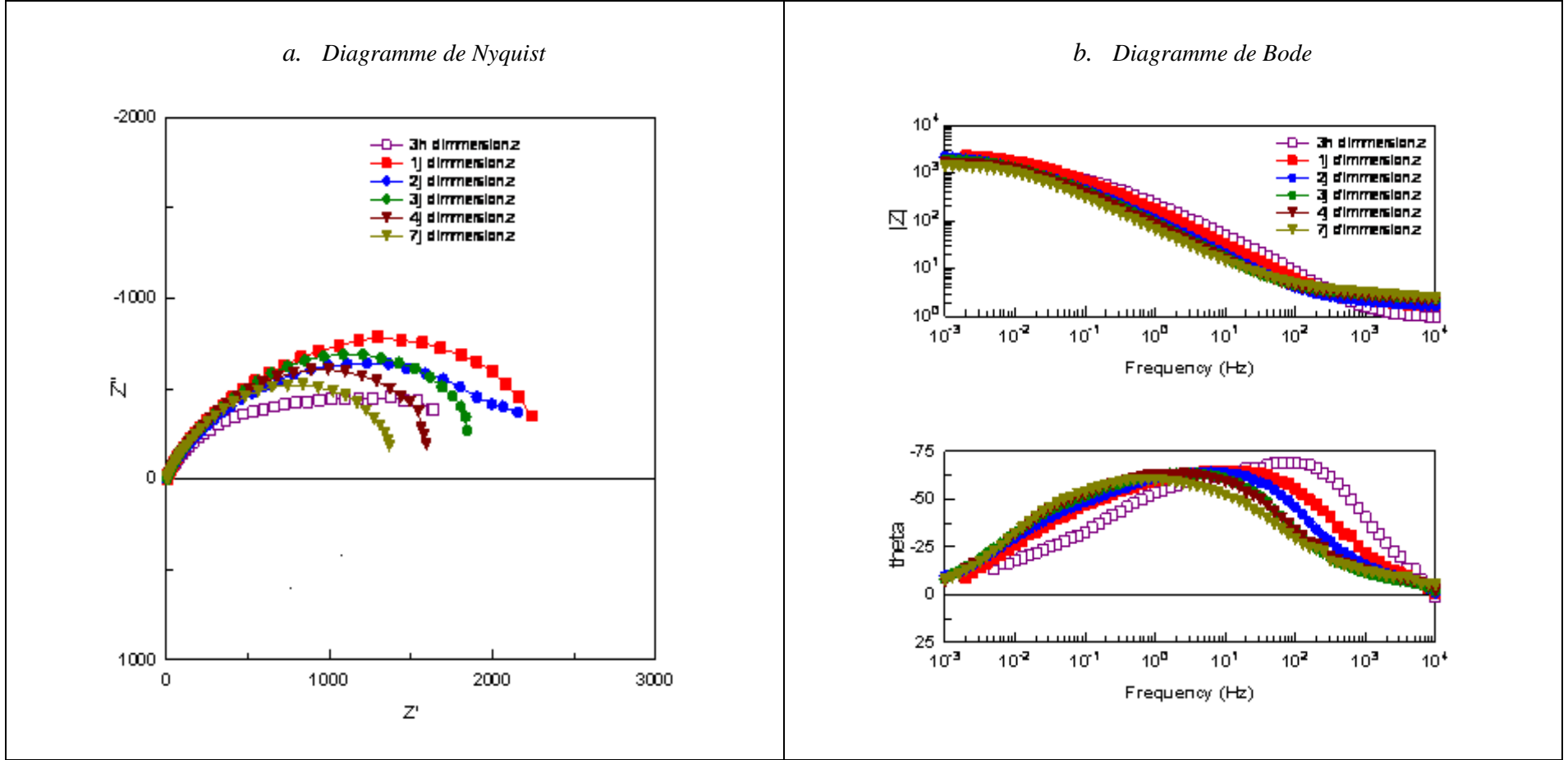


Figure IV.16. Evolution des diagrammes d'impédance du revêtement avec le temps d'immersion dans l'eau de mer.

Après 2h d'immersion dans l'eau de mer, la résistance du film de revêtement augmente d'une valeur de **926 Ω** à **1685 Ω** . Cette augmentation est due à la formation d'une couche d'oxyde à la surface du revêtement. Des observations visuelles sont confirmés l'apparition de cette couche. Cependant cette dernière étant constitués d'hydroxyde ferreux Fe(OH)_x , qui est un composé soluble dans l'eau, et qui n'adhère pas à la surface, la résistance diminue avec le temps d'immersion. Cette diminution est caractéristique de la dissolution du film passif. Parallèlement, la capacité de la double couche augmenta après 48h d'immersion, elle aussi caractéristique de la dissolution du film d'hydroxyde.

A partir des diagrammes d'impédance électrochimique, les valeurs de la résistance et de la capacité du film ont été extraites afin de suivre les modifications des propriétés du revêtement avec le temps d'immersion.

Les valeurs des résistances et des capacités des systèmes étudiés sont représentées sur le tableau IV.9.

Tableau IV.9. Valeurs des résistances et des capacités enregistrées en fonction du temps d'immersion, pour l'électrode immergée dans l'eau de mer.

Temps d'immersion	Rc (Ω)	Cdl (F)
2 h	926	0.01686
1 j	1685	0.00479
2 j	1282	0.00676
3 j	1280	0.01081
4 j	1274	0.01085
7 j	1121	0.01101

Les figures IV.17 jusqu'à IV.20 représentent les diagrammes de Nyquis et de Bode du revêtement dans les deux milieux étudiés après différents temps d'immersion.

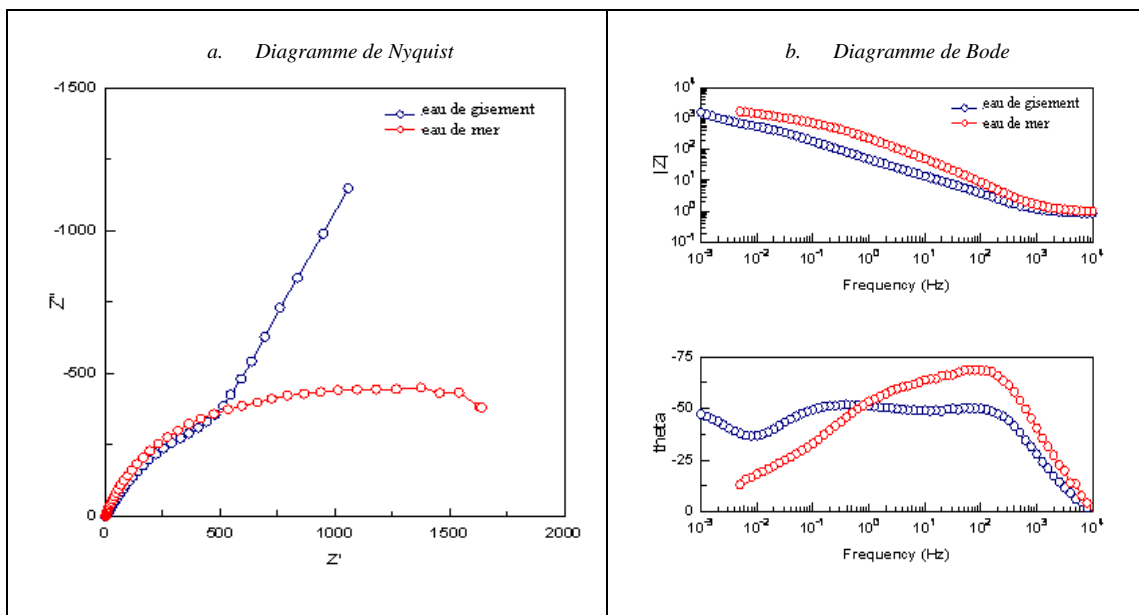


Figure IV.17. Diagrammes d'impédance électrochimique du revêtement après 3h d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.

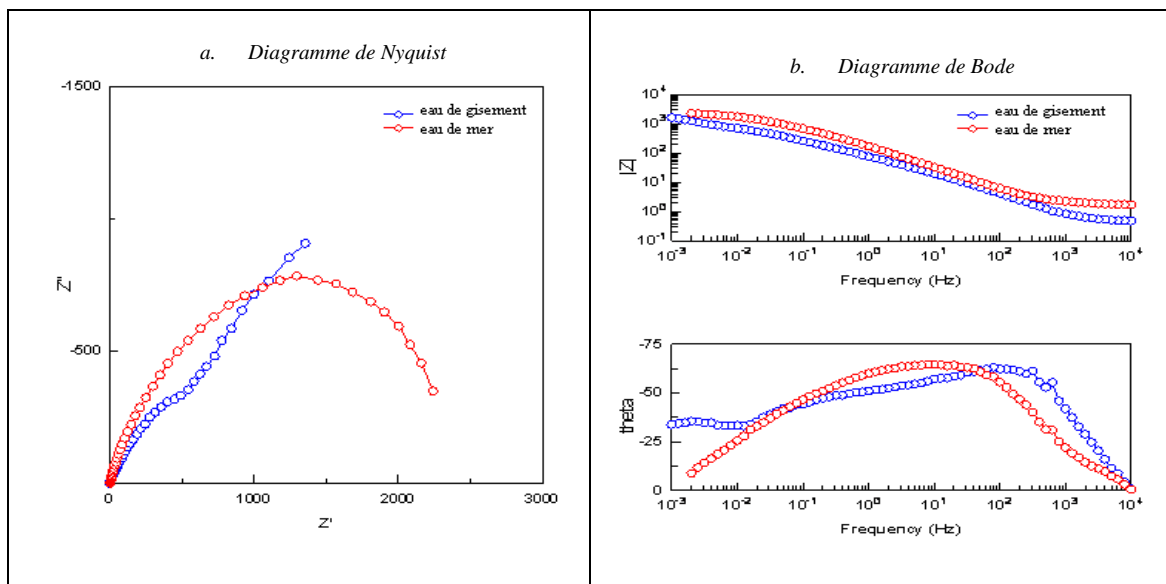


Figure IV.18. Diagrammes d'impédance électrochimique du revêtement après 1j d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.

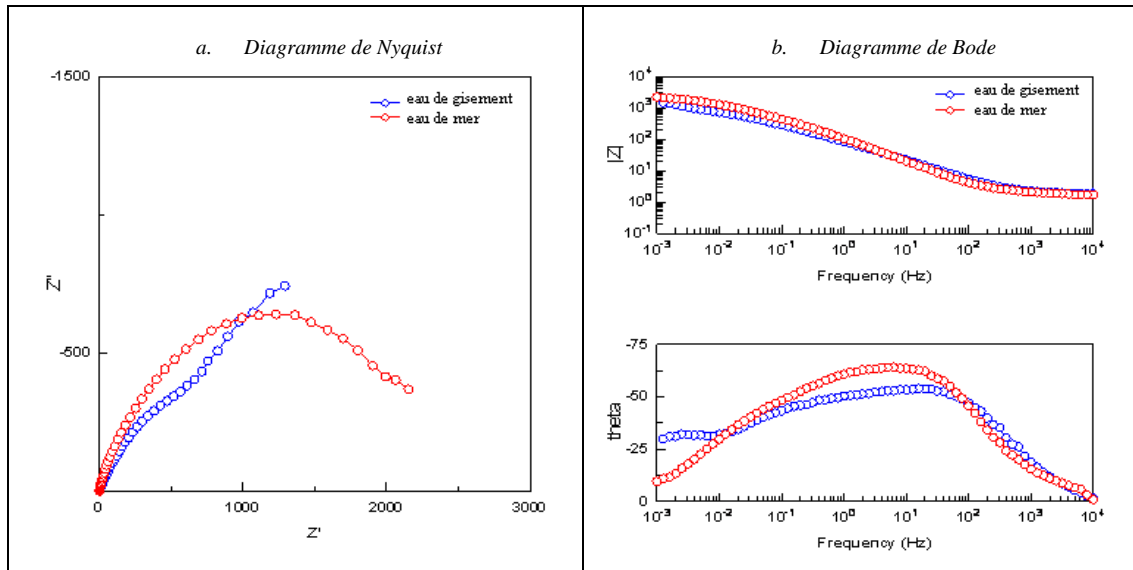


Figure IV.19. Diagrammes d'impédance électrochimique du revêtement après 2j d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.

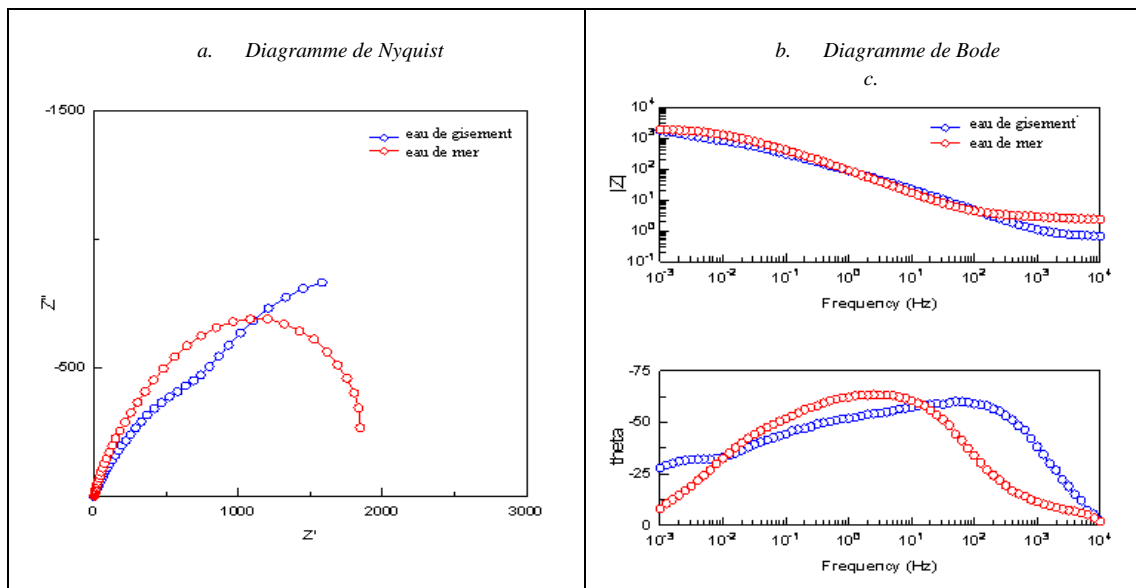


Figure IV.20. Diagrammes d'impédance électrochimique du revêtement après 3j d'immersion dans l'eau de gisement et l'eau de mer.

Les diagrammes d'impédance ci-dessus montrent bien que le revêtement en inox est plus performant dans l'eau de gisement. Dès le début de l'immersion, nous avons eu l'apparition de la résistance de polarisation ou résistance du film de revêtement dans l'eau de mer. Ce qui n'est pas le cas dans l'eau de gisement, où le revêtement se comporte comme une capacité pure représentée par une droite en évolution vers une demi-boule caractéristique de la résistance du film protecteur.

La performance du revêtement en inoxydable dans l'eau de gisement est nettement supérieure à celle obtenue dans l'eau de mer à cause de la présence d'oxygène (qui est un agent corrosif) dans l'eau de mer.

IV.5. Résultats obtenus au microscope optique après corrosion IV.5.1. Electrode immergée dans l'eau de gisement

Les figures (IV.21 et IV.22) représentent une vue de l'échantillon au microscope après le test électrochimique dans l'eau de gisement soit sans décapage, soit avec décapage.



Figure IV.21. Micrographie de l'échantillon après 7 jours d'immersion dans l'eau de gisement sans décapage (Gr x 100).

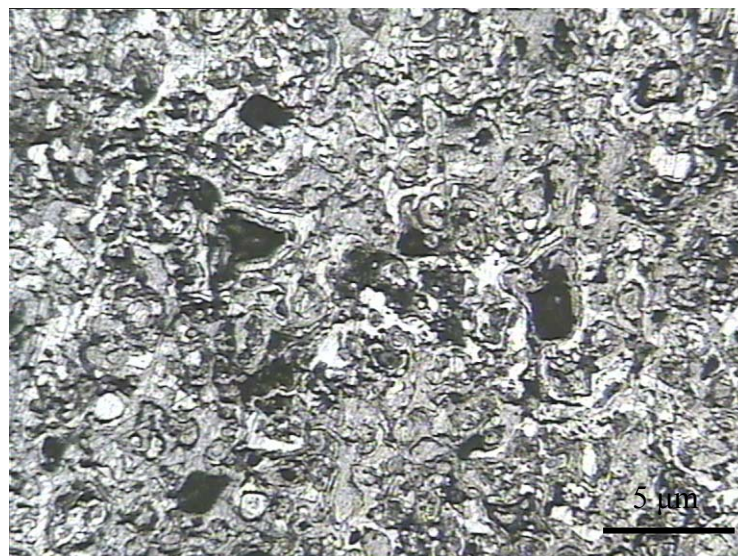


Figure IV.22. Micrographie de l'échantillon après immersion de 7 jours dans l'eau de gisement avec décapage (Gr x 100).

L'observation de la micrographie optique (figure IV.21), obtenue après 7 jours d'immersion dans l'eau de gisement montre la présence d'une surface plus foncée qui représente la couche des produits de corrosion caractérisée par diverses colorations (le marron, vert, bleu, et le gris). Elle couvre la zone dans laquelle se trouvent les piqûres.

L'observation par microscopie optique (figure IV.22) nous a révélé un phénomène de corrosion par piqûre dans la solution d'eau de gisement. La surface noire présente les produits de corrosion qui se trouvent dans les piqûres.

Il est à noter que le décapage est d'immerger l'échantillon dans une solution décapante qui est constitué de :

5ml d'inhibiteur de corrosion, 43 ml d'HCl à 15%, 52 ml d'eau.

La présence de piqûres a été visuellement observée et confirmée dans la figure IV.23.



Figure IV.23. Une photo prise après test d'immersion pendant 7 jours dans l'eau de gisement.

IV.5.2. Electrode immergée dans l'eau de mer

Les figures (IV.24 et IV.25) représentent une vue au microscope après le test électrochimique dans l'eau de mer.

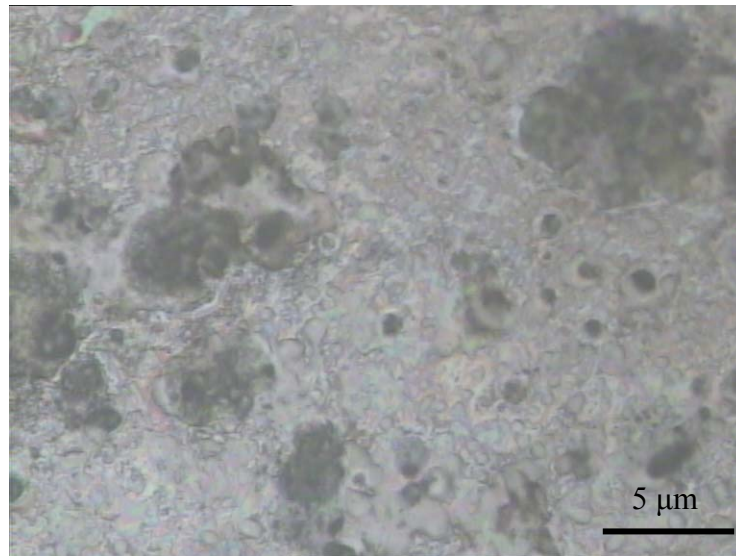


Figure IV.24. Micrographie de l'échantillon après immersion de 7 jours dans l'eau de mer sans décapage (Grx100).

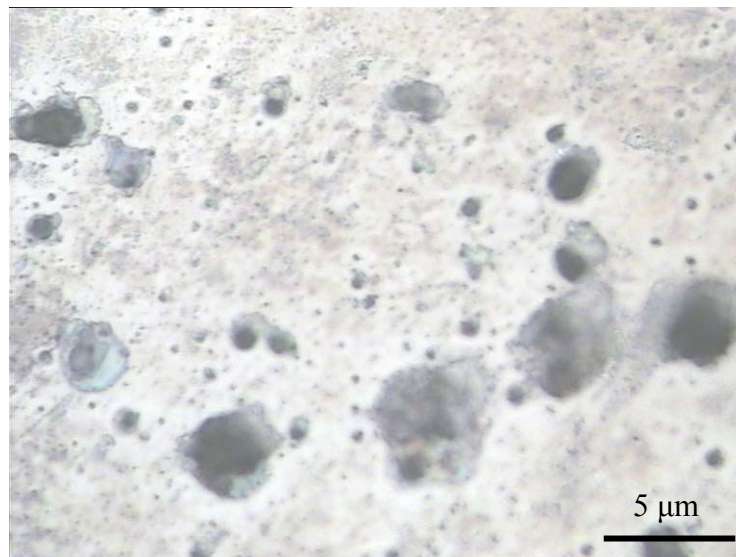


Figure IV.25. Micrographie de l'échantillon après immersion de 7 jours dans l'eau de mer avec décapage (Grx100).

L'observation de la micrographie optique (figure IV.24), obtenue après 7 jours d'immersion dans l'eau de mer montre la présence des produits de corrosion sur la surface du revêtement.

La figure (IV.25) montre que le revêtement a subi une attaque localisée et ponctuelle sous forme de piqures.

La figure IV.26 a été prise après test d'immersion du revêtement pendant 7 jours dans l'eau de mer.

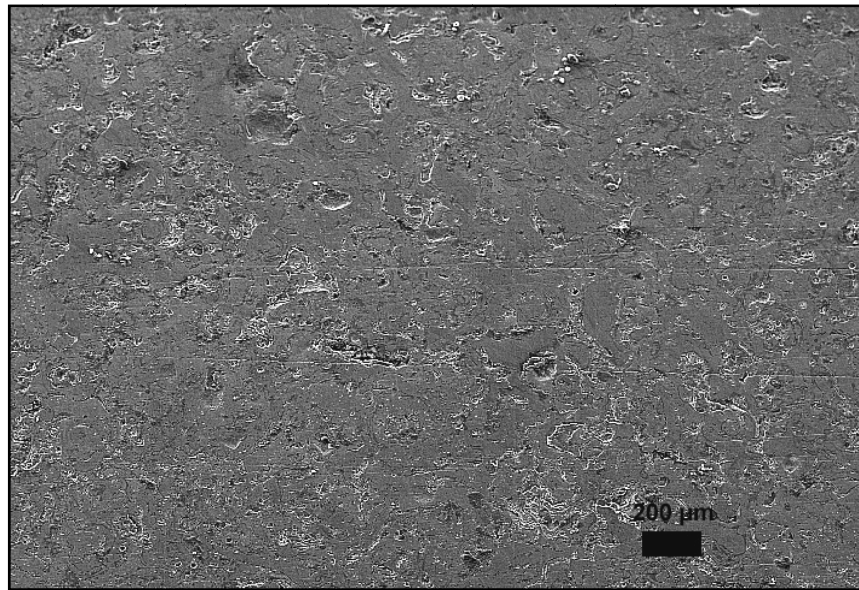


Figure IV.26. Une photo prise après test d'immersion pendant 7 jours dans l'eau de mer.

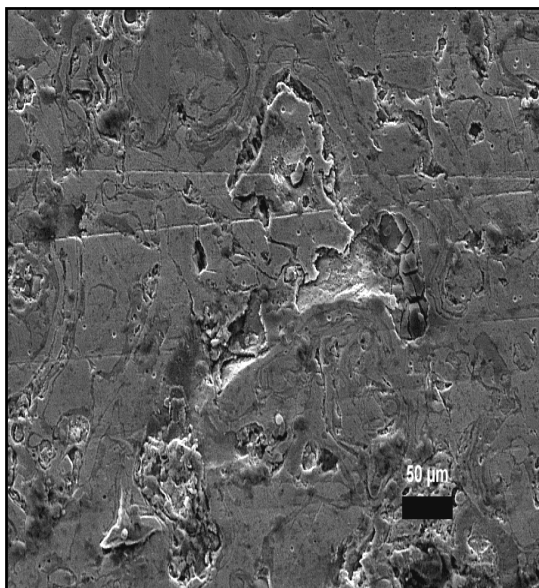
IV.6. Résultats obtenus au MEB après corrosion

L'analyse au Microscope Électronique à Balayage du revêtement a comme objectif d'observer des piqûres résultantes de leurs immersions respectivement dans l'eau de gisement et l'eau de mer.

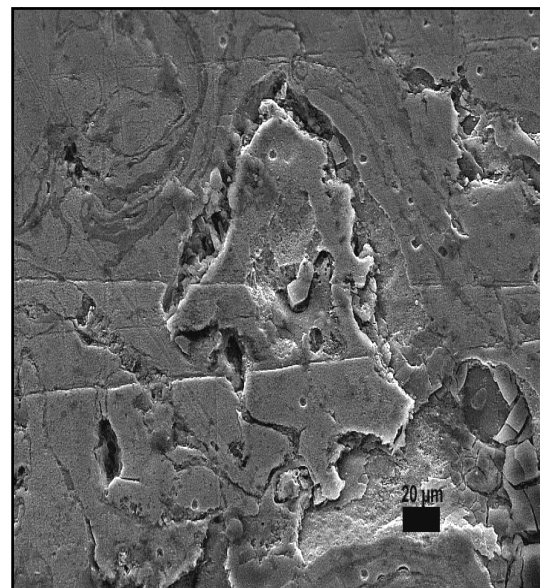
IV.6.1. Electrode immergée dans l'eau de gisement



Gr x 100



Gr x 500



Gr x 1000

Figure IV.27. Vue des piqures du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X65 après test d'immersion dans l'eau de gisement.

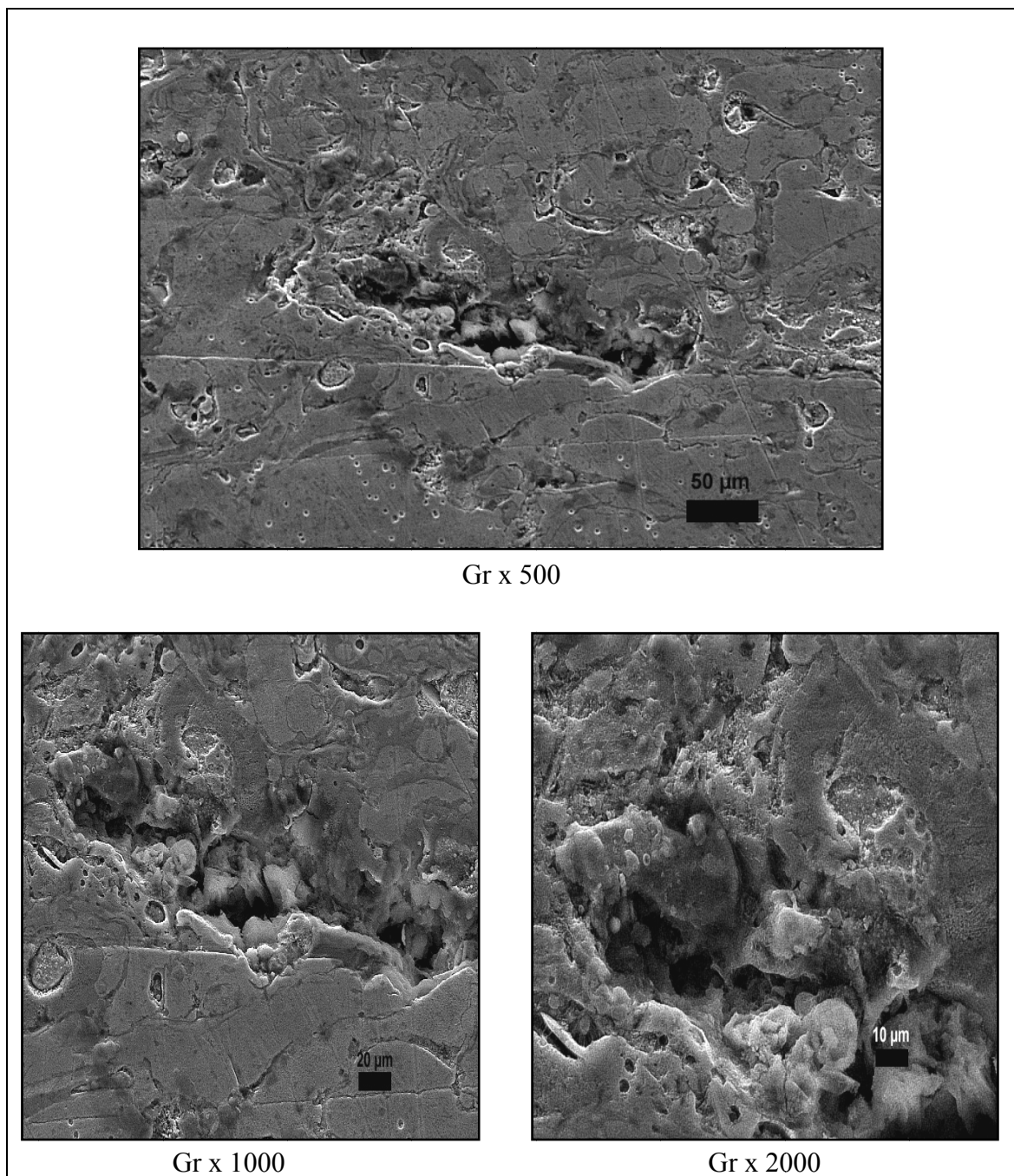


Figure IV.28. Vue d'une des piqûres du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X65 après test d'immersion dans l'eau de gisement.

D'après les figures IV.27 et IV.28, on remarque qu'il y a un délaminage montrant par endroits le détachement de petites lamelles du revêtement.

On remarque aussi que même si la corrosion est plus ou moins généralisée, celle-ci n'est pas sévère car les piqûres de corrosion ne sont pas profondes.

IV.6.2. Electrode immergée dans l'eau de mer

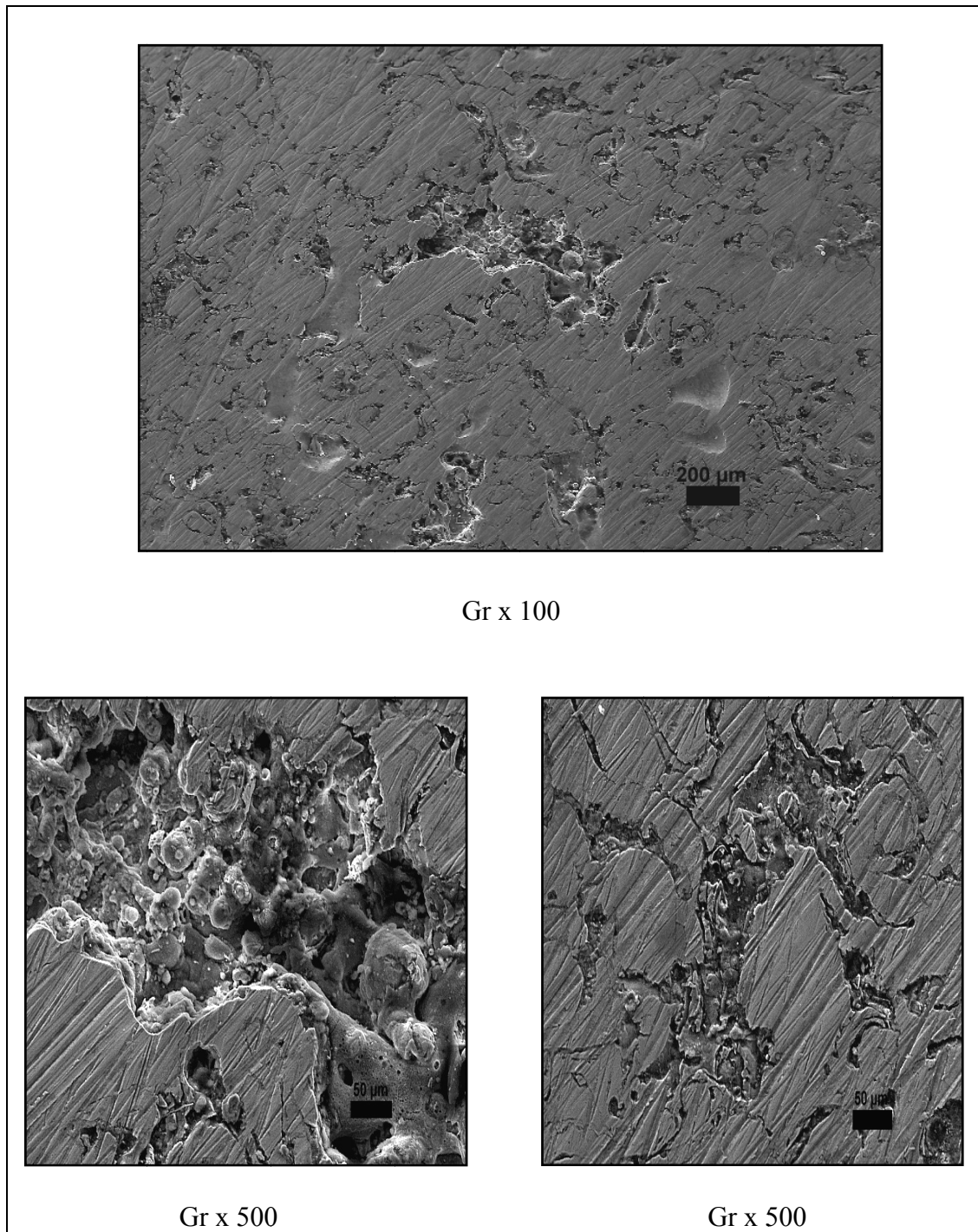


Figure IV.29. Vue d'une des piqûres du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X65 après test d'immersion dans l'eau de mer.

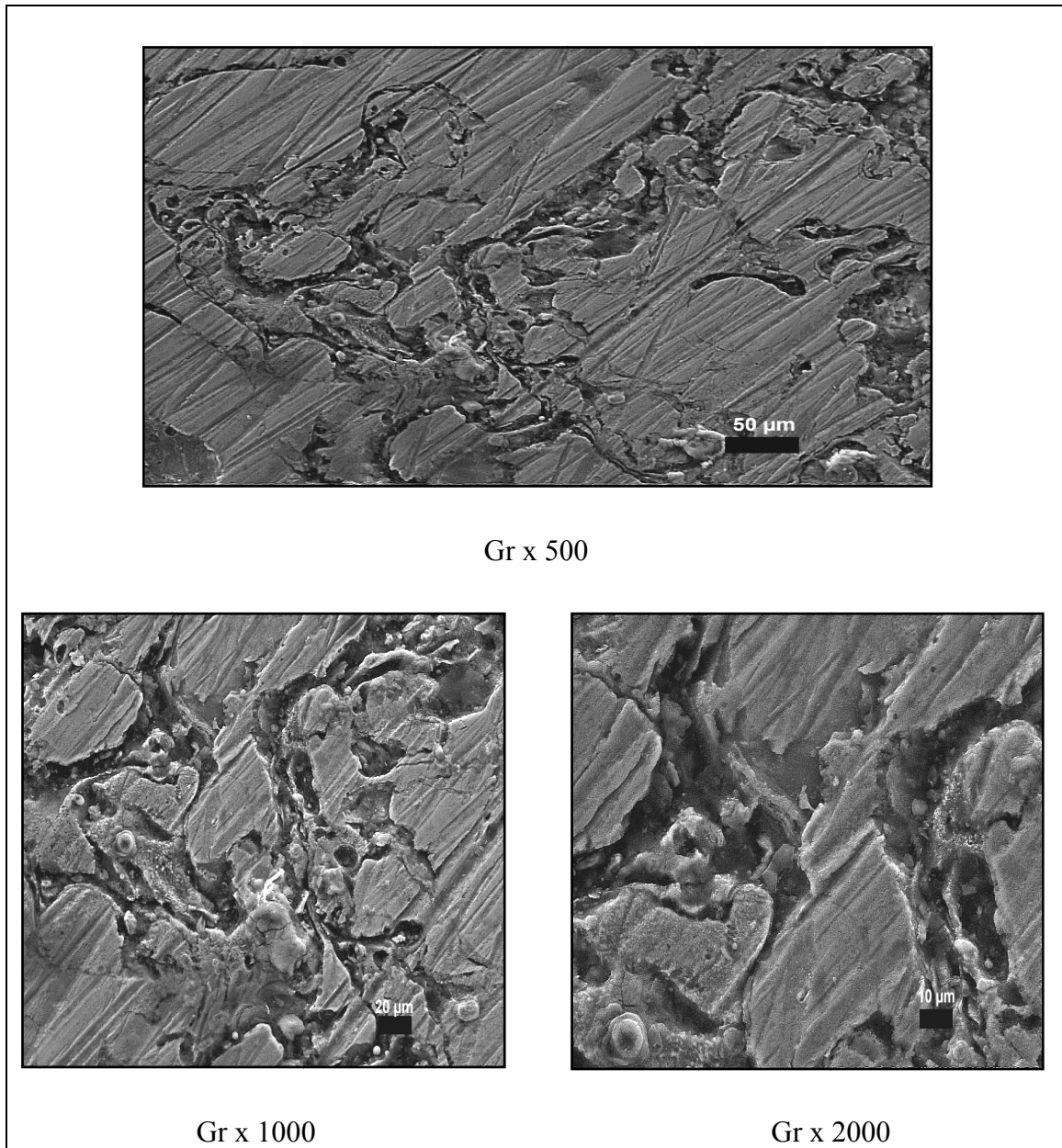


Figure IV.30. Vue d'une des piqûres du revêtement E80 projeté thermiquement sur l'acier au carbone API 5L X65 après test d'immersion dans l'eau de mer.

Les figures IV.29 et IV.30, montrent aussi la présence des piqûres dues à la corrosion du dépôt après immersion dans l'eau de mer qui sont plus profondes et plus denses comparées aux piqûres dues à la corrosion du revêtement dans l'eau de gisement.

On peut conclure que les deux échantillons présentent des piqûres sur leurs surfaces. On note toutefois que l'échantillon immergé dans l'eau de mer présente plus de piqûres et est donc plus corrodé attestant de l'agressivité plus importante de l'eau de mer par rapport à l'eau de gisement.

Conclusion

Au vu de l'importance de l'étude de la corrosion pour l'industrie pétrolière, nous avons pris comme exemple des aciers au carbone de nuance API 5L X65, employés dans la construction des pipelines, des bacs de stockage, des séparateurs ...etc et qui sont susceptibles à la corrosion. Le but de ce travail étant de passer en revue et de discuter les informations disponibles concernant l'effet du revêtement en acier inoxydable sur la protection de l'acier au carbone. Une étude électrochimique a été réalisée.

La résistance des échantillons en acier au carbone dépend fortement de leurs microstructures. Cette résistance peut être augmentée par la déposition d'un revêtement qui agit sur la résistance du matériau. L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail a permis de mettre en évidence le comportement des échantillons dans les deux milieux concernés par cette étude à savoir : une eau de gisement du dévonien et une eau de mer.

A travers les résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques, nous avons pu mettre en évidence:

- que la différence des milieux corrosifs induit un comportement différent de l'effet barrière des revêtements en inox.
- les différents comportements montrent que les matériaux du substrat (acier au carbone) se corrodent plus rapidement en eau de gisement qu'en milieu marin.
- Le revêtement en acier inox proposé protège le métal par effet de passivation en déplaçant le potentiel vers des valeurs plus électropositives par rapport au potentiel du métal nu.
- Le revêtement n'a pas subi de décollement lors des essais électrochimiques, ceci montre que les revêtements étudiés possèdent une bonne adhérence au substrat et peuvent donc être envisagés comme moyens de protection pour les structures métalliques sous protection cathodique.
- La performance du revêtement dans l'eau de gisement est nettement supérieure à celle obtenue dans l'eau de mer à cause de la présence d'oxygène. Ceci conduit à éviter d'utiliser ce revêtement pour protéger les structures métalliques en offshore.
- Les résultats de l'étude métallographique (optique et électronique à balayage) confirment les résultats des tests électrochimiques qui montrent que l'échantillon immergé dans l'eau de mer présente une corrosion plus importante qui s'est manifestée par des piqûres plus nombreuses et plus profondes.

Au vu du comportement du revêtement inoxydable par rapport à son effet barrière contre la corrosion, les pores existant dans ce revêtement sont considérés comme des portes de pénétration de l'eau agressive vers le substrat. Ainsi sa dégradation est en partie liée à ce paramètre. Il serait par conséquent intéressant de proposer des traitements thermiques (recuit) dont la température et le temps de maintien seraient judicieusement choisis afin de diminuer le taux de porosité et donc d'améliorer la tenue à la corrosion.

Références Bibliographiques

[1] : **Comité des techniciens.** « **Manuel des traitements des eaux d'injection** » Edition TECHNIP Paris Cedex 15 (1973).

[2] : **M.DIDOCHE, Z.OURAGHI.** “**Etude comparative entre 5 nuances d'acier au carbone en présence d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu corrosif par différentes méthodes électrochimiques**”. Mémoire de fin d'étude Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2006.

[3] : **Comité des techniciens.** « **corrosion inhibition des puits et collectes** » Edition TECHNIP Paris (1981).

[4] : **F.DABOZI, G.BERANGER, B.BAROUC.** « **Corrosion localisé** » Edition physique 1994.

[5] : **M.FONTANA.** «**Corrosion engineering**», Edition International Mc. Graw Hill, New York, 556 (1987).

[6] : source internet : www.corrosion-doctor.org

[7] : **J.BERNARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT et J.TALBOT.** « **Métallurgie générale** », Edition Masson, 1991.

[8] : **D.GUY.** « **les aciers inoxydables. Propriétés – Mise en œuvre –Emploi – Normes** », Technique et Documentation, Lavoisier, Paris 1990.

[9] : **K.R.Trethewey ; J. Chamberlain.** « **Corrosion for Science and Engineering** », Longman, British Library (1995).

[10] : **D. LANDOLT, traité des matériaux.** « **Corrosion et chimie des surfaces** » 2^{ème} Edition, Vol. 12, Presse Polytechnique et Universitaire Romandes, 1997.

[11] : **W.DJAR, M BOUDERBALA.** «**Etude de l'influence de la rugosité de la surface d'un acier au carbone sur la performance d'un revêtement** ». Mémoire de fin d'étude, département de maintenance université de Boumerdes, 2002.

[12] : **M^{me} RIMOUZE.** «**cours de corrosion**». Université de BOUMERDES (I.N.H) promotion 1999.

[13] : **K.E. jeffer, M.ORAZEM.** «**Application of electrochemical impedance spectroscopy to characterize the time dependent corrosion of steel in simulated soil environment** », 198th electrochemical. Society meeting, phoenix: Arizona, 200n° 339 p.140-157.

[14] : **D.A.GUZONAS, P.A. Roche fort, C.W. Turner.** «**corrosion product characterisation by fibre optic Raman spectroscopy**», national. Association of Corrosion Engineers Annual. Confarence, mars 1998, san Diego, Houston: Nace, n°326, p11.

- [15] : C.TAFFOUREAU. «**étude des produits de corrosion sur des conduites de gaz enterrées**». Rapport de stage, sant-Denis : Direction de la recherche gaz de France, 2000, p72.
- [16] : C. FI AUD. « **Les inhibiteurs de corrosion** » cefracor, paris, 1978.
- [17] : H.UHLIG. « **Corrosion et protection** » Edition DUNOD Paris 1970.
- [18] : K.E.HEUSLER, D.LANDOLT.s.TRASATTI. « **Corrosion et chimie de surface des métaux**» Edition landolt dieter (1989).
- [19] : H. GASSOT, T. JUNQUERA, A. LEGOFF, J.C. LESCORNET, V. JI, L. GRANDSIRE, M. JEANDIN, V. GUIPONT. « **Caractérisations Mécaniques des Dépôts de Cuivre Réalisés Par Projection Thermique** », Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, LM3, École Nationale des Arts et des Métiers, Paris, Laboratoire d'Accélérateur Linéaire, C2P, École Nationale Supérieure des Mines de Paris **2000**.
- [20] : A. PRONER. « **Revêtement par projection thermique** » (Technique d'ingénieur M1645).
- [21] : Techniques des traitements de surface (source internet)
- www.tcpp.fr/images/schemaprojection.gif
- [22] : D.DJEZIRI. « **Comportement électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection** ». Mémoire de Magister Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2007.
- [23] : Specification for line pipe API, specification 5L for try-Second Edition, January 2000.
- [24] : Welton Joanne. « **Sempetrology Atlas** », AAPG, 1950.
- [25] : B. ASSOULI. «**Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin** ». Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France), **2002**. PP. 45-54.
- [26] : L. MEILUS. «Innovative solutions for anticorrosive protection using New generation coating. Corrosion **2004**. N°04032. NACE (Houston, Texas).PP.1-3.
- [27] : S. DUVAL, V. SAUVANT-MOYN , F. ROPITAL. «**EIS : a powerful tool for in-situ monitoring of coating performance**. Corrosion **2003**, NACE (Houston, Texas).PP.1-3.
- [28] : STEPHANE GASTAUD. «**Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz**». Thèse de doctorat, INSA de Lyon, **2002**, N°d'ordre : 02ISAL009.

[29] : CHRISTOPHE MENDIBIDE. «Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques». Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, PP. 34-43.

[30] : BOUNOUGHAZ MOUSSA. «Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage». Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Unive: LAVAL, 1993. PP. 23-25.

[31] : [52]. E. L. DIN-STIRBU. « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage ».Thèse de doctorat. INSA de Lyon , 2005.PP46-48.

[32] : F.ZOU, D.THIERY. «Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating». ACS Symposium series 689.washington (1998). PP.23-30.

[33] : M.KNING, J.SCULLY. «Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life prediction of organic coatings on metals». Corrosion vol. 46,N°1 (1990)PP.22-29.

[34] : DAVID LOVEDAY, PETE PETERSON, BOB RODGERS. «Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2: application of EIS to coating». <http://www.gamry.com/homepage/JC%202.pdf>. October 2004. JCT Coatings Tech. PP.88-93