

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de métallurgie

**Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention
du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie**

***Etude électrochimique de revêtements
métalliques et organiques déposés
sur un acier d'installation pétrolière***

Proposé et encadré par :

Pr Merzak LARIBI

Mme Melha ALLAOUA

Réalisé par :

Mlle Amira BENZAZA

Promotion juin 2010

Remerciements

Ne dit-on pas que l'ancre tracée sur une feuille de papier ne peut pas exprimer les plus sincères des sentiments, néanmoins, nous pensons qu'elle peut être un témoignage indélébile.

Je souhaiterais remercier tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire :

Au terme de ce travail je tiens à remercier vivement Mme Melha ALLAOUA mon encadreur pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse, pour le travail qu'elle a accompli, son soutien et surtout de m'avoir donné l'occasion de faire ce travail dans un contexte agréable.

Monsieur M.LARIBI qui n'a ménagé aucun effort pour m'orienter et me conseiller tout au long de la réalisation de ce travail par sa disponibilité et son immense savoir – faire.

Mme M. ABAD pour toute l'aide qu'elle a bien voulu me procurer tant sur le plan personnel que sous le cadre du présent travail.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury pour avoir examiné et commenté avec un très grand intérêt mon mémoire.

Les honorables professeurs accompagnateurs de ma formation, plus particulièrement :

Mr N.E. Djelali, Mr A. Benrejda, Mr D. Aliouche, Mr M. Hammadi, Mr M. Aliouat,

Mr M. Berwez.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de corrosion électrochimique au Centre de Recherche et Développement de la SONATRACH,

Mon plus grand respect va à Mr D. Mekkidaouaji pour m'avoir donné l'occasion de faire ce travail dans un contexte agréable.

Je tiens à remercier également le responsable de la direction traitement des hydrocarbures Mr A. Adjeb.

Ma profonde gratitude va à Mr Leith.

Je remercie mes parents, ma sœur et mes frères, ma copine Boukais Ibtissem pour m'avoir soutenu.

Je remercie tout d'abord ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la foi, la volonté et le courage afin de pouvoir accomplir ce modeste travail.

Aucun progrès n'est possible sans la contribution d'autres personnes. Les rencontres, les conseils et les encouragements constituent des aides précieuses souvent décisives. C'est pourquoi je tiens à remercier ici tous ceux qui ont contribué à ce travail parfois sans le savoir ou du moins sans mesurer la portée de leur influence.

Je souhaite témoigner toute ma gratitude au Professeur Nadir MESRATI pour m'avoir permis de travailler sur ce projet et sa grande passion pour la recherche dont j'ai beaucoup bénéficié. La rigueur du raisonnement, le refus de toute idée préconçue, la remise en question perpétuelle même de ce qui semble établi, demeure à mes yeux les points forts de son enseignement et de ses directions de recherche. Ce travail lui doit beaucoup.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur F.HELLAL d'avoir accepté de présider mon jury. J'en suis tout particulièrement honoré et je l'en remercie sincèrement.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur S.YOUNES, expert principal de la société ALGERIE METALLISATION pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail et pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury.

Toute ma reconnaissance va également à Madame N.KECHOUDE docteur à l'ENP pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter de participer à ce jury.

Je remercie aussi Monsieur H.YOUSFI docteur à ENP pour sa contribution dans l'évaluation de ce travail.

Je tiens à exprimer toute mon amitié à Monsieur Mohamed BEN BRAIKA enseignant au département du Génie Mécanique à l'ENP qui est à la source de toute cette aventure.

Le jour d'une soutenance orale d'un projet de fin d'études, l'étudiant soutient bien entendu le fruit d'un travail personnel. Toutefois, ce travail n'aurait pu exister dans sa forme finale sans l'aide précieuse d'autres personnes et je voudrais remercier tout particulièrement: Monsieur K.ABADLI, Monsieur M.E.DJEGHLAL, Monsieur A.DAIMELLAH, Monsieur M.KASSER, Monsieur M.LARIBI, Monsieur M.CHETROUBE et Monsieur E.SALHI qui ont su toujours critiquer mes idées avec beaucoup de bienveillance.

Enfin, j'aimerais remercier mes collègues, que j'ai pu côtoyer à L'ENP ou à BOURAOUI AMAR avec une pensée particulière pour Mohamed, Sofiane, et Youcef. Je remercie très sincèrement mes parents et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ces années. Enfin, je tiens à exprimer toute mon affection à Billel OUAFI et son frère Khaled, pour leurs aides.

ملخص

في هذا العمل, تم اقتراح نوعين من الطبقات العازلة لحماية المنشآت البترولية المتكونة من الفولاذ. النوع الأول من هذه الطبقات ذي طبيعة معدنية (البرونز- الفسفور والفولاذ المقاوم للصدأ) حيث تم إسقاطها حرارياً, و النوع الثاني ذي طبيعة عضوية متكونة من البوليميرات الناقلة للكهرباء (polyaniline و poly ortho-éthoxyaniline) المضافة كصبغ للحماية من الصدأ في الطلاء المستخدم على الفولاذ API 5L X65. و تم دراسة هذه الطبقات باستعمال التقنيات الكهروكيميائية و الكشف المجهرى حيث لاحظنا بأن الطبقات ذي الطبيعة العضوية أكثر فاعلية من الطبقات ذي الطبيعة المعدنية.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ API 5L X65, الصدأ, الإسقاط الحراري, البوليميرات الناقلة للكهرباء. الكشف المجهرى, التقنيات الكهروكيميائية.

Résumé

Dans ce travail, deux familles de revêtements sont proposées pour la protection des installations pétrolières. La première est de nature métallique (il s'agit du bronze - phosphore et de l'acier inox) projetée thermiquement et la deuxième est constituée de revêtements organiques à base de polymères conducteurs (il s'agit de la polyaniline et de la poly ortho-éthoxyaniline) introduits comme pigments anticorrosifs dans les peintures que l'on applique sur l'acier API 5L X65. Les quatre différents revêtements proposés ont fait l'objet d'une étude électrochimique et métallographique. Nous avons constaté que les revêtements organiques sont plus performants que les revêtements métalliques.

Mots clés: Acier API 5L X65, corrosion, Revêtements métalliques, polymères conducteurs, métallographie, essais électrochimiques.

Abstract

In this work, two types of coatings are proposed to protect oil installations against corrosion. The first type is metallic (it is either a bronze - phosphorus alloy or a stainless steel) realized by thermal spraying and the second one is made of organic coatings containing conductive polymers (it is either a polyaniline or poly-ortho-éthoxyaniline) introduced as anti-corrosive pigments into paintings. The electrochemical and metallographic studies showed that the organic coatings are more efficient to protect API 5L X65 steel against corrosion.

Key words: API 5L X65 steel, corrosion, metallic coatings, conductive polymer, metallography, electrochemical tests.

Table de matières

Introduction Générale	1
Partie théorique	
Chapitre I : Corrosion	
I.1 Introduction	3
I.2 Rappels sur la corrosion aqueuse.....	3
I.2.1 Définition	3
I.2.2 Principaux facteurs de la corrosion	3
I.2.3 Morphologie de la corrosion	4
I.2.3.1 Corrosion uniforme.....	4
I.2.3.2 Corrosion localisée.....	4
I.2.4 Aspect thermodynamique de la corrosion.....	5
I.2.4.1 Conditions nécessaire pour la corrosion	5
I.2.4.2 Diagramme potentiel – pH du fer.....	5
I.2.4.3 Potentiel d'équilibre d'une électrode.....	6
I.2.4.4 Potentiel de dissolution.....	7
I.2.4.5 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	7
I.3 Notion de la corrosion électrochimique	8
I.3.1 Mécanisme des réactions électrochimiques.....	8
1) Transport de masse	8
2) Transfert de charge	8
3) Processus d'adsorption ou de désorption.....	8
I.4 Corrosion dans les bacs de stockage du pétrole brut.....	9
I.4.1 Généralités sur les eaux d'injection.....	9
I.4.2 Descriptions du bac de stockage	10
I.4.3 Matériau utilisé	10

I.4.3.1	Comportement à la corrosion	11
I.4.4	Nature de la corrosion des bacs de stockage	11
I.4.4.1	L'eau	12
a)	pH.....	12
b)	la salinité	12
c)	les acides minéraux	12
d)	les gaz dissous	12
I.4.4.2.	La température	13
I.4.4.3.	Régime hydrodynamique.....	13
I.5	Moyens de protection contre la corrosion dans les bacs de stockage du pétrole brut.....	14
I.5.1	Protection cathodique	14
I.5.2	Protection par inhibiteurs de corrosion	15
I.5.3	Protection par revêtements	16
I.5.3.1	Protection par revêtement métallique	16
I.5.3.2	Protection par revêtement organique (non métallique)	16

Chapitre II : Projection thermique

II.1.	Définition et principe de la projection thermique.....	17
II.2.	Technique de projection thermique	17
II.2.1.	Projection à la flamme.....	17
II.2.1.1.	Projection flamme – poudre.....	17
II.2.1.2.	Projection flamme – fil	18
II.2.2.	Projection hypersonique (HVOF: High Velocity Oxy Fuel)	18
II.2.3.	Canon à détonation	19
II.2.4.	Projection plasma	20
II.2.5.	Projection à l'arc électrique	20

II.3.	Caractéristiques générales des dépôts	21
II.3.1.	Structure métallurgique	21
II.3.2.	Adhérence.....	22

Chapitre III : les peintures dans la lutte contre la corrosion

III.1	Systèmes de protection par les peintures	23
III.1.1	Couche primaire	23
III.1.2	Couche d'isolation.....	24
III.1.3	Couches intermédiaires	24
III.1.4	Couche de finition.....	24
III.2	Peintures constituants d'une peinture	24
III.2.1	Liant	25
III.2.1	Pigments	25
III.2.3	Solvants	25
III.3.	La polyaniline.....	25
III.4.	Revêtements anticorrosion à base de polyaniline	26
III.4.1.	Polyaniline et revêtements à base de polyaniline principaux avantages.....	26
III.4.2.	Mécanisme de protection contre la corrosion par la polyaniline	26

Partie pratique

Chapitre IV : Matériaux et techniques d'analyses

IV.1.	Le substrat.....	28
IV.2.	Revêtements métalliques.....	28
IV.2.1.	Les matériaux projetés.....	28
IV.2.1.1.	Le bronze-phosphore.....	28

IV.2.1.2.	Acier inoxydable.....	28
IV.2.2.	Procédé de métallisation.....	29
IV.2.2.1.	Préparation de la surface à revêtir	29
IV.2.2.2.	Dispositif de projection.....	29
IV.2.2.3.	Conditions opératoires de la projection	29
IV.3.	Revêtements organiques.....	30
IV.3.1.	Formulation des primaires à base de polymère conducteur.....	30
IV.4.	Technique d'analyse chimique du substrat	31
IV.5.	Techniques d'analyses microscopiques.....	31
IV.5.1.	Microscopie optique.....	32
IV.5.1.1.	Préparation Mécanique.....	32
IV.5.1.2.	Attaque chimique.....	32
IV.5.1.3.	Le microscope optique.....	33
IV.5.2.	Le microscope électronique à balayage.....	34
IV.6.	Caractérisation électrochimique.....	34
IV.6.1.	Appareillages et dispositif.....	34
IV.6.2.	L'Electrolyte.....	38
IV.6.3.	Méthodes électrochimiques utilisées.....	39
IV.6.3.1.	Mesure du potentiel de corrosion.....	39
IV.6.3.2.	Méthode de polarisation potentiodynamique	39
IV.6.3.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	41
IV.6.3.3.1.	Principe.....	41
IV.6.3.3.2.	Diagramme de Nyquist.....	42
IV.6.4.	Paramètres des essais électrochimiques.....	44

Chapitre V : Résultats et discussions

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1.	La Composition chimique du substrat.....	45
V.2.	La microscopie optique.....	45
V.2.1.	Caractérisation microscopique du substrat.....	45
V.2.2.	Caractérisation microscopique du dépôt de bronze-phosphore.....	46
V.2.3.	Caractérisation microscopique du dépôt d'inox 55E.....	48
V.3.	Microscope électronique à balayage avant immersion	49
V.3.1.	Dépôt de bronze-phosphore avant immersion	50
V.3.2.	Dépôt de d'inox avant immersion.....	51
V.3.3.	Primaire à base de PEA avant immersion.....	52
V. 4.	Etude électrochimique.....	52
V.4.1.	Mesure du potentiel à l'abandon.....	52
V.4.2.	Courbes de polarisation potentiodynamiques.....	54
V.4.3.	Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	58
V.4.3.1.	Le substrat.....	59
V.4.3.2.	Dépôts métalliques.....	60
V.4.3.3.	Primaire organiques.....	61
V.4.3.4.	Comparaison entre les différents revêtements	69
V.5.	Microscope électronique à balayage après immersion.....	70
V.5.1.	Dépôt de bronze-phosphore après immersion.....	70
V.5.2.	Dépôt d'inox après immersion.....	72
V.5.3.	Primaire à base de PEA après immersion.....	73
	Conclusion générale.....	75

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les principaux facteurs de corrosion.....	3
Tableau IV.1. Composition chimique des fils en bronze phosphore 15E.....	28
Tableau IV.2. Composition chimique des fils en acier inoxydable 55E.....	28
Tableau IV.3. Condition de projection thermique.....	29
Tableau IV.4. Formule centésimale des primaires.....	30
Tableau IV.5. Composition chimique de l'eau d'électrolyte utilisée.....	38
Tableau IV.6. Les paramètres des essais électrochimiques.....	44
Tableau V.1. Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).....	45
Tableau V.2. Composition chimique préconisée par la spécification API 5L X65 (2000)....	45
Le tableau V.3. Le potentiel à l'abandon des cinq échantillons dans l'eau d'injection de la couche géologique de Lias à T= 40 °C.....	54
Tableau V.4. Potentiel de corrosion de l'acier et des différents revêtements dans l'eau d'injection à T= 40 °C.....	57
Tableau V.5. Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes potentiodynamiques des cinq échantillons immergés dans l'eau d'injection à 40 °C.....	57
Tableau V.6. Paramètres électriques de l'interface métal/solution, lors de l'immersion du métal nu dans l'eau d'injection de Lias à 40 °C.....	60
Tableau V.7. Paramètres électriques de l'acier recouvert du dépôt en bronze- phosphore immergé dans l'eau d'injection de Lias à 40 °C.....	61
Tableau V.8. Valeurs des résistances et des capacités enregistrées en fonction du temps d'immersion, pour l'électrode en inox.....	64

Tableau V.9. Valeurs des résistances et des capacités enregistrées en fonction de temps d'immersion, de l'acier recouvert du primaire à base de PEA.....67

Tableau V.10. Valeurs de divers paramètres obtenus par les diagrammes d'impédance de l'électrode en acier recouvert de PANI dans eau d'injection à T = 40°C.....68

Le tableau V.11. Reprend les valeurs des résistances des quatre revêtements dans l'eau d'injection de la couche géologique de Lias à T = 40°C.....70

Liste des figures

Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal.....	4
Figure I.2. Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée.....	4
Figure I.3. Diagramme potentiel-pH du Fer (T=25°C).....	6
Figure I.4. Principales formes des courbes potentiel-temps	7
Figure I.5. Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.....	9
Figure I.5. (a) Réaction partielle cathodique.....	9
Figure I.5. (b) Réaction partielle anodique.....	9
Figure I.6. Schéma simplifié d'installation de production d'eau d'injection.....	9
Figure I.7. Schéma simplifié d'un bac de stockage du pétrole brut.....	10
Figure I.8. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction du pH.....	11
Figure I.9. Protection cathodique par anode Sacrificielles.....	14
Figure I.10. Protection cathodique par Courant imposé	14
Figure I.11. Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....	15
Figure II.1. Principe fondamental de la projection thermique	17
Figure II.2. Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre.....	18
Figure II.3. Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil.....	18
Figure II.4. Schéma du principe du procédé HVOF.....	19
Figure II.5. Principe du fonctionnement d'un canon à détonation	19
Figure II.6. Représentation schématique de la projection plasma.....	20
Figure II.7. Schéma du dispositif de projection à l'arc électrique.....	21

Figure II.8. Schéma représentant la coupe d'un dépôt projeté	22
Figure II.9. Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface.....	22
Figure III.1. Systèmes de protection par les peintures.....	23
Figure III.2. Mécanisme de passivation du fer en présence d'un revêtement de polyaniline.....	27
Figure IV.1. Pistolet utilisé à la projection à l'arc électrique.....	29
Figure IV.2. Microscope optique.....	33
Figure IV.3. Microscope électronique à balayage.....	34
Figure IV.4. Dispositif expérimental constituant la chaîne électrochimique utilisée.....	35
Figure IV.5. Schéma de l'électrode de travail du substrat et des revêtements métalliques...36	
Figure IV.6. Cellule utilisée pour l'étude électrochimique du substrat et des revêtements métalliques.....	37
Figure IV.7. Cellule électrochimique pour l'étude des revêtements à base de polymère conducteur.....	38
Figure IV.8. Détermination du potentiel de corrosion à partir de l'extrapolation des droites de Tafel.....	40
Figure IV.9. Circuit électrique équivalent d'une interface électrochimique métal – électrolyte.....	42
Figure IV.10. Représentation du tracé d'impédance d'une cellule électrochimique dans le plan de Nyquist (La flèche indique le sens des fréquences croissantes.....	43
Figure V.1. Aspect microstructural révélé par une attaque au Nital 4%, grossissement 50, de l'acier API 5L X65.....	46
Figure V.2. Micrographie du dépôt de bronze-phosphore réalisé par projection thermique (G=10).....	46

Figure V.3. Micrographie du dépôt de bronze phosphore réalisé par projection thermique (G=50).....	47
Figure V.4. Micrographie de l'interface du dépôt de bronze/substrat (G=100).....	47
Figure V.5. Micrographie du dépôt d'inox réalisé par projection thermique (G=10).....	48
Figure V.6. Micrographie du dépôt d'inox réalisé par projection thermique (G=50).....	49
Figure V.7. Micrographie de l'interface du dépôt d'inox/substrat (G=50).....	49
Figure V.9. Micrographie électronique des pores présents à la surface du dépôt d'inox, avant immersion, à différents grossissement (Gr x 100, Gr x 401, Gr x 802).....	50
Figure V.8. Micrographie électronique des pores présents à la surface du dépôt de bronze, avant immersion, à différents grossissement (Gr x 100, Gr x 401, Gr x 802).....	51
Figure V.10. Micrographie électronique de l'acier sous la couche du primaire à base de PEA avant immersion.....	52
Figure V.11. Superposition des courbes $E = f(t)$ des cinq échantillons.....	53
Figure V.12. Courbe de polarisation potentiodynamique du substrat (blanc) et des revêtements métalliques immergés dans l'eau d'injection à $T=40^{\circ}\text{C}$	55
Figure V.13. Courbe de polarisation potentiodynamique du substrat (blanc) et des primaires à base de polymères conducteurs (PANI et PEA) immergés dans l'eau d'injection à $T=40^{\circ}\text{C}$	55
Figure V.14. Courbe de polarisation potentiodynamique du substrat (blanc), des revêtements métalliques (dépôt de bronze et dépôt d'inox) et des primaires à base de polymères conducteurs (PANI et PEA) immergés dans l'eau d'injection à $T=40^{\circ}\text{C}$	56
Figure V.15. Diagramme d'impédance, dans le plan complexe, du substrat dans l'eau d'injection à 40°C après 3 heures d'immersion.....	59
Figure V.16. Schéma d'un circuit électrique contrôlé par un processus de transfert de charge pur.....	60

Figure V.17. Influence du temps d'immersion sur la résistance du dépôt de bronze dans l'eau d'injection à 40 °C.....	61
Figure V.18. Une photographie du dépôt bronze-phosphore prise au 2 ^{ème} jour d'immersion dans l'eau d'injection.....	62
Figure V.19. (a) Représentation schématique du dépôt en bronze-phosphore après 1 jour d'immersion dans l'eau d'injection de la couche géologique de Lais à T =40°C.....	63
Figure V.19. (b) Le circuit électrique équivalent correspondant.....	63
Figure V.20. Influence du temps d'immersion sur la résistance du dépôt d'inox dans l'eau d'injection à 40 °C.....	64
Figure V.21. Superposition des diagrammes d'impédance du substrat, du bronze et de l'inox après 03 heures d'immersion dans l'eau d'injection à 40 °C.....	65
Figure V.22. Influence du temps d'immersion sur la résistance du primaire à base de PEA dans l'eau d'injection à 40 °C.....	66
Figure V.23. Influence du temps d'immersion sur de la résistance du primaire à base de PANI dans l'eau d'injection à 40 °C.....	67
Figure V.24. Superposition des diagrammes d'impédance du substrat, du PEA et du PANI après 03 heures d'immersion dans l'eau d'injection à 40 °C.....	68
Figure V.28. Micrographie électronique des oxydes sous la couche du primaire à base de polymère PEA après 11 jours d'immersion (Grx500, Grx2000).....	71
Figure V.27. Micrographie électronique de l'acier sous la couche du primaire à base de PEA après 11 jours d'immersion (Grx50, Grx202, Grx1000).....	72
Figure V.26. Micrographie électronique des piques du dépôt d'inox après 7 jours immersion à différents grossissement (Grx100, Grx400, Grx800).....	73
Figure V.25. Micrographie électronique des piques du dépôt de bronze-phosphore après 2 jours d'immersion à différents grossissement (Grx100, Grx400, Grx800).....	74

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Tous les métaux ont tendance, par la corrosion, à retourner à l'état thermodynamique le plus stable de minerai, c'est à dire d'oxyde ou autre composé natif. La corrosion, présente une grande importance étant donné les conséquences qu'elle a dans des domaines très variés de l'activité humaine. Dans le domaine économique, par exemple, les dommages causés par la corrosion ont une incidence non négligeable sur l'établissement des prix de revient. C'est ainsi que l'on estime que chaque année, le quart de la production d'acier est détruite par la corrosion. Le remplacement du matériel corrodé constitue donc, pour l'industrie pétrolière en particulier, une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations, nécessaire pour effectuer les réparations [1].

Cette corrosion est causée par l'eau agressive en raison des agents corrosifs qu'elle contient, tels que les acides faibles, les gaz, les sels dissous et les bactéries.

Les installations de production des eaux d'injection et les bacs de stockage du pétrole brut, de par les conditions de leurs utilisations sont particulièrement exposés au phénomène de corrosion. Comme il est peu envisageable d'agir sur le milieu corrosif, il faut donc agir sur la structure métallique, soit en modifiant la nature de son matériau, soit en la recouvrant d'un film étanche (revêtement), soit en assurant une protection électrochimique active. Bien souvent, c'est en combinant ces divers procédés qu'une protection totale est atteinte.

Le revêtement doit donc assurer une isolation des plus parfaites possible de l'acier par rapport au milieu corrosif. La qualité de cette isolation lors de la mise en service et ensuite son maintien dans le temps dépendent de la nature du revêtement d'une part, et de ses propriétés intrinsèques d'autre part.

Dans ce travail, deux familles de revêtements sont proposées pour la protection des installations pétrolières suscitées. La première est de nature métallique (il s'agit du bronze - phosphore et de l'acier inox) projetés thermiquement et la deuxième est constituée de revêtements organiques à base de polymères conducteurs (il s'agit de la polyaniline et de la poly ortho-éthoxyaniline) introduits comme pigments anticorrosifs dans les peintures que l'on applique sur un acier au carbone.

Les quatre différents revêtements proposés ont fait l'objet d'une étude électrochimique comparative. Cette étude a concerné également le substrat en acier au carbone constituant le matériau de base à protéger et qui servira de référence.

Afin de réaliser cette étude, plusieurs techniques microscopiques et électrochimiques complémentaires ont été utilisées à savoir :

- La microscopie optique pour déterminer les microstructures et l'adhérence des revêtements.

- La microscopie électronique à balayage pour approfondir l'étude métallographique par la focalisation sur les régions touchées par la corrosion ou la formation d'oxydes après les tests électrochimiques.
- La mesure des potentiels d'abandon des différents échantillons.
- Les tests potentiodynamiques pour déterminer le type de protection des revêtements, c'est-à-dire, déterminer si la protection est anodique ou cathodique.
- Les tests par spectroscopie d'impédance électrochimique pour évaluer la résistance des revêtements proposés.

Une étude comparative entre les différents résultats obtenus par les techniques utilisées a été faite pour nous permettre de faire la proposition du revêtement le plus adéquat.

Ce travail est bien sûr terminé par une conclusion générale et des perspectives.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Corrosion

La corrosion est le phénomène de dégradation d'un substrat métallique par le milieu dans lequel il se trouve placé. Elle est due à la tendance des métaux à retourner à l'état stable des minéraux naturels : oxydes, sulfates, carbonates, etc.

Dans ce chapitre nous allons présenter la corrosion aqueuse de façon générale puis nous décrirons le phénomène de corrosion qui touche les installations pétrolières (installations de production d'eau et les bacs de stockage) et les principaux facteurs de cette corrosion. Pour conclure, nous citerons les moyens de protection des installations pétrolières.

Chapitre II : Projection thermique

Les revêtements métalliques étudiés ont été réalisés par la technique de projection à l'arc électrique. Nous allons situer dans ce chapitre cette technologie par rapport aux autres techniques de projection thermique puis nous concluons ce chapitre par une brève description des propriétés des dépôts.

Chapitre III : Peinture à base de polymère conducteur

Les peintures constituent également un mode de protection contre la corrosion car elles sont efficaces et peu coûteuses. Dans ce chapitre, nous allons décrire les systèmes de protection par les peintures puis nous allons définir brièvement la polyaniline et citer les principaux avantages des revêtements à base de celle-ci, pour conclure nous décrirons le mécanisme de protection contre la corrosion de la polyaniline.

Chapitre I : Corrosion et protection

I.1. La corrosion

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [2]. Il existe trois types de corrosion d'un métal :

- ▀ **Corrosion chimique (sèche) :** corrosion par les gaz à hautes températures.
- ▀ **Corrosion bactérienne :** corrosion par métabolisme bactérien.
- ▀ **Corrosion électrochimique (aqueuse) :** corrosion par échange de particules chargées électriquement [3].

I.2. Rappels sur la corrosion aqueuse

I.2.1. Définition

La corrosion aqueuse peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / électrolyte. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [4].

I.2.2. Principaux facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1) [4].

Tableau I.1. Les principaux facteurs de corrosion [4].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • pH du milieu • Température • Pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédés d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements protecteurs. • Température.

I.2.3. Morphologie de la corrosion

I.2.3.1. Corrosion uniforme

Considérée comme peu dangereuse, elle se développe à la même vitesse en tous les points de l'interface métal/milieu, comme illustré sur la figure I.1, et elle n'affecte pas les caractéristiques du métal [2].

I.2.3.2. Corrosion localisée

C'est une corrosion plus dangereuse car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminuent fortement la résistance du métal. Ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du métal ou du milieu. La figure I.2 est une représentation schématique de quelques types de corrosion localisée [2].

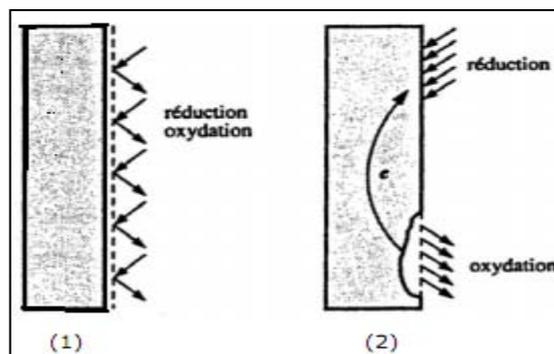


Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal [2].

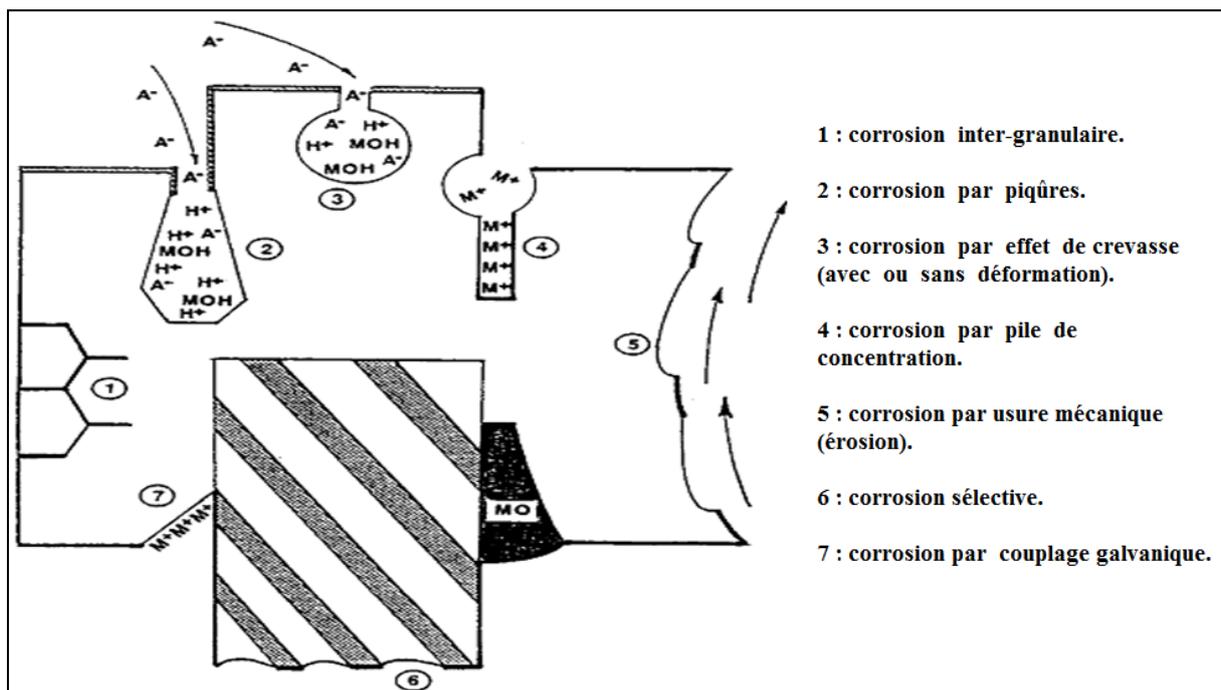


Figure I.2. Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée [5].

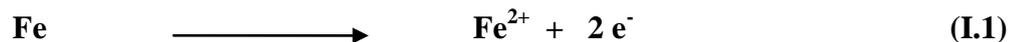
I.2.4. Aspect thermodynamiques de la corrosion

I.2.4.1. Conditions nécessaires pour la corrosion

La corrosion est une réaction d'oxydoréduction qui se produit entre un métal et son environnement lorsque ce dernier contient des agents oxydants [6].

Dans le cas d'une pièce métallique de fer ou d'acier, plongée dans une solution aqueuse acide ou saline ; les demi-réactions qui caractérisent ce phénomène s'écrivent de la manière suivante [7] :

- A l'anode : le fer s'oxyde (ou se corrode) :



- A la cathode : on assiste à un dégagement d'hydrogène :



Ou à la formation d'OH⁻ à partir de l'oxygène dissous :



La demande électronique nécessaire à la réduction des protons ou de l'oxygène dissous est le moteur de la corrosion d'un métal mais ce processus n'est thermodynamiquement possible que si le potentiel red/ox du métal soit inférieur au potentiel red/ox de l'oxydant :

$$E_{\text{Mn}^+/M} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2} \text{ ou } E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} \quad [1].$$

I.2.4.2. Diagramme potentiel-pH du fer

La corrosion métallique se produit lorsque le système métal/solution est déplacé de son équilibre par une polarisation anodique.

Les réactions de corrosion des métaux dépendent à la fois du potentiel métal/solution et du pH, les prévisions sont facilitées par l'examen des diagrammes potentiel-pH développés par le professeur Marcel Pourbaix.

Dans ce type de diagramme, on matérialise par les droites obliques les équilibres faisant intervenir à la fois des protons et des électrons, par les horizontales les équilibres qui ne mettent en jeu que des électrons, et par les verticales, ceux qui ne concernent que les échanges de protons [8].

La figure I.3 représente le diagramme potentiel-pH du fer à la température de 25 °C.

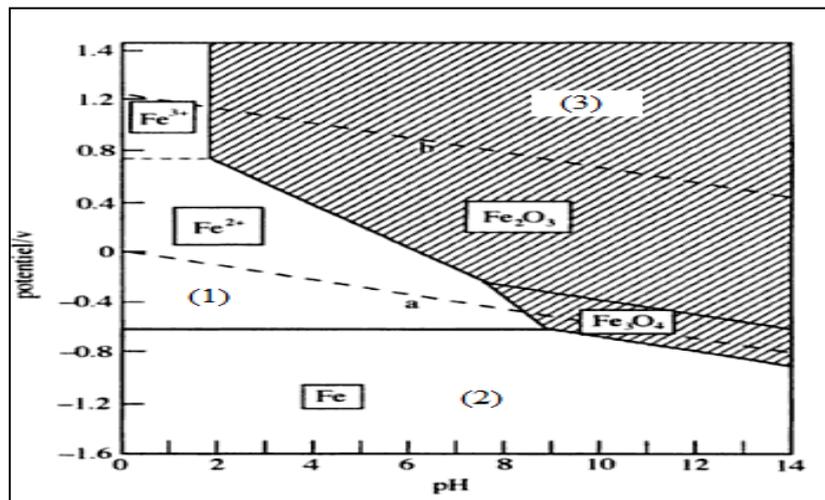


Figure I.3. Diagramme potentiel-pH du Fer ($T=25^{\circ}\text{C}$) [2].

► Exploitation du diagramme:

Le diagramme potentiel-pH d'un élément métallique fait en général apparaître trois domaines:

- (1) : **zone de corrosion:** zone où il y a attaque du métal avec formation d'ions (libres ou complexes).
- (2) : **zone d'immunité:** c'est la zone de stabilité thermodynamique du métal.
- (3) : **zone de passivation:** la surface du métal est recouverte par une couche d'oxydes ou d'hydroxydes.

L'existence de ces trois domaines suggère, d'une façon générale, les actions auxquelles on peut avoir recours pour éliminer ou réduire les phénomènes de corrosion, c'est à dire:

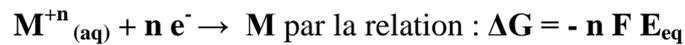
- Se placer vers le domaine d'immunité, par protection cathodique.
- Se placer dans le domaine de passivation, par protection anodique ou par augmentation du pH de la solution (formation de couches passives) [9].

I.2.4.3. Potentiel d'équilibre d'une électrode

Le potentiel d'équilibre d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre, les deux potentiels étant uniformes. Le potentiel d'une électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car un expérimentateur ne mesure qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique. La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de NERNST :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_{M^{n+}}) \quad (\text{I.4})$$

E_{eq} (V): potentiel d'équilibre lié à la variation d'enthalpie ΔG correspondant à la réaction



E_0 (V) : potentiel normal du métal. Il correspond au cas où l'activité $a_{M^{n+}}$ des ions du métal dans la solution est égale à 1.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

n : valence du métal.

F : constante de Faraday [2].

I.2.4.4. Potentiel de dissolution

Quand un métal est plongé dans une ambiance non neutre, on constate qu'il prend spontanément un potentiel. Ce potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence est caractéristique au métal.

Le classement des potentiels de dissolution mesurés dans un milieu déterminé avec un ensemble de métaux et alliages permettent de constituer une « série galvanique » dans un milieu donné et sous des conditions déterminées (T° , pression). Dans une telle série, les métaux les plus réactifs sont caractérisés par les potentiels de dissolution les plus cathodiques, alors que les plus inertes ont les potentiels les plus élevés [10].

I.2.4.5. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Lorsqu'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre. D'autres parts, l'interface métal/solution peut être modifiée par la formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène. Les courbes potentiel-temps peuvent présenter différents aspects comme schématisés sur la figure I.4.

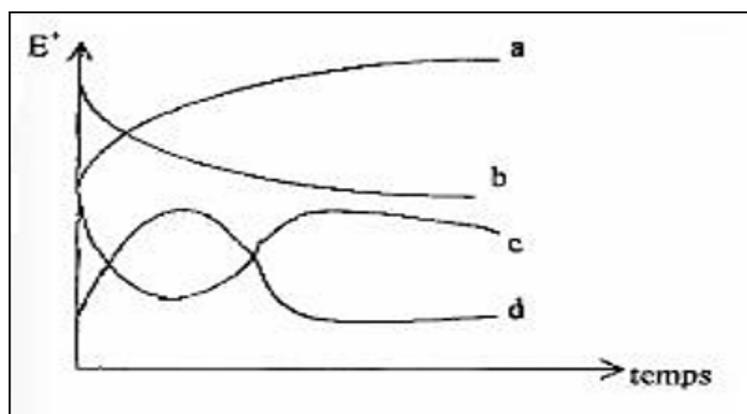


Figure I.4. Principales formes des courbes potentiel-temps [11].

- ▮ **Courbe a** : le potentiel devient de plus en plus noble. Il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.
- ▮ **Courbe b** : le potentiel devient de moins en moins noble ou plus négatif. Il y a attaque continue du métal.
- ▮ **Courbe c** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a attaque suivie de passivation.
- ▮ **Courbe d** : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis est détruite. Le métal est alors mis à nu [11].

I.3. Notion de corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est causée par la présence d'hétérogénéités dans le métal ou dans le réactif.

L'interprétation de la corrosion électrochimique, quelle qu'en soit l'origine, fait intervenir l'existence simultanée d'une réaction d'oxydation du métal et d'une réaction de réduction dans la solution. L'intensité du courant qui correspond à ces deux réactions est égale en valeur absolue [1].

I.3.1. Mécanismes des réactions électrochimiques

- 1) **Le transport de masse** : par diffusion, par migration ou par convection, en phase homogène (solution électrolytique) ramène l'oxydant vers la surface de l'électrode et évacue les produits (ions hydratés ou complexés) de la surface de l'électrode vers la solution. Les phénomènes de transport de masse influencent donc la concentration des produits et des réactifs à l'interface [12].
- 2) **Le transfert de charge** : qui est un processus hétérogène qui se produit à l'interface électrode/électrolyte. Il se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui sont en fait des réactions de type chimique (sans transfert de charge électrique) et de type électrochimique (avec transfert de charge électrique) [12].
- 3) **Les processus d'adsorption ou de désorption** des espèces intermédiaires sur l'électrode qui recouvrent et/ou mettent à nu une partie de surface métallique [12].

Les étapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide sont représentées dans la figure I.5.

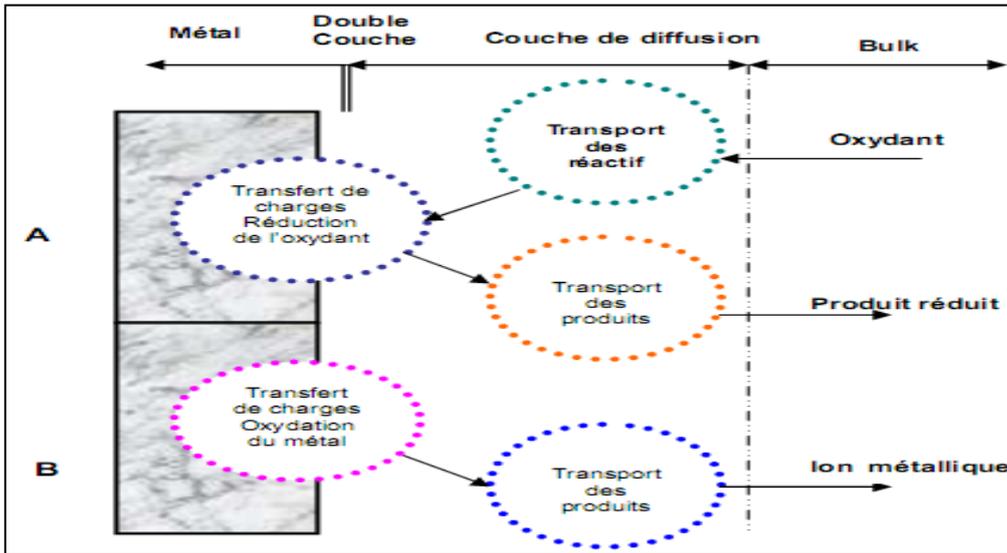


Figure I.5. Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.
 (a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique [2].

I.4. Corrosion dans les installations de production des eaux d'injection et les bacs de stockage du pétrole brut

I.4.1. Généralités sur les eaux d'injection

Il arrive fréquemment que la pression statique absolue en tête des puits diminue rapidement au cours de l'exploitation d'un gisement; la récupération d'huile en place n'atteindra qu'un très faible pourcentage des réservoirs estimés si on n'a pas recours à un procédé artificiel permettant de suppléer l'insuffisance du drainage naturel.

La figure I.6 représente un exemple de schéma d'une station de production d'eau.

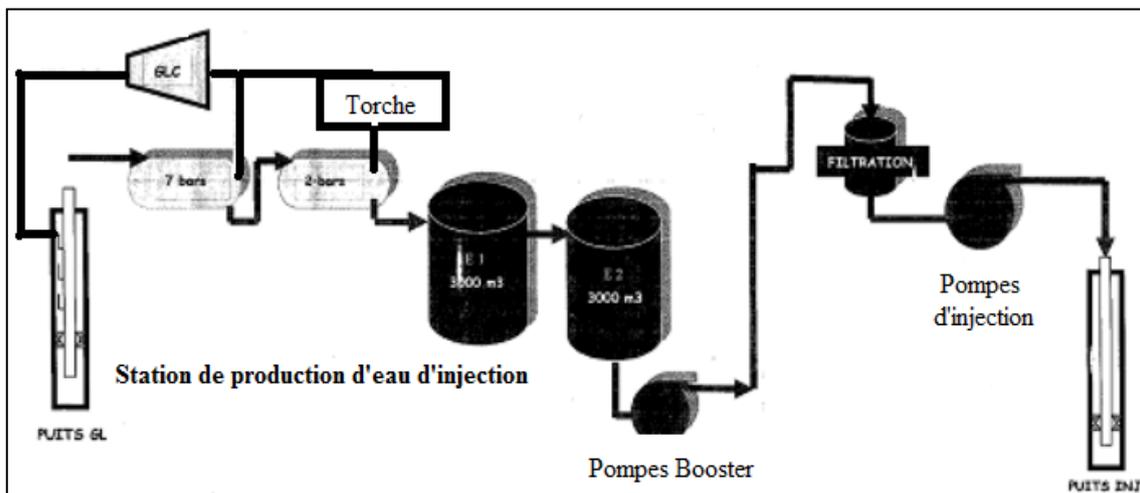


Figure I.6. Schéma simplifié d'installation de production d'eau d'injection.

Une des méthodes les plus couramment utilisées pour réaliser cette récupération dite « secondaire » consiste à injecter dans la formation, de l'eau sous pression qui agit :

- Soit par remontée du plan de l'eau existant.
- Soit par poussée radiale à partir des puits d'injection vers les puits de production, permettant ainsi un maintien de la pression de couche à une valeur nécessaire et suffisante pour une exploitation par puits éruptifs.

I.4.2. Description du bac de stockage du pétrole brut

Les produits pétroliers sont classés en quatre groupes suivant leurs volatilités. A chaque groupe correspond des types particuliers de réservoir qui se différencient essentiellement par leur pression de service. Tout réservoir supporte d'une part, la pression hydrostatique créée par le liquide contenu et d'autre part, la pression de la phase gazeuse surmontant le liquide. Ainsi, on caractérise le réservoir par les limites de l'intervalle dans lequel peut varier cette pression de la phase gazeuse sans qu'il y ait risque de détérioration. La pression étant maintenue entre ces limites par des soupapes convenablement tarées. La figure I.7 représente un schéma simplifié d'un bac de stockage du pétrole brut.

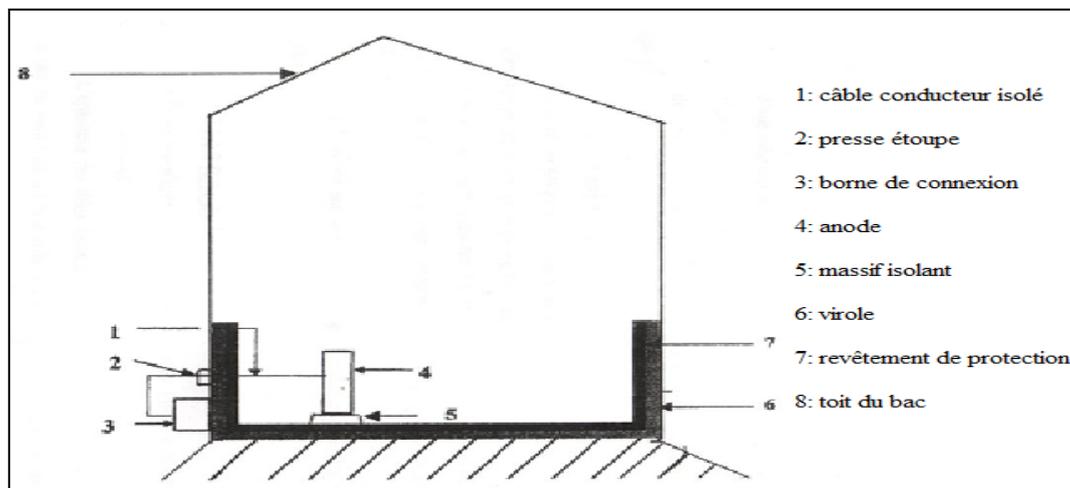


Figure I.7. Schéma simplifié d'un bac de stockage du pétrole brut [1].

Les bacs de stockage du pétrole brut sont des réservoirs cylindriques constitués : d'un fond généralement bombé, d'une robe (ou virole), d'un toit fixe ou flottant et de différents accessoires tels que : échelles d'accès, réchauffeurs, etc [1].

I.4.3. Matériau utilisé

Dans l'industrie pétrolière, on remarque la généralisation de l'utilisation de l'acier au carbone du fait de son faible coût et de la maîtrise des techniques d'élaboration.

La corrosion des installations de production des eaux d'injection et des bacs de stockage du pétrole brut est introduite par les agents corrosifs contenus dans l'eau.

I.4.3.1. Comportement à la corrosion

Les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide. En milieu aqueux, leur résistance à la corrosion dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, l'oxygène dissous, ...etc. La figure I.8 montre l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du pH.

Pour un pH acide, il y a réduction des protons et la corrosion est d'autant plus prononcée. En milieu neutre, la diffusion de l'oxygène contrôle la cinétique de la corrosion qui ne varie alors pas en fonction du pH. Enfin, en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée de l'acier et une forte réduction de la vitesse de corrosion [3].

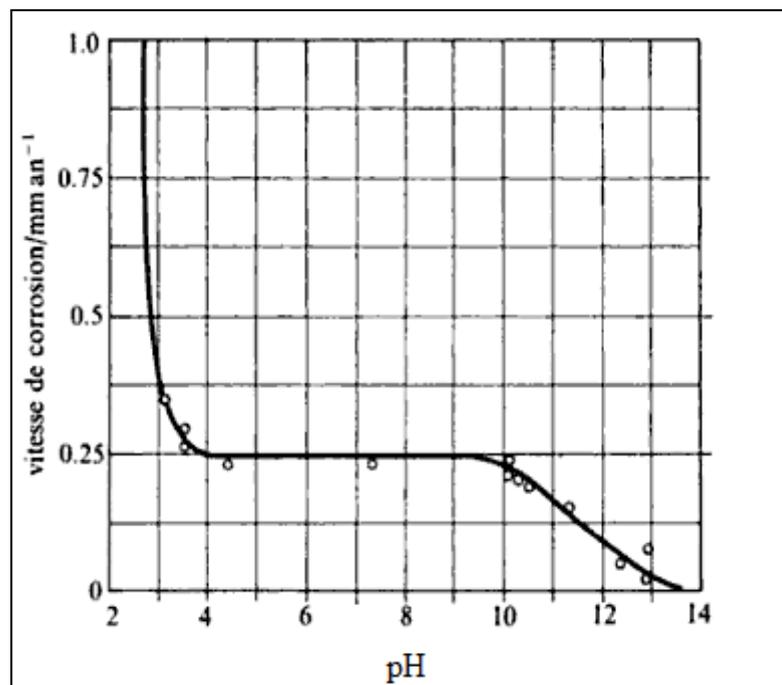


Figure I.8. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction du pH [2].

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 installations pétrolières en acier, sont causés par des substances chimiques telles que : H₂S, CO₂ ...etc, conduisant à une acidification de l'eau associée au brut [3].

I.4.4. Nature de la corrosion des installations de production d'eau et des bacs de stockage

L'eau est introduite dans les bacs de stockage soit au moment de la réception des produits pétroliers, soit 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 des bacs, 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 [13].

I.4.4.1. L'eau

L'eau n'a pas en elle-même un caractère corrosif. Par contre, certains éléments peuvent lui conférer ce caractère important [3].

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

a) pH

La susceptibilité du matériau à la corrosion dépend du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [3].

b) La salinité

Les sels minéraux sont un ensemble d'anions et de cations en équilibre électrique. Ces ions sont responsables de la bonne conductibilité électrique de l'eau, et jouent un rôle dans le processus électrochimique de la corrosion.

Les chlorures sont des ions agressifs du fait de leur pouvoir d'adsorption sur les métaux, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires car leur concentration locale induit une acidification du milieu. D'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [3,4].

c) Les acides minéraux

La corrosion peut être accélérée en présence d'acides tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique [4].

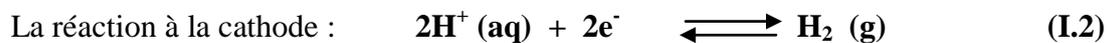
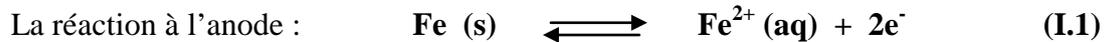
d) Les gaz dissous

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

Quand l'anhydride carbonique se dissout dans l'eau, il se transforme en acide carbonique suivant la réaction (I.5).

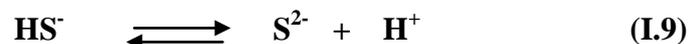
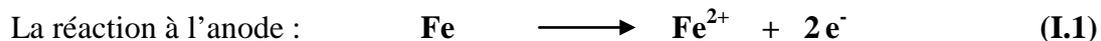


Qui à son tour se met en équilibre avec les ions bicarbonate, carbonate et les protons, suivant les équilibres (I.6) et (I.7).



Le principal agent corrosif dans l'industrie du pétrole est l'hydrogène sulfuré qui provient à la fois du brut mais aussi principalement de la décomposition thermique des composés soufrés.

Cette corrosion est essentiellement fonction de la concentration en H_2S et est provoquée selon le mécanisme suivant [4] :



Dans le cas d'un mélange de H_2S et CO_2 , le risque de corrosion devient élevé et les vitesses de corrosion prennent des valeurs importantes [3,4].

I.4.4.2. La température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport [4].

I.4.4.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée **couche de Nernst**, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [4].

I.5. Moyens de protection contre la corrosion dans les installations de production des eaux et dans les bacs de stockage

I.5.1. Protection cathodique

La corrosion humide est un phénomène qui a été longuement décrit précédemment. La dissolution d'un métal se fait dans un processus anodique. Si le potentiel d'un objet qui se corrode est amené jusqu'au potentiel réversible de la réaction anodique, alors la dissolution anodique s'interrompt, puisque la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de déposition du métal (densité de courant d'échange) à cette valeur du potentiel. Il en résulte une perte de poids nulle. La surface entière de l'objet fournit alors des sites uniquement pour réaction de corrosion cathodique, c'est-à-dire la réduction de l'oxygène, la réduction de l'ion hydrogène ou les deux ensemble [14].

Deux méthodes de protection cathodique sont couramment employées en pratique :

- ▮ La protection par anode sacrificielle représentée dans la figure I.9.
- ▮ La protection par courant imposé représentée dans la figure I.10.

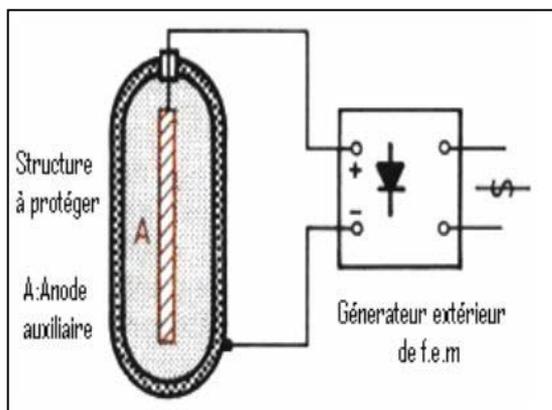


Figure I.9. Protection cathodique par anode Sacrificielles [15].

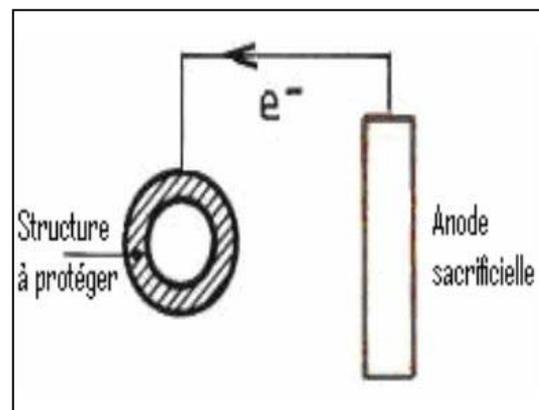


Figure I.10. Protection cathodique par Courant imposé [15].

L'**anode sacrificielle** forme une pile électrochimique avec la structure à protéger, qui joue alors le rôle de cathode. L'anode sacrificielle doit donc posséder un potentiel réversible inférieur (moins noble) à celui du métal que l'on veut préserver.

Pour protéger l'acier, par exemple, on utilise le magnésium, le zinc et l'aluminium, ainsi que leur alliage.

La **protection par courant imposé** implique l'utilisation d'un redresseur. Cette méthode offre l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant) en fonction des besoins. Ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. Dans ce cas, on dispose d'une source de courant continue extérieure dont le pôle positif est relié à une masse anodique ou déversoir et le pôle négatif à la surface à protéger.

L'ensemble « déversoir- électrolyte- structure protégée » forme un circuit extérieur aux bornes d'un générateur, ce qui explique l'apparente contradiction dans l'utilisation du mot « anode » qui, dans le cas précédent, est le métal le plus électronégatif, alors qu'il s'agit de l'électrode reliée au pôle positif dans le cas du soutirage. Mais, en fait, dans les deux cas, le courant « sort de l'anode » et c'est bien sur cette électrode que se produisent les réactions d'oxydation [15].

I.5.2. Protection par inhibiteurs de corrosion

Ce moyen de lutte contre corrosion qui consiste à ajouter au milieu corrosif un produit visant à réduire son agressivité n'est envisageable que lorsque le milieu agressif est confiné (fluide circulant à travers un circuit ou contenu dans un réservoir). Le produit d'addition appelé **inhibiteur**.

Les inhibiteurs sont des produits chimiques (substances organiques et inorganiques), qui par addition au milieu agressif, diminuent la vitesse de corrosion, en agissant sur les paramètres cinétiques y compris les surfaces actives : selon leur mode d'action sur les mécanismes réactionnels, on distingue les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes.

La figure I.11 représente le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.

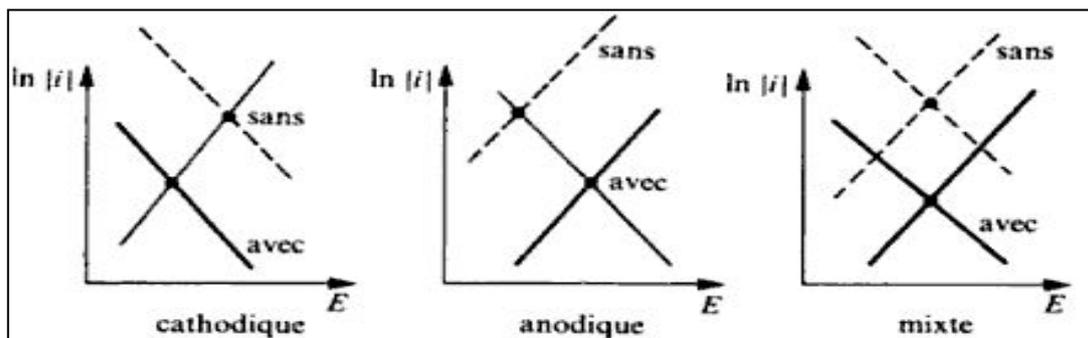


Figure I.11. Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [2].

Les inhibiteurs cathodiques sont principalement des sels dont le cation forme sur la cathode des composés insolubles. Ceux-ci isolent la cathode en empêchant la dépolarisation de l'oxygène sur la surface du métal, la corrosion n'est que ralentie dans ce cas.

Les inhibiteurs anodiques sont surtout des composés salins dont l'anion forme avec le métal un produit insoluble se déposant sur la surface. La protection est efficace à la condition que ce produit soit parfaitement adhérent et sans présence de pores qui pourraient initier une corrosion par piqûres, de même, l'inhibiteur doit être en quantité suffisante afin de recouvrir la totalité de l'anode sinon, la diminution de la surface active risquerait alors d'entraîner des dommages plus importants que ceux qui se produiraient sans cette protection.

Les inhibiteurs mixtes interfèrent avec les deux réactions ; cathodique et anodique [2].

I.5.3. Protection par revêtements

L'exigence de base qui doit être satisfaite pour n'importe quel revêtement de canalisation ou de bac de stockage est d'éviter le contact entre le substrat en acier et l'électrolyte.

Les propriétés physiques, chimiques et électriques des matériaux de revêtement donneront une première indication quant à la possibilité d'utiliser ce matériau comme revêtement de protection contre la corrosion.

Sélectionner un revêtement anticorrosion pour les installations pétrolières, c'est tout d'abord vérifier qu'il possède les caractéristiques essentielles, pour assurer une longévité de l'ouvrage en exploitation.

- Résister à l'agressivité des sols.
- Satisfaire aux conditions du produit stocké ou transporté (brut, gaz, condensât ...).
- Inertie chimique et bactériologique.
- Adhérence et mouillabilité à la surface métallique.
- Résistance mécanique afin que les propriétés d'anticorrosion puissent être maintenues de façon durable.
- Résister aux températures d'exploitation des ouvrages.
- Une résistance d'isolement vis-à-vis du milieu électrolytique afin de limiter la consommation de courant de protection.
- Tenir compte de la proximité d'autres canalisations (cas de fuites etc).

En outre, d'autres contraintes qui interviennent lors de l'installation ou de la réhabilitation de l'ouvrage doivent être prises en compte [1].

I.5.3.1. Protection par revêtement métallique

Les revêtements métalliques peuvent agir soit comme anode sacrificielle (zinc) soit simplement comme écran, barrière résistante à la corrosion (nickelage, chromage) [7].

Exemples de quelques techniques de revêtement métallique :

- ▶ L'électrodéposition ;
- ▶ Les dépôts chimiques ;
- ▶ L'immersion dans un bain de métal en fusion ;
- ▶ Les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (PVD et CVP) ;
- ▶ **La projection thermique.**

I.5.3.2. Protection par revêtement organique (non métallique)

Les revêtements organiques se divisent en quatre groupes:

- ▶ les revêtements « thermodurcissables » ;
- ▶ les revêtements « caoutchouteux » ;
- ▶ les revêtements « thermoplastiques » ;
- ▶ **les revêtements « types peintures ».**

Chapitre II : Projection thermique

II.1. Définition et principe de la projection thermique

La projection thermique fait partie des techniques de traitements de surfaces par voie sèche. Elle regroupe plusieurs procédés qui ont tous en commun de fondre un matériau d'apport puis de le projeter sous forme de gouttelettes grâce à un gaz vecteur (figure II.1).

Le dépôt est formé par un empilement successif de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état pâteux, ce qui conduit à une structure lamellaire. L'adhérence du revêtement est obtenue essentiellement par un phénomène mécanique et la surface des pièces est préalablement préparée pour en augmenter la rugosité et favoriser l'accrochage [16].

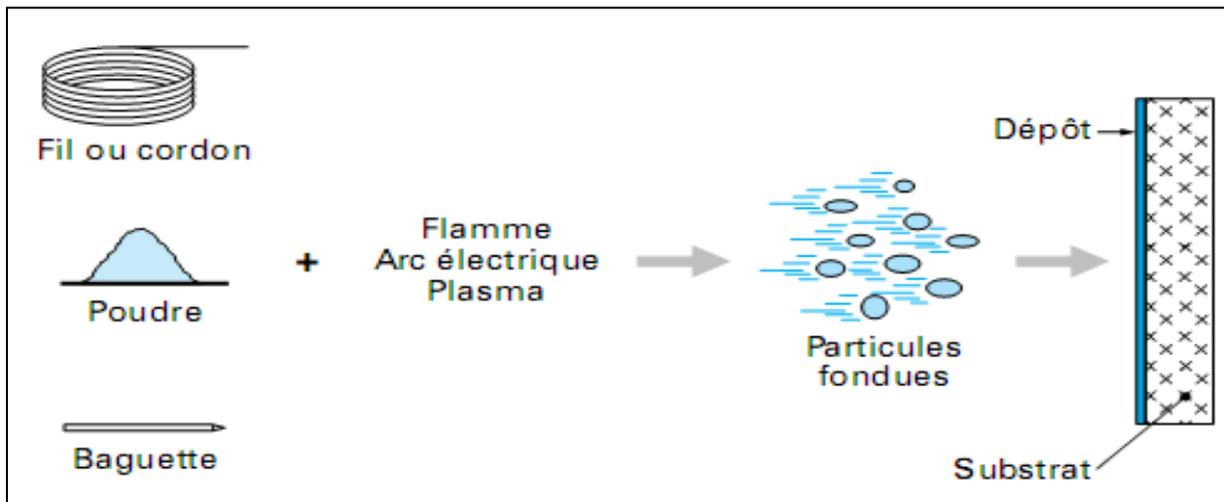


Figure II.1. Principe fondamental de la projection thermique [17].

II.2. Techniques de projection thermique

II.2.1. Projection à la flamme

La projection thermique utilisant l'énergie calorifique provenant de la combustion de gaz est connue sous le nom de la projection à la flamme [8].

II.2.1.1. Projection flamme-poudre

La projection flamme-poudre consiste à introduire une poudre à travers l'orifice central d'une buse-brûleur, la poudre fond et est entraînée par les gaz oxygène-carburant (généralement oxygène-acétylène ou oxygène-hydrogène) sur la pièce à revêtir comme illustré dans la figure II.2. Ce système de projection est peu énergétique, par conséquent, la température de fusion de la poudre utilisée doit être inférieure de 0,6 à 0,7 par rapport à la température de flamme [8].

En raison de la faible vitesse d'impact des particules (30 à 50 m/s), les revêtements réalisés par ce procédé ont une faible adhérence et contiennent un taux d'oxydes élevé ainsi qu'une forte porosité pouvant approcher les 20% [8,18].

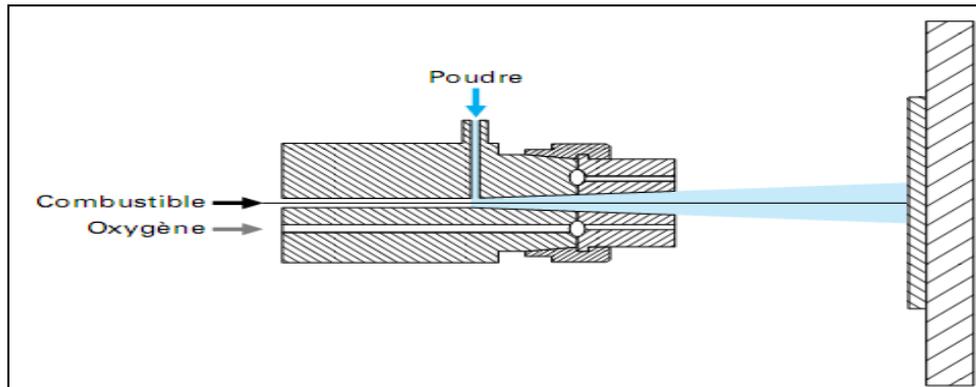


Figure II.2. Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre [17].

2.2.1.2. Projection flamme-fil

Le matériaux est conditionné sous forme de fil et est entraîné dans la flamme par des rouleaux placés à l'arrière de la torche. Ces rouleaux sont actionnés par un moteur électrique. Une fois l'extrémité du fil fondue dans la flamme, un courant d'air comprimé l'atomise et projette les particules sur la surface du substrat à une vitesse pouvant atteindre 150 m/s. la température du matériau utilisé peut atteindre 95% de la température de la flamme. Les épaisseurs déposées peuvent aller de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres. Ce procédé ne permet pas l'obtention de revêtements à haute densité, avec un taux d'oxyde faible et une grande adhérence [8]. Le principe de cette méthode est illustré dans figure II.3.

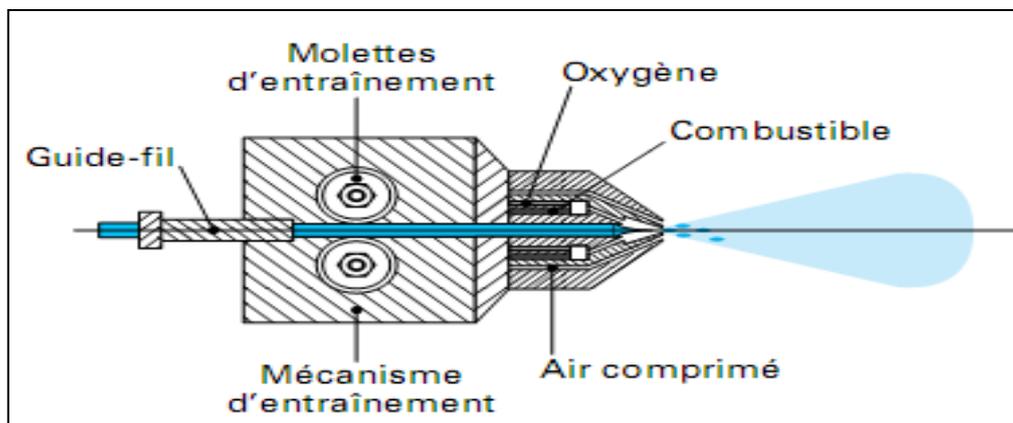


Figure II.3. Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil [17].

II.2.2. Flamme hypersonique (HVOF: High Velocity Oxy Fuel)

Ce procédé utilise comme source de chaleur la combustion sous pression d'un carburant sous forme gazeuse (acétylène, hydrogène) ou liquide (kérosène) avec de l'oxygène de l'air en particulier pour le kérosène. Les gaz de combustion pénètrent dans la chambre de

combustion à des pressions allant jusqu'à 1 MPa ce qui augmente la température de combustion [8].

La chambre est refroidie par une circulation d'eau. La flamme est accélérée dans une tuyère et acquière à la sortie de celle-ci une vitesse supersonique. La poudre à projeter est soit propulsée sous pression dans l'axe du jet (injection en amont de la tuyère) soit injectée au voisinage en aval de la tuyère à une pression proche de la pression atmosphérique comme le montre la figure II.4. La vitesse des particules peut atteindre 700 m/s et les dépôts réalisés présentent une bonne adhérence (de 70 à 100 MPa) et une faible porosité (2%) [18].

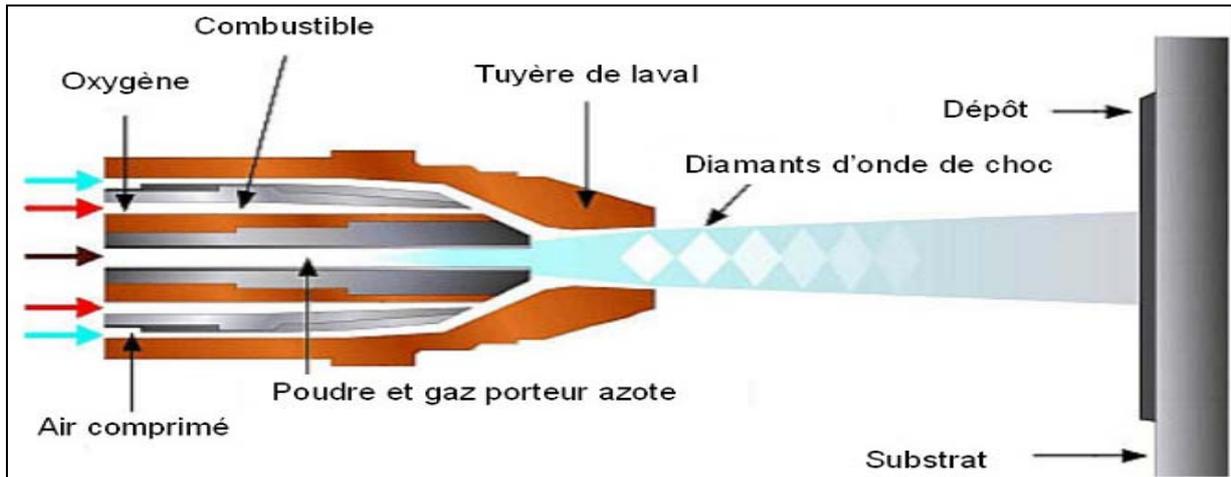


Figure II.4. Schéma du principe du procédé HVOF [17].

II.2.3. Canon à détonation

Le principe de la projection par canon à détonation consiste à utiliser la détonation ou les ondes de choc résultant de l'explosion contrôlée d'un mélange oxygène / carburant pour fondre et projeter la poudre du matériau sélectionné sur la pièce à revêtir. La figure II.5 représente le principe du fonctionnement d'un canon à détonation.

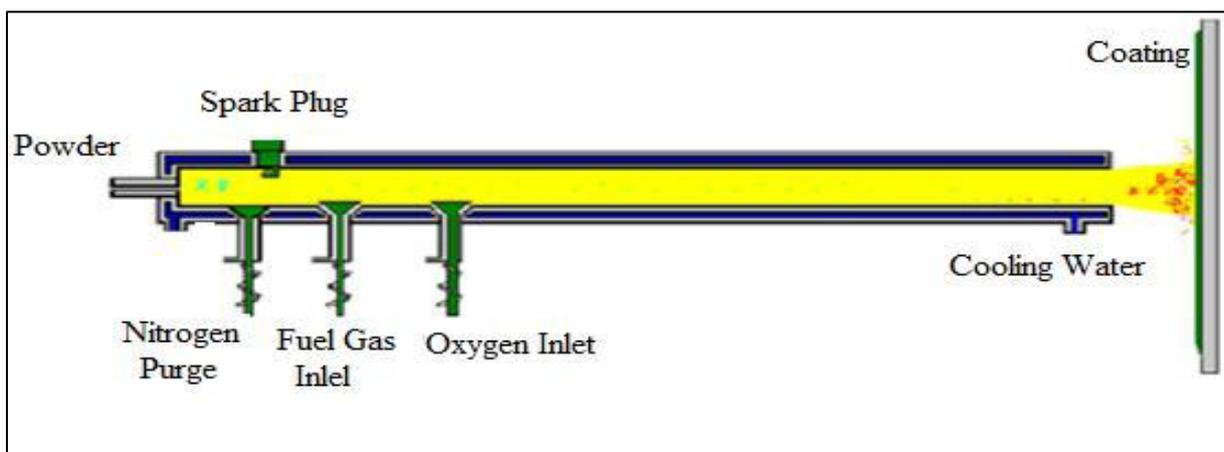


Figure II.5. Principe du fonctionnement d'un canon à détonation [18].

Le régime de projection est discontinu. Les particules impactent dans un état plastique donc avec une très faible oxydation (moins de 0,1 % en poids). La densification est excellente compte tenu de la vitesse d'impact qui est de 950 m/s.

Ce procédé 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 limitées à 0,2 mm [18].

II.2.4. Projection plasma

Le procédé de projection plasma soufflé utilise comme source thermique un arc électrique éclatant entre une cathode et une anode dans un plasma gazeux.

L'arc électrique de forte intensité est généré entre deux électrodes pour ioniser des gaz (dits plasmagènes : argon, hydrogène, hélium ou azote). Le milieu ainsi créé est électriquement neutre et constitué d'un mélange de molécules, ions, atomes et électrons appelé plasma thermique. Le flux gazeux, ainsi porté à très haute température (15000 à 20 000 °C), est étranglé dans une tuyère, et s'échappe de la buse à vitesse élevée. C'est à l'intérieur de ce jet de plasma à haute énergie que l'on injecte le matériau d'apport sous forme de poudre véhiculée par un gaz porteur. Les particules sont fondues et transportées par ce jet de gaz sur le substrat. Ce qui permet d'obtenir une bonne fusion et un bon étalement des particules à l'impact, qui elles, sont projetées à des vitesses de l'ordre de 200 à 250 m/s (Figure II.6) [19].

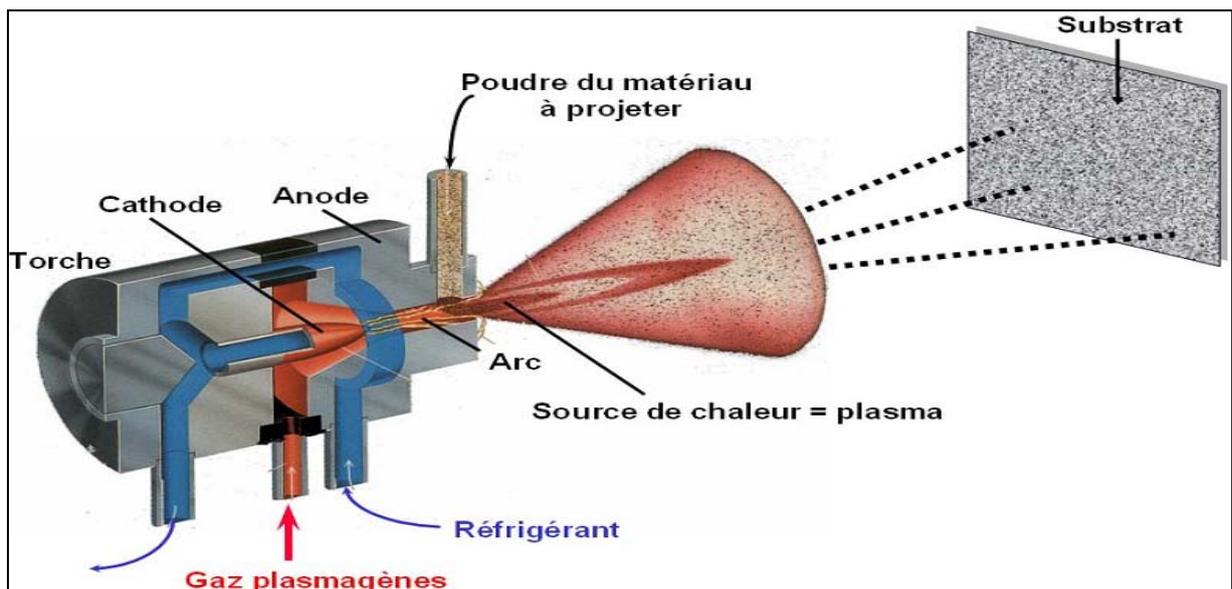


Figure II.6. Représentation schématique de la projection plasma [19].

II.2.5. Projection à l'arc électrique

Le principe consiste à créer un arc électrique, dont la température s'élève à environ 5000°C, entre deux fils métalliques agissant en tant que deux électrodes comme schématisé sur la figure II.7. Cette chaleur provoque la fusion des extrémités des fils. Du gaz comprimé –

le plus souvent de l'air – est utilisé pour atomiser le métal en fusion et projeter les gouttelettes sur le substrat, à des vitesses dépassant les 100 m/s [20].

La température atteinte et l'énergie cinétique élevée acquise par les particules grâce au jet d'air comprimé permettent des projections avec des caractéristiques de dépôts performantes :

- ▶ porosité de 5 à 10 % ;
- ▶ épaisseur des dépôts de 0,2 à 3 mm ;
- ▶ force d'accrochage : 20 à 40 MPa.

Les principales applications de la technique de projection à l'arc sont les revêtements résistant à la corrosion [8].

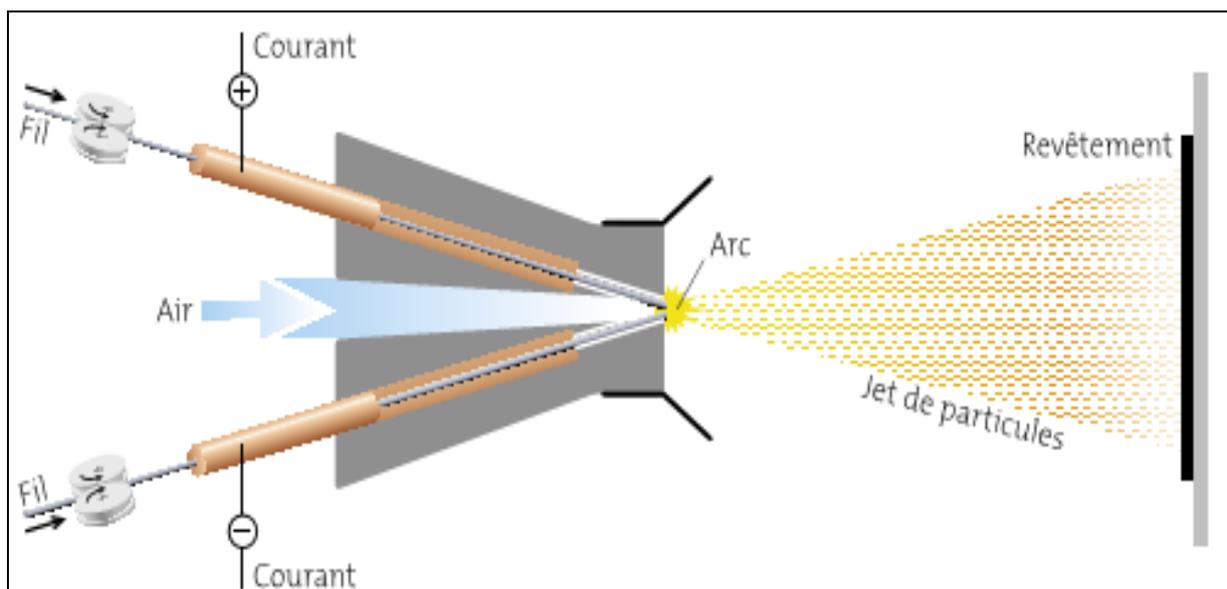


Figure II.7. Schéma du dispositif de projection à l'arc électrique [20].

II.3. Caractéristiques générales des dépôts

II.3.1. Structure métallurgique

Les dépôts sont généralement stratifiés, s'ils ne sont pas traités. Ils sont poreux, la porosité provient soit des microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes, soit des gaz enfermés pendant la solidification. Le taux de porosité varie de moins de 1 % à 25 % suivant les procédés et les matériaux utilisés.

Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes ou encore d'autres matériaux provenant des chalumeaux eux-mêmes, des particules non fondues ou partiellement fondues n'ayant pas subi un cycle thermique complet en raison de leur taille ou de leur cheminement dans la source de chaleur. La figure II.8 représente la coupe d'un dépôt.

Enfin, lors des projections réalisées à l'air, les particules et le substrat sont soumis au phénomène d'oxydation. Il n'est ainsi pas rare de constater une augmentation du taux d'oxygène pendant la projection [18].

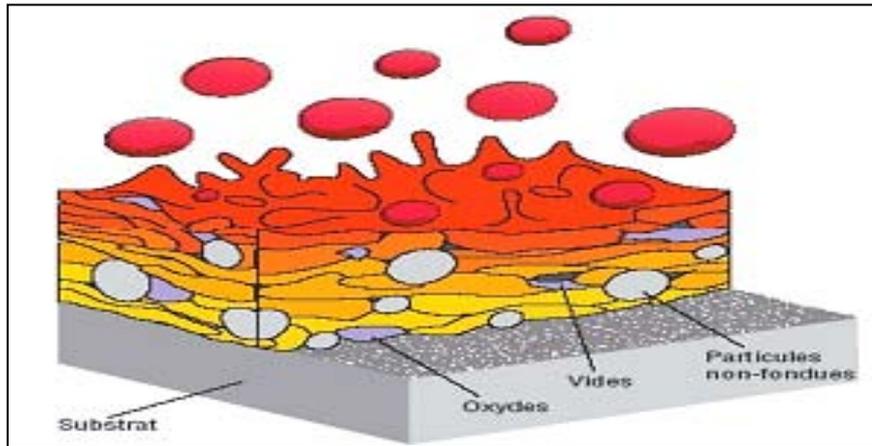


Figure II.8. Schéma représentant la coupe d'un dépôt projeté [21].

II.3.2. Adhérence

Les dépôts adhèrent au substrat par un phénomène mécanique. Suivant les procédés et les matériaux, l'adhérence varie de 20 à 115 MPa. Dans les cas où elle s'avère insuffisante (cas des projections d'oxydes par exemple), on utilise des sous-couches d'accrochage, parmi lesquelles on peut citer l'aluminure de nickel, le molybdène.

On doit procéder à une préparation de la surface du substrat avant la projection. La surface être amenée à un état rugueux pour favoriser un bon accrochage du revêtement sur son substrat.

Quelques méthodes de préparation de la surface du substrat avant la projection:

- ▶ Le nettoyage et décapage chimique ;
- ▶ Le sablage avec un abrasif ;
- ▶ La préparation par usinage;
- ▶ La préparation avec une sous-couche d'accrochage.

Dans la plupart des cas l'adhérence est mécanique comme c'est montré sur la figure II.9 [18].

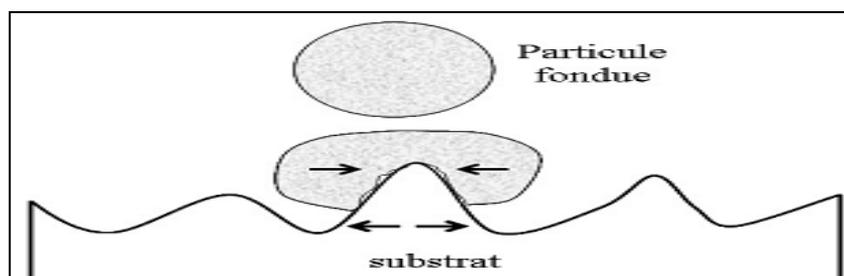


Figure II.9. Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface [22].

Chapitre III : Les peintures à base de polymère conducteur

III.1. Systèmes de protection par les peintures

Par convention, les systèmes de protection par les peintures se composent d'un primaire, d'une ou de plusieurs couches intermédiaires et d'une couche de finition (figure III.1).

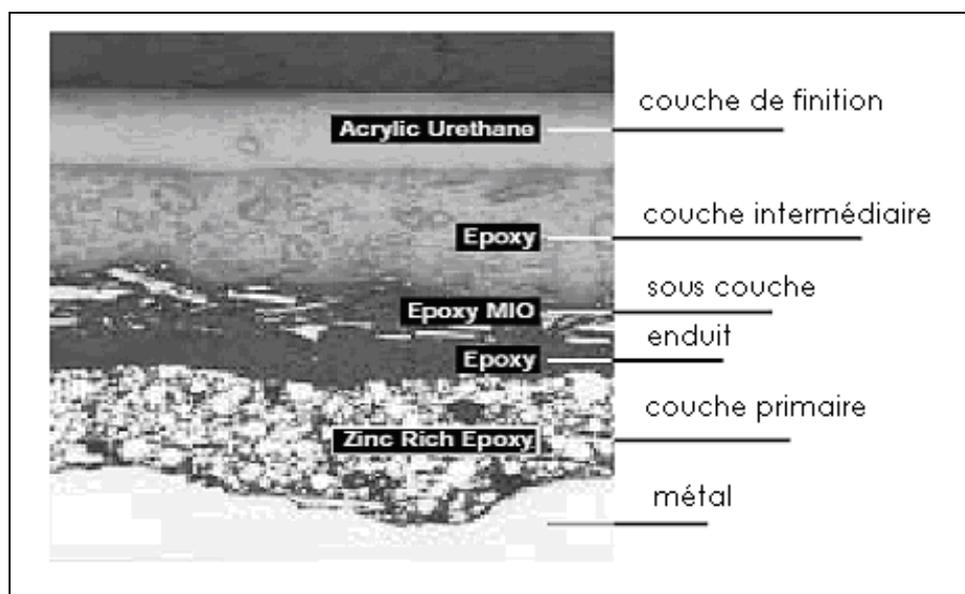


Figure III.1. Systèmes de protection par les peintures [23].

III.1.1. Couche primaire

C'est une couche qui est appliquée directement sur un support dont le rôle est essentiellement d'assurer la fonction anticorrosive et l'adhérence.

Dans le cas de primaires destinés au traitement de surfaces métalliques, ceux-ci sont habituellement formulés pour inhiber la corrosion.

Il y a deux types de base de primaires :

(i) des primaires pigmentés avec des éléments métalliques anodiques à l'acier. Lorsque le revêtement est endommagé et que le substrat en acier est exposé, le pigment se comporte comme une anode sacrificielle et ceci jusqu'à son épuisement. Les primaires riches en Zinc sont les plus communément utilisés.

(ii) des primaires ayant une bonne adhérence et des propriétés de résistance chimique élevées et dont le genre type est l'époxy à deux composants. Ces primaires peuvent contenir des pigments inhibiteurs de corrosion, le phosphate de Zinc est largement répandu dans des formulations modernes de primaires [23].

III.1.2. Couche d'isolation

C'est une couche qui est destinée à isoler une peinture de la surface sous-jacente afin de prévenir les interactions chimiques ou physiques [23].

III.1.3. Couches intermédiaires

Ce sont des couches entre la couche primaire et la couche de finition. Les couches intermédiaires sont appliquées pour donner une épaisseur finale au film du système. D'une façon générale, plus le revêtement est épais et plus sa durée de vie est longue. Ceci peut impliquer l'application de plusieurs couches intermédiaires. Ces dernières sont particulièrement conçues pour améliorer la protection en général et, lorsqu'elles sont pigmentées, la perméabilité à l'oxygène et à l'eau du revêtement diminue. Il faut noter que ces couches doivent rester compatibles avec les couches de finition [23].

III.1.4. Couche de finition

C'est la dernière couche d'un système de peinture assurant notamment les propriétés telles que couleur et brillance.

La finition fournit l'aspect désiré avec la résistance du système exigée. Selon les conditions d'exposition, elle doit également fournir la première ligne de la défense contre le climat et la lumière du soleil, la condensation, les atmosphères fortement polluées par les usines, l'abrasion et autres [23].

III.2. Principaux constituants d'une peinture

Une peinture peut contenir les principaux constituants suivants :

- Le liant
- Le durcisseur
- Les solvants
- Les pigments
- Les charges minérales
- Les additifs
- Les plastifiants

Nous allons étudier le liant, les pigments et les solvants qui sont les principaux constituants d'un primaire.

III.2.1. Liant

Le liant, également appelé résine ou polymère, est le constituant principal d'une peinture. C'est une substance d'origine naturelle ou synthétique capable de se présenter sous une forme liquide, visqueuse ou solide.

Le rôle du liant est d'assurer :

- ▶ l'adhérence au support ;
- ▶ la cohésion entre tous les composants de la peinture ;
- ▶ la durabilité du film.

La nature chimique du liant détermine très largement la résistance de la peinture à un agent de dégradation (le rayonnement solaire, l'eau, les agents chimiques, la température). L'épaisseur d'un système de peinture conditionne aussi, dans une large mesure, sa durabilité. Les épaisseurs nécessaires peuvent varier très largement [23].

III.2.2. Pigments

Les pigments se présentent sous la forme de poudres fines à l'état sec, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension usuels.

Les pigments déterminent la couleur d'une peinture (pouvoir colorant) et son aptitude à opacifier un support après séchage (pouvoir couvrant). Ils améliorent certaines propriétés physiques du film telles que la dureté, l'imperméabilité ou la résistance à la corrosion.

En absorbant ou en réfléchissant les rayons ultraviolets, les pigments protègent les liants contre la dégradation photolytique et contribuent ainsi à la durabilité du film de peinture [23].

III.2.3. Solvants

Les solvants sont choisis en fonction de la nature du liant. Toute modification de leur composition ou de leur taux d'incorporation dans la peinture peut être néfaste à la durabilité du revêtement.

Dans les conditions normales de séchage, les solvants sont des produits chimiques organiques liquides et volatils qui sont incorporés au moment de la fabrication de la peinture.

Le rôle du solvant est de dissoudre les liants, de faciliter la fabrication de la peinture, d'obtenir la viscosité adéquate pour réaliser une application correcte et aisée et d'améliorer la stabilité des peintures au stockage [23].

III.3. La polyaniline

La polyaniline (PANI), bien connue en tant que polymère conducteur, est un matériau organique (à base de carbone) de formule $(C_6H_5N)_n$. Ses caractéristiques électriques ont été

découvertes en 1977. Elles sont liées à sa structure : des électrons libres se déplacent le long de la chaîne carbonée qui constitue le polymère. Parmi la famille des polymères conducteurs, la polyaniline est unique par sa facilité de synthétisation, de sa stabilité environnementale, et sa chimie de dopage simple. En raison de sa chimie riche, la polyaniline a été l'un des polymères conducteurs les plus étudiés des 20 dernières années [7].

III.4. Revêtements anticorrosion à base de polyaniline

III.4.1. Principaux avantages des revêtements à base de polyaniline

La polyaniline et les revêtements à base de celle-ci innovent par les aspects suivants :

- ▀ leur conductivité est comparable à celle des métaux ;
- ▀ dans les séries galvaniques, la polyaniline ainsi que les revêtements à base de polyaniline se positionnent juste en dessous de l'Argent ;
- ▀ obtention de films fins (0.3 à 5 μm) de couleur verdâtre, même transparent avec des valeurs de conductivité comprise entre 10^{-9} et 10^{-1} S/cm ;
- ▀ la polyaniline ainsi que les revêtements à base de polyaniline possèdent des propriétés d'électrochromisme, c'est à dire qu'ils changent de couleur en fonction de leur état d'oxydation. Le passage de la forme réduite à la forme oxydée de la polyaniline dans un milieu acide s'accompagne d'un changement de couleur, du jaune au bleu en passant par le vert foncé. Ces changements de nature chimique, entraînent également des variations de conductivité : vert / métallique ; bleu / forme de base de la polyaniline / isolant ; jaune / forme réduite de la polyaniline / isolant ;
- ▀ les trois états d'oxydation de la polyaniline liés à la reproductibilité des changements de couleur permettent à la polyaniline de servir dans des processus catalytiques [7].

Des applications de la polyaniline telles que la protection contre la corrosion se basent exclusivement sur les propriétés citées précédemment.

III.4.2. Mécanisme de protection contre la corrosion par la polyaniline

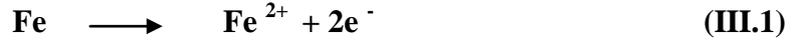
Dans le cas des matériaux ferreux (aciers, etc.), on recherche un mécanisme de protection anodique galvanique qui prévaut pour les revêtements oxydants.

La corrosion se produit en présence d'eau, de sels et d'oxygène. Le fer ou l'acier subit un processus électrochimique pendant lequel différents endroits de la surface du métal agissent comme des électrodes. À chaque anode localisée, le fer s'oxyde en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et à chaque cathode localisée, des ions d'hydroxyle sont formés.

A la suite de ces réactions, la rouille formée se compose essentiellement de FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et d'oxydes $\text{Fe}(\text{OH})_x$. Ce genre de composition est irrégulier, non reproductible et n'adhère pas bien sur la surface du métal. En présence de polymères conducteurs tel que la polyaniline, un processus galvanique complètement différent se produit, dans lequel la

polyaniline remplace le fer et agit comme une cathode, et ceci se produit sur toute la surface du métal. Le potentiel de la surface du métal augmente alors vers des valeurs plus nobles.

En présence de la polyaniline, le fer s'oxyde exclusivement en Fe^{2+}

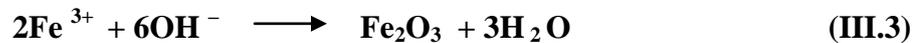


Tandis que la polyaniline, sous sa forme semi-oxydée : émeraaldine (ES) se réduit en leucoéméraldine (LE) : forme totalement réduite de la polyaniline, consommant ainsi les électrons libérés par le fer.



En présence d'eau et d'oxygène, Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} , la polyaniline sous sa forme réduite (leucoéméraldine) s'oxyde pour reprendre son état semi-oxydé initial qui est l'émeraaldine, et l'oxygène se réduit en ions OH^- .

Dès que des quantités stœchiométriques en Fe^{3+} et OH^- sont atteintes, l'oxyde de fer Fe_2O_3 se forme exclusivement :



C'est l'oxyde de fer, le plus stable, qui se forme sur la surface du métal, à l'interface entre le fer et la polyaniline. Ici, Fe_2O_3 adhère très bien et forme une couche de passivation qui protège le métal contre la corrosion [7,24].

La figure III.2 résume le mécanisme de passivation du fer en présence d'un revêtement de polyaniline.

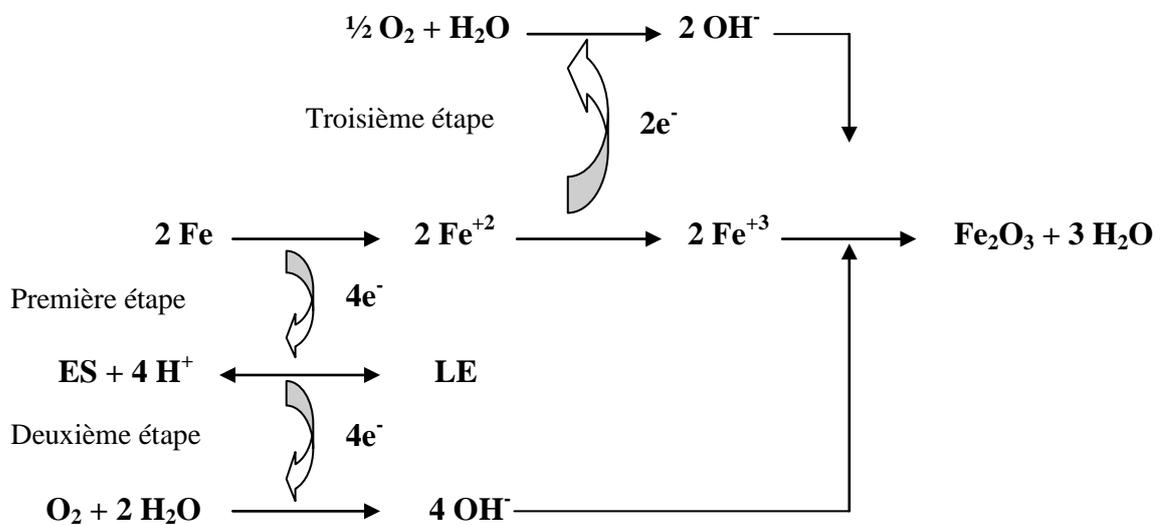


Figure III.2. Mécanisme de passivation du fer en présence d'un revêtement de polyaniline [24].

PARTIE PRATIQUE

Chapitre IV : Matériaux et techniques d'analyses

Dans ce chapitre nous allons présenter les matériaux et techniques d'analyses utilisées dans ce travail. Nous commencerons par présenter le substrat, les matériaux à projetés, la technique de projection thermique, la formule des primaires et la méthode d'application puis nous citerons les étapes à suivre pour les analyses microscopiques et nous finirons par une description des matériaux, des dispositifs et des techniques électrochimiques

Chapitre V: Techniques de mesure utilisées pour l'évaluation de la corrosion de l'acier et des résistances des revêtements étudiés.

Après avoir passé en revue les matériaux étudiés, les méthodes de caractérisation ainsi que les équipements mis en œuvre, nous présenterons dans ce chapitre les résultats obtenus par les différentes techniques et leurs interprétations. Une synthèse sera également formulée.

Chapitre IV : Matériaux et techniques d'analyses**IV.1. Le substrat**

Le matériau utilisé dans ce travail est fabriqué à partir d'un échantillon d'acier au carbone qui est : **API 5L grade X65**.

Ce matériau est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz. Ces aciers sont bons marché et impliquent donc peu d'investissements mais ils présentent habituellement des propriétés de faible résistance à la corrosion.

IV.2. Revêtements métalliques

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

IV.2.1. Les matériaux projetés**IV.2.1.1. Le bronze-phosphore**

Le premier dépôt projeté est un alliage bronze phosphore de nuance industrielle 15E dont la composition massique est donnée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Composition chimique des fils en bronze phosphore 15E.

Elément	Cu	Sn	P	Ni	Zn	Fe	Autres
% massique	91.4	7.5	0.4	0.2	0.2	0.1	0.2

IV.2.1.2. Acier inoxydable

Le deuxième dépôt projeté est un acier inoxydable de nuance industrielle 55E dont la composition nominale est donnée dans le tableau IV.2. Ses caractéristiques mécaniques les plus connues sont sa limite élastique et sa résistance maximale à la traction qui sont respectivement de 370 et 620 MPa.

Tableau IV.2. Composition chimique des fils en acier inoxydable 55E.

Elément	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Si
% massique	68.08	0.025	18.88	10	1.8	0.85

IV.2.2. Procédé de métallisation

Afin de mener à bien l'opération de projection, il est impératif de suivre certaines étapes telles qu'une bonne préparation de la surface et le choix des paramètres de projection.

IV.2.2.1. Préparation de la surface à revêtir

Avant l'opération de projection thermique, la surface du substrat est grenillée avec des grains de corindon puis nettoyée et dégraissée à l'acétone. Cette préparation de grenailage 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.

IV.2.2.2. Dispositif de projection

Les dépôts ont été réalisés moyennant la technique de projection à arc entre deux fils. La figure IV.1 montre le pistolet de projection à l'arc électrique ayant servi à la projection.



Figure IV.1. Pistolet utilisé à la projection à l'arc électrique.

IV.2.2.3. Conditions opératoires de la projection

Cette projection thermique a été réalisée selon les conditions opératoires de projection classique, résumées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Condition de projection thermique.

Pression de projection	3,5 bars	
Tension du générateur	≈ 40V	
Intensité du courant	Inox	100 A
	Bronze-phosphore	50 A
Distance de projection	≈ 150 mm	
Angle de tir	90°	
Diamètre des fils	1,6 mm	

IV.3. Revêtements organiques

Afin d'étudier la protection de l'acier au carbone par un revêtement « type peinture » à base de polymères conducteurs, la formulation du primaire a été envisagée et mise en œuvre au niveau de l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP-Lakhdaria).

Pour cela, nous avons opté pour un primaire à base de résine époxy, largement employé dans l'industrie pétrolière et qui contient du phosphate de zinc comme agent anti-corrosion.

Depuis l'an 2002, on a commencé à commercialiser des revêtements anti-corrosion à base de polymères conducteurs dans la lutte contre la corrosion de l'acier au carbone. Cet intérêt de plus en plus croissant réside dans leur efficacité mais aussi dans leur caractère passivant et dans leur stabilité assurant un risque environnemental faible.

Dans notre étude, on propose une substitution du phosphate de zinc (agent anti-corrosion dans le primaire) par deux polymères conducteurs séparément :

- ▀ Le premier est la polyaniline (PANI)
- ▀ Le deuxième est la poly(o-éthoxy-aniline) (PEA).

IV.3.1. Formulation des primaires à base de polymère conducteur

Le primaire commercialisé par l'Entreprise Nationale des Peintures (ENAP) contient 7.5 % d'agents anti-corrosion. Pour la formulation du primaire, nous avons veillé à garder les mêmes taux en composants.

- la désignation commerciale du primaire commercial est : Epoxamine blanc S/CEA,
- la désignation technique du primaire commercial est : Epichlorhydrine diphenylpropane.

Le tableau IV.4 donne la formule centésimale des primaires à formuler.

Tableau IV.4. Formule centésimale des primaires.

Composants	Pourcentage en poids (%)
Résine époxy	30.5
Agent anti-corrosion	7.5
Additifs	5.7
Charges	19.5
Pigments	21
Mélange de solvants + DMF	7 + 8.8

DMF : diméthylformamide.

■ Mode opératoire

Une étude récente [7] a montré que si l'on introduisait du polymère au même pourcentage que le phosphate de zinc (7.5 %), on obtiendrait des peintures très visqueuses se présentant sous forme de pâtes compactes et granuleuses. Afin d'éviter ce phénomène, nous avons utilisé un taux de polymère de 3% tout en compensant le manque par l'introduction de 4,5% de charges.

Pour l'obtention de 100 grs de peinture, on pèse 3 grs d'agent anti-corrosion (polymère conducteur : PANI ou PEA) qu'on dissout dans le DMF. Puis, on introduit progressivement et sous agitation modérée, la résine époxy, les additifs, les charges, les pigments et le mélange de solvants. Ensuite, on rajoute au mélange 50% en masse de billes de verre. Ces dernières sont utilisées comme éléments de broyage afin d'aboutir à un primaire à granulométrie fine. Le broyeur utilisé est un vibreur (VM2) Red Devil, modèle 5400.

Lorsqu'on atteint une bonne finesse, on filtre les peintures pour éliminer les billes de verres, puis on ajoute un durcisseur (type Versamid 115/70) avec un rapport en masse peinture/durcisseur = 93/7.

IV.4. Technique d'analyse chimique du substrat

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 du laboratoire des rayons X à la division laboratoires de Sonatrach.

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

L'éprouvette utilisée est une plaque de dimensions 35 mm x 35 mm. Cette éprouvette a subi une abrasion mécanique sur des disques de papier imprégnés de poudres abrasives de carbures de silicium (SiC) de finesse croissante allant de 80 P jusqu'à 1200P puis un dégraissage à l'éthanol.

IV.5. Techniques d'analyses microscopiques

Les analyses microscopiques ont été réalisées au niveau du laboratoire de métallurgie de la division laboratoires de SONATRACH.

IV.5.1. Microscopie optique

L'observation au microscope optique a juste été effectuée au substrat et aux revêtements métalliques dans le but de :

- La mise en évidence de la microstructure du substrat et des dépôts métalliques.
- La détermination de l'épaisseur des dépôts métalliques.
- L'observation de l'adhérence des dépôts métalliques.

La préparation mécanique est le procédé le plus usuel pour préparer des échantillons en vue d'une observation optique. Le but d'une préparation d'échantillon est de révéler la véritable structure du matériau.

IV.5.1.1. Préparation Mécanique

Le résultat de la coupe est une déformation mécanique de la structure superficielle de l'échantillon. Dès lors, il faut supprimer cette déformation par étapes successives :

1- L'abrasion : est l'étape de planéité. L'enlèvement de matière se fait avec un papier au carbure de silicium sur un plateau rotatif avec un rinçage continu à l'eau. Ce rinçage réduit l'échauffement entraîné par le frottement et nettoie les poussières et les débris abrasifs. L'échantillon est tourné de 90° entre chaque étape. Une étape dure jusqu'à ce que les rayures de l'étape précédente disparaissent. La granulométrie de l'abrasif d'une étape doit être de moitié moins importante que celle de l'étape précédente : dans notre cas P80 - P280 - P500 - P1200.

2-Pré-polissage : les déformations superficielles résiduelles de l'abrasion sont supprimées avec une brève étape en utilisant une poudre diamant en suspension aérosol de **6 µm** avec de l'huile de rodage sur un tissu en nylon. L'échantillon est en suite tremper dans de l'éthanol dans un appareil à vibration ultrasonique, pendant 3 minutes, puis sécher. L'opération est répétée en utilisant une poudre de diamant en suspension aérosol de **3 µm**.

3-Polissage : au papier feutre (suspension d'alumine à **0.05 µm**) avec de l'eau distillée et un mouvement pour éviter la ségrégation de l'alumine.

IV.5.1.2. Attaque chimique

L'attaque chimique provoque une dissolution différentielle des phases suivant leur nature et leur composition.

L'attaque est effectuée en trempant l'acier préalablement poli pendant 10 secondes, dans une solution de Nital (mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport de 4/100).

IV.5.1.3. Le microscope optique

L'observation des microstructures a été réalisée à l'aide d'un microscope métallographique de la marque OLYMPUS qui permet l'observation des échantillons, avec différents agrandissements. Ce microscope est connecté à un ordinateur muni d'une caméra numérique, en utilisant le logiciel « AnalySIS » de traitement d'image. La figure IV.2 montre une photo du microscope optique qui a servi à l'observation des échantillons.



Figure IV.2. Microscope optique.

IV.5.2. Le microscope électronique à balayage

La technique de microscopie électronique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certains électrons. Ces électrons sont analysés par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées.

L'objectif de cette technique est d'observer avec plus de détails les échantillons en insistant sur les défauts présents dans les dépôts tels les porosités ainsi que les piqûres de corrosion....

La figure IV.3 est une photo du dispositif du microscope électronique à balayage.



Figure IV.3. Microscope électronique à balayage.

IV.6. Caractérisation électrochimique

Les techniques ainsi que les dispositifs utilisés pour évaluer la corrosion de l'acier et les performances des revêtements anticorrosion métalliques et organiques sont présentés ci après.

Notons brièvement que les appareillages utilisés se constituent principalement d'une chaîne électrochimique pilotée par ordinateur ainsi que deux cellules l'une pour les revêtements métallique et l'autre pour les peintures. Les techniques électrochimiques consistent principalement en la mesure du potentiel de corrosion, la méthode de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.6.1. Appareillages et dispositif

Le dispositif expérimental utilisé dans l'ensemble des essais électrochimique est illustré dans la figure IV.4, 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.

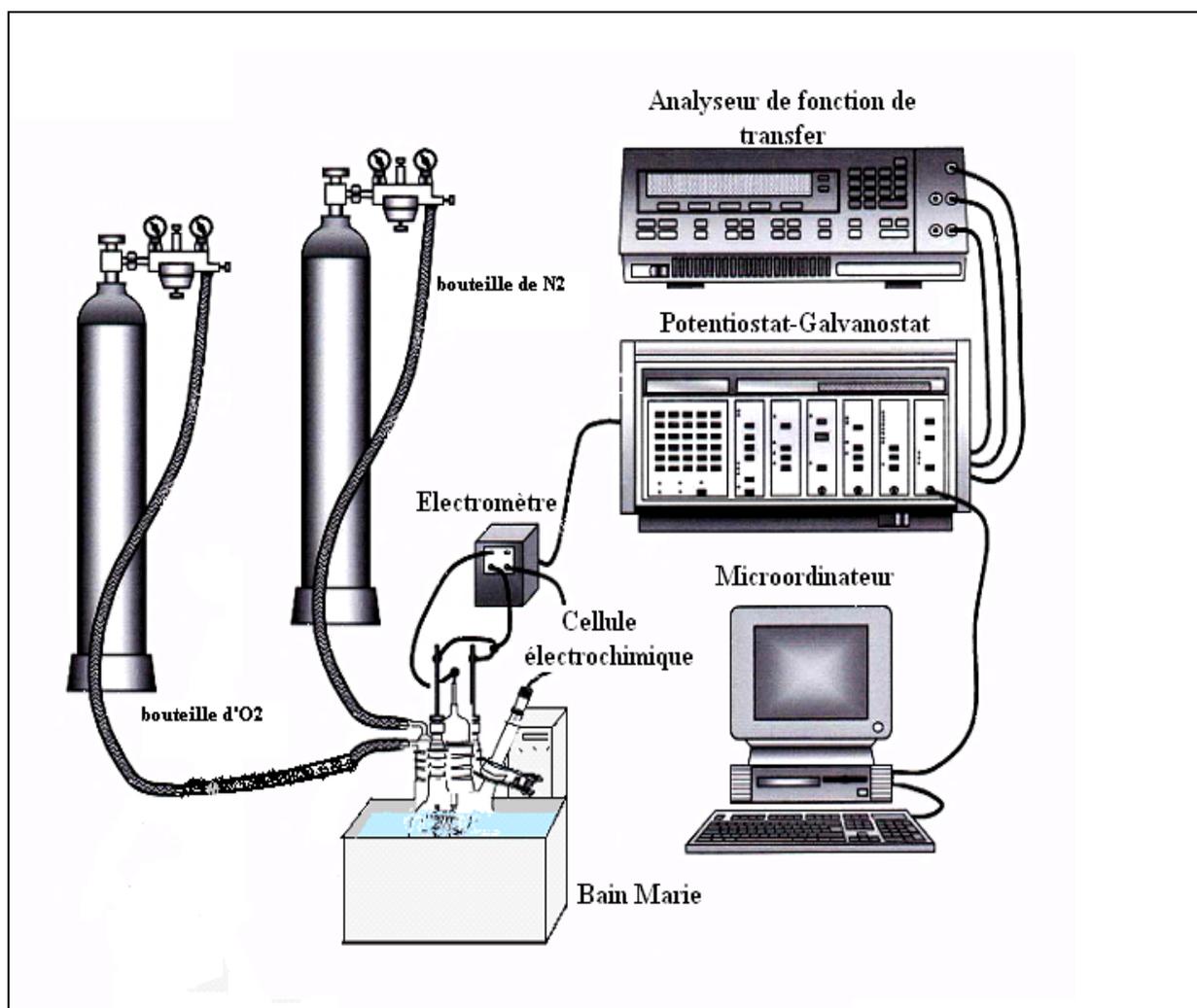


Figure IV.4. Dispositif expérimental constituant la chaîne électrochimique utilisée.

4. L'électrode de travail : celle-ci est différente selon qu'elle est constituée du revêtement métallique ou du polymère.

a) Elaboration de l'électrode de travail du substrat et des revêtements métalliques

Les échantillons ont été coupés à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme rectangulaire de dimensions $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$. Un fil conducteur a été soudé sur le dos de chaque échantillon pour que l'ensemble soit enrobé dans une résine thermodurcissable (Figure IV.5).

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage aux papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en grains P1200 sous jet d'eau. Le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone et d'un séchage sous flux d'air.

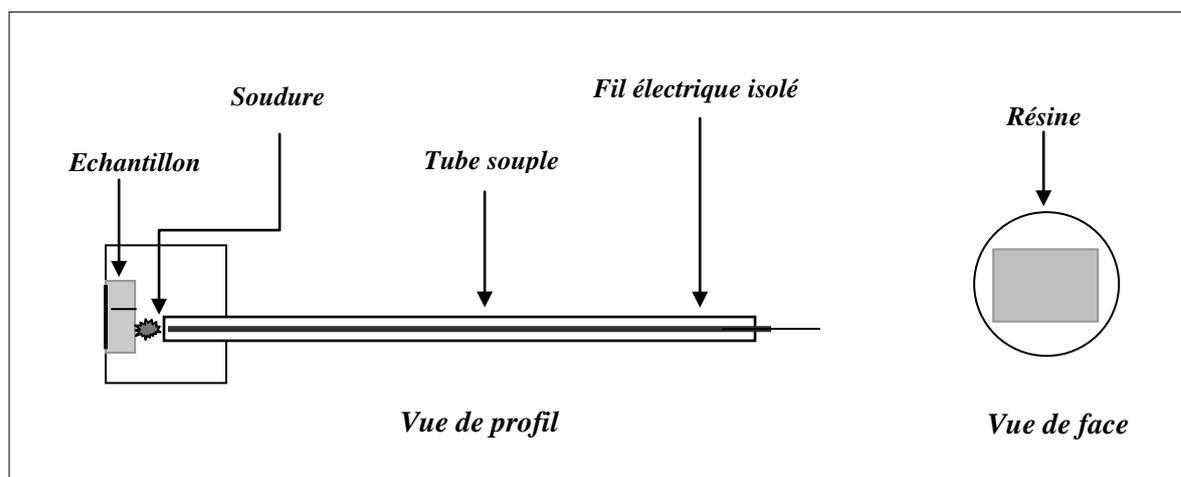


Figure IV.5. Schéma de l'électrode de travail du substrat et des revêtements métalliques.

b) Elaboration des électrodes de travail des revêtements à base de polymère conducteur

Les électrodes de travail sont des plaques en acier au carbone de forme rectangulaire, revêtues au moyen d'un pistolet pneumatique, du primaire formulé précédemment.

L'application de ce revêtement nécessite une préparation de la surface métallique (substrat). Tout d'abord, les électrodes sont dégraissées avec du xylène, puis polies manuellement en utilisant du papier abrasif au carbure de silicium de finesse croissante (grade 400 – 1200) et finalement rincées avec de l'acétone.

Les épaisseurs des films du revêtement, obtenues après séchage (à l'air libre), sont mesurées à l'aide d'une jauge d'épaisseur magnétique Positector 2000 (ASTM B 499, ISO 2178) et sont comprises entre 50 et 60 μm .

5. La Cellule électrochimique : celle-ci est différente selon qu'elle soit utilisée pour l'électrode du revêtement métallique ou celle du revêtement organique.

a) Cellule électrochimique utilisée pour l'étude électrochimique du substrat et des revêtements métalliques

La cellule électrochimique utilisée est en verre de forme sphérique (figure IV.6). Elle est munie de cinq orifices permettant l'emplacement d'une paire d'électrodes auxiliaires en graphite en court-circuit, d'une électrode de référence au calomel saturé, d'une électrode de travail et d'un barboteur permettant l'entrée et la sortie des gaz N_2 et CO_2 .

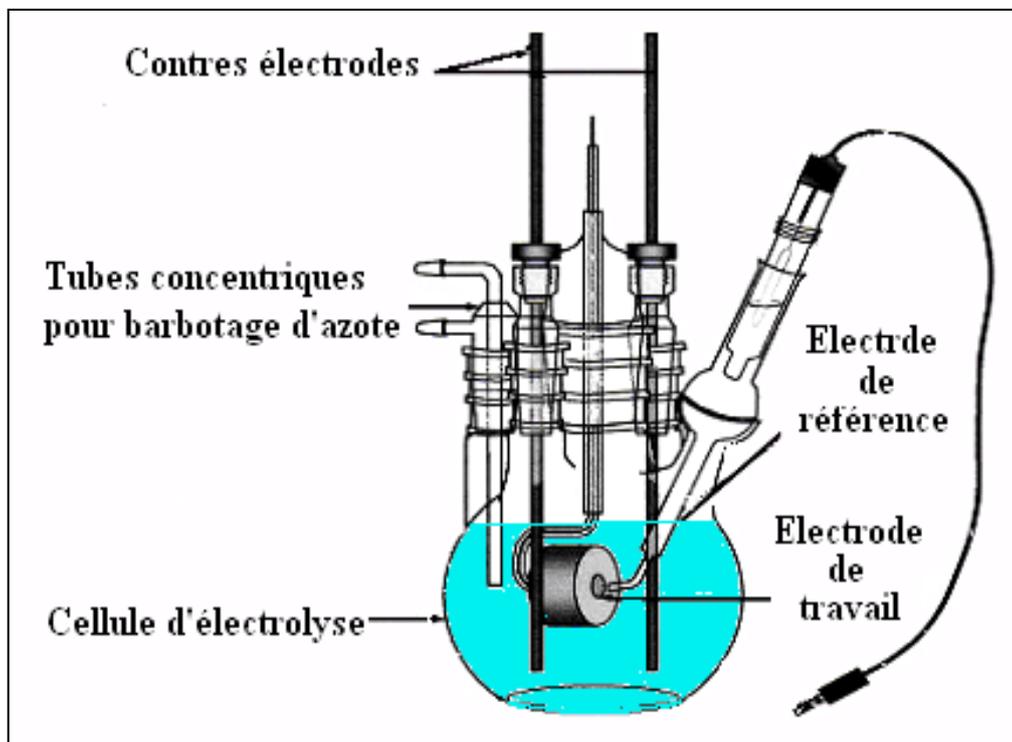
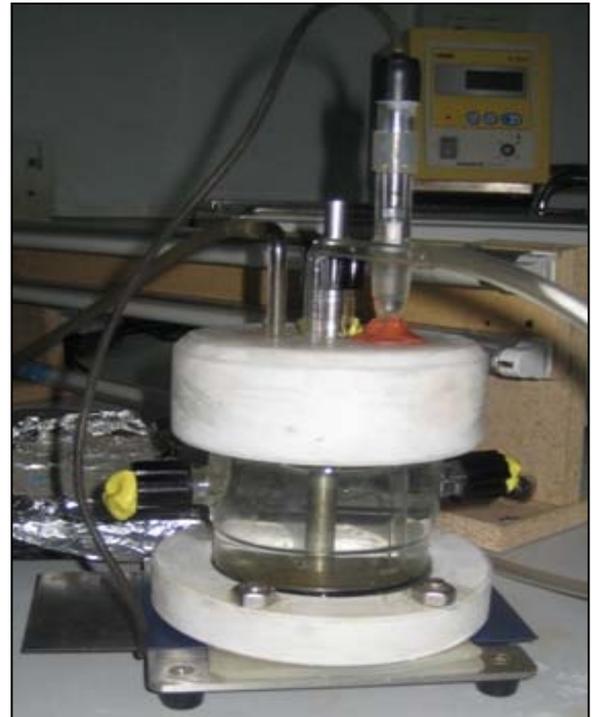
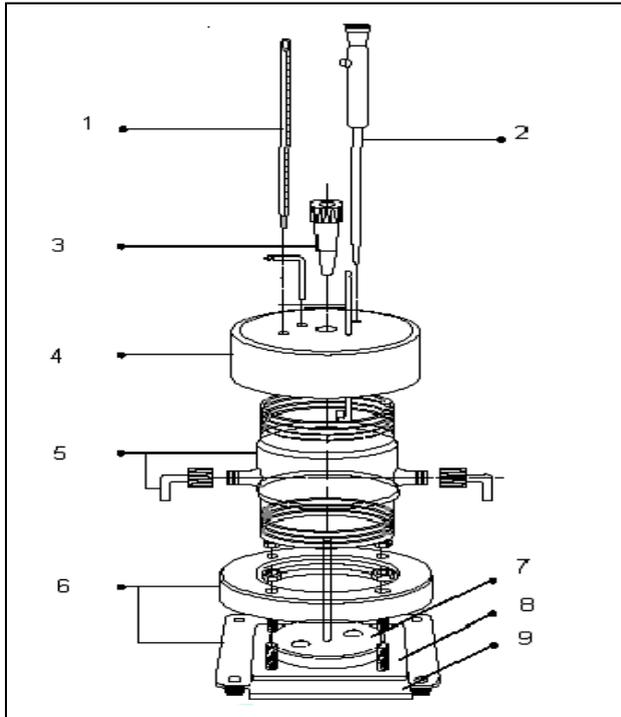


Figure IV.6. Cellule utilisée pour l'étude électrochimique du substrat et des revêtements métalliques.

b) Cellule électrochimique utilisée pour l'étude électrochimique des revêtements à base de polymère conducteur

Toutes les mesures électrochimiques, utilisées pour l'étude des performances du revêtement à base de polymère conducteur, ont été réalisées dans une cellule en pyrex conçue spécialement pour l'étude des revêtements polymères et est équipée d'un montage à trois électrodes (figure IV.7) :

- une électrode de travail (ET) en acier au carbone sous forme de plaque rectangulaire revêtue du primaire à étudier,
- une électrode de référence au calomel saturé (ECS) muni d'un capillaire de luggin qui permet de minimiser la chute ohmique,
- une électrode auxiliaire (CE) de forme circulaire en acier inoxydable.



- 1. Thermomètre
- 3. Joint pour l'électrode auxiliaire
- 5. Cellule en pyrex
- 7. Electrode auxiliaire en acier inox
- 9. Electrode de travail

- 2. Electrode de référence munie d'un pont capillaire
- 4. Couvercle (haut) de la cellule
- 6. Couvercle (bas) de la cellule
- 8. Joint en silicone

Figure IV.7. Cellule électrochimique pour l'étude des revêtements à base de polymère conducteur.

IV.6.2. L'Electrolyte

L'électrolyte utilisé est constitué d'une eau de la couche géologique de Lias et du CO₂ (gaz). L'analyse chimique de cette eau est représentée sur le tableau IV.5 Le milieu est désaéré durant le test avec de l'azote pour éliminer toute trace d'oxygène.

Tableau IV.5. Composition chimique de l'eau d'électrolyte utilisée.

pH	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	CO ₃ ²⁻ Mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l
7.32	9.60	4.30	166.00	15.00	215.9	200.00	00.00	42.00

Les mesures sont effectuées à la température de 40 °C. Le milieu est désaéré à l'aide du barbotage d'azote en continu et rendu acide par barbotage de CO₂ pendant 20 minutes avant l'immersion de l'électrode afin de s'approcher des conditions réelles d'exploitation.

IV.6.3. Méthodes électrochimiques utilisées

IV.6.3.1. Mesure du potentiel de à l'abandon

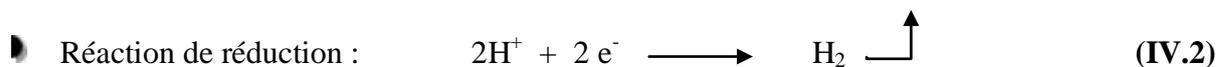
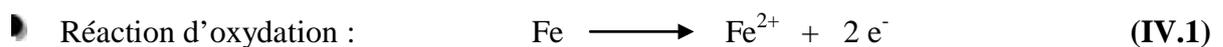
Afin de mesurer le potentiel à l'abandon de l'électrode, il est fait appel à la méthode dite « potentiocinétique ». Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$). Ce potentiel est aussi appelé "potentiel au repos" ou "potentiel en circuit ouvert". En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsqu'aucun courant ne circule vers cette électrode de travail.

La détermination du potentiel 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. Il permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la "réactivité" ou à la "passivité". Ce potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle de l'électrolyte [25].

IV.6.3.2. Méthode de polarisation potentiodynamique

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à balayer une gamme de potentiels du domaine cathodique vers le domaine anodique avec une vitesse de balayage constante.

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions chimiques de la corrosion étudié dans notre cas, sont illustrées, en absence d'oxygène comme suit :



Lorsqu'un métal est en contact avec la solution, il acquiert un potentiel stable, appelé **potentiel de corrosion** (E_{corr}), qui dépend du matériau et de la nature de la solution. Si on impose un potentiel (E) différent de (E_{corr}) à l'électrode de travail on pourra alors, suivant le domaine où l'on se place, favoriser l'une des deux réactions précédentes par rapport à l'autre, ce qui conduit à un changement dans la vitesse de corrosion.

Le courant (i) qui circule à travers le système électrode- solution est relié à la surtension de transfert de charge par la relation de **Butler – Volmer**. Cette relation est donnée par l'expression (IV.3) comme suit [10]:

$$i/nF = (i_0/nF) \exp [(+ \alpha n_a F \eta_a)/(RT)] - (i_0/nF) \exp [(- \beta n_c F \eta_c)/(RT)] \quad (\text{IV.3})$$

Où :

- i_0 : courant de corrosion ou courant d'échange ;
- α : coefficient de transfert de charge anodique;
- β : coefficient de transfert de charge cathodique;
- (n_a, n_c) : nombre d'électrons mis en jeu à l'anode et à la cathode;

- F : constante de faraday;
- T : température;
- R : constante des gaz parfaits;
- (η_a, η_c) : surtension anodique et cathodique de l'électrode.

Avec : $\eta_a = E - E_{\text{corr}}$ et $\eta_c = E_{\text{corr}} - E$

L'établissement des courbes de polarisation permettent d'extraire les paramètres cinétiques de l'interface métal - solution pour des réactions contrôlées par le transfert de charge pur [10].

■ Méthode de Tafel

Cette méthode utilise les portions de la courbe $[i = f(E) \text{ ou } i(\eta)]$ (éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire pour $\eta \gg \gg 100 \text{ mV}$ (domaine **anodique**) et pour $\eta \ll \ll -100 \text{ mV}$ (domaine **cathodique**), Ce qui permet de séparer les deux processus anodiques et cathodique donnés par la loi de Butler-Volmer [7].

Pour $\eta \gg \gg 100 \text{ mV}$, l'équation (IV.3) se réécrit de la manière suivante :

$$\eta = (2,3 RT / \alpha n F) \log i - (2,3 RT / \alpha n F) \log i_0 \tag{IV.4}$$

$$\eta = b_a \log i + a_a \tag{IV.5}$$

Avec: $b_a = 2.3 RT / \alpha n F$ et $a_a = - (2,3 RT / \alpha n F) \log i_0$

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 cathodique d'un matériau jusqu'au potentiel égal au potentiel de corrosion $E = E_{\text{corr}}$, autrement dit pour $\eta = 0$. La valeur du courant déterminée ainsi correspond alors au courant de corrosion i_{corr} (figure IV.8).

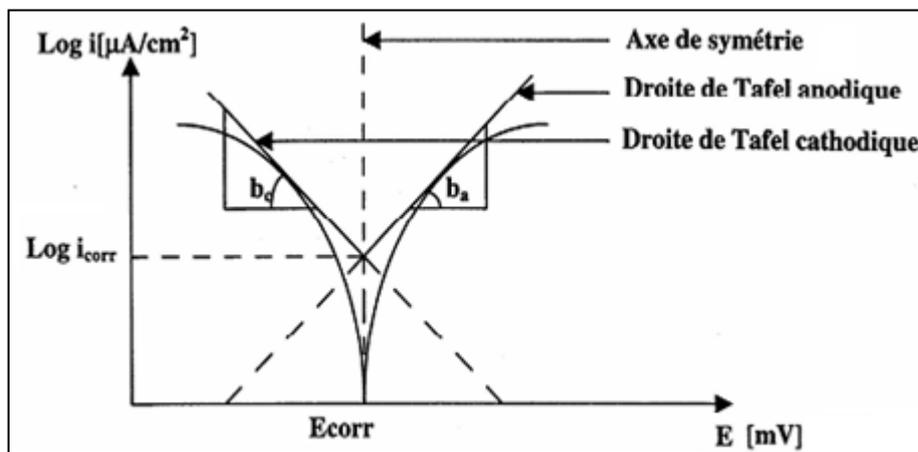


Figure IV.8. Détermination du potentiel de corrosion à partir de l'extrapolation des droites de Tafel [10].

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de réaction la plus lente [10].

IV.6.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

IV.6.3.3.1. Principe

L'impédance électrochimique est l'une des méthodes que l'on utilise pour la caractérisation des propriétés des matériaux et de leurs interfaces électrochimiques. Les mesures d'impédance électrochimique consistent à analyser la réponse de l'interface à une perturbation du potentiel ou du courant imposé autour d'un point stationnaire (I_0, E_0) de la courbe de polarisation et d'étudier le comportement dynamique de l'interface en faisant varier la fréquence (f) du signal perturbateur.

Cette méthode consiste à utiliser de très faibles amplitudes de modulation afin de conserver une réponse linéaire de l'électrode et réduire les erreurs causées par les différentes techniques de mesure. Dans la plupart du temps, l'intervalle déterminé pour l'amplitude est de 5 à 10 mV.

Les fréquences balayées lors des mesures d'impédance vont généralement de quelques millihertz (mHz) à une centaine de kilohertz (kHz). A basse fréquence, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface.

Cette technique, qui connaît une vulgarisation générale, repose donc sur l'application d'un signal électrique alternatif de faible amplitude en courant ou en tension sur l'électrode et l'enregistrement de la réponse à ce signal. La tension alternative d'excitation produit un courant déphasé, ce qui permet de calculer l'impédance du système.

Lorsqu'on impose à une électrode, en équilibre, une tension sinusoïdale de fréquence (ω), la réponse enregistrée est un courant sinusoïdal déphasé d'un angle (θ) par rapport à la tension. L'électrode résiste au passage du courant sinusoïdal par une impédance complexe Z qui est en partie ohmique et en partie capacitive. L'impédance Z de l'interface électrode- solution dépend de l'intensité du courant d'échange, de la capacitance de la double couche électrique et de la fréquence (ω) de la tension électrique sinusoïdale.

L'impédance Z est définie, selon la loi d'Ohm, par le rapport entre le courant et le potentiel :

$$Z(\omega) = E(\omega)/I(\omega) \tag{IV.6}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (rad.s⁻¹) et f , la fréquence en Hertz (Hz).

Une perturbation, sinusoïdale de faible amplitude, du potentiel en fonction de la fréquence, induit un courant sinusoïdal déphasé d'un angle θ par rapport au potentiel selon les équations suivantes :

$$E = E_0 \cdot \sin(\omega.t) \tag{IV.7}$$

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega.t + \theta) \tag{IV.8}$$

- Tel que :
- E_0 : amplitude maximale du signale ;
 - I_0 : amplitude maximale du signale résultant ;
 - ω : pulsation [rad/sec] ;
 - θ : angle de déphasage entre la tension et le courant ;
 - f : fréquence [Hertz] ;
 - t : temps [sec].

L'analyse vectorielle fournit une bonne méthode de description de l'onde en terme d'amplitude, et donc l'impédance peut être représentée dans le plan cartésien ou polaire.

Dans le plan cartésien, l'expression du vecteur pour l'impédance est donnée par :

$$Z = Z' + j Z'' \tag{IV.9}$$

- Où :
- Z' : partie réelle ;
 - Z'' : partie imaginaire ;
 - j : nombre imaginaire ($j^2 = -1$).

Dans le plan polaire, le module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de déphasage sont exprimés par les relations suivantes [25, 26]:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \tag{IV.10}$$

et :

$$\text{tg } \theta = Z''/Z' \tag{IV.11}$$

IV.6.3.3.2. Diagramme de Nyquist

En pratique, les mesures d'impédance donnent lieu à deux types de représentation graphique à savoir les spectres d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode.

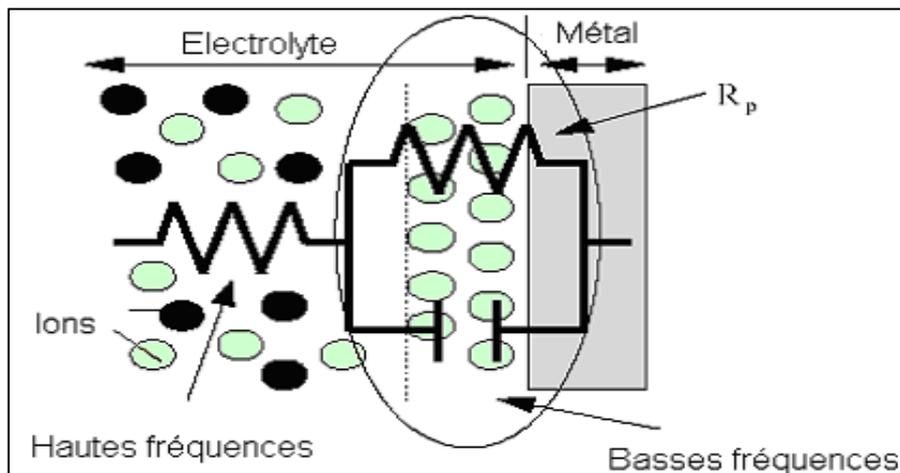


Figure IV.9. Circuit électrique équivalent d'une interface électrochimique métal -électrolyte [7].

Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité C_d , avec l'impédance faradique R_p . Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance finie de l'électrolyte R_e (figure IV.9) [7].

L'impédance du circuit équivalent précédent est :

$$Z = \left(R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + jC_d \omega} \right) \quad \text{(IV.12)}$$

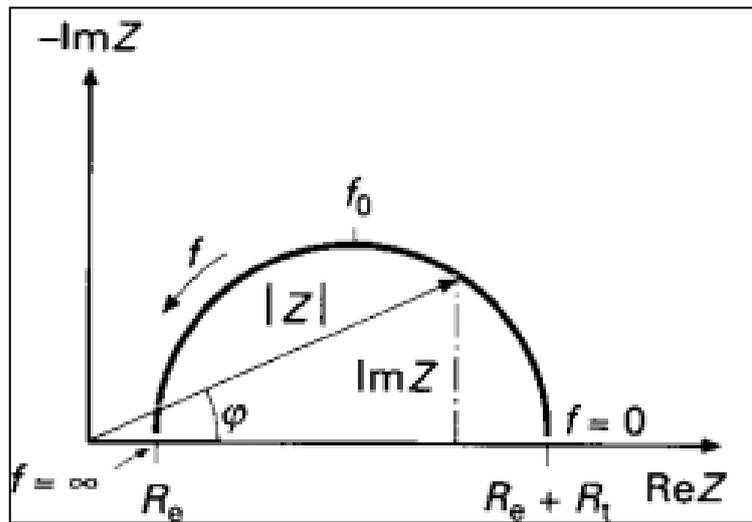


Figure IV.10. Représentation du tracé d'impédance d'une cellule électrochimique dans le plan de Nyquist (La flèche indique le sens des fréquences croissantes) [26].

Pour ce circuit dont l'impédance est Z , le tracé dans le plan de Nyquist (figure IV.10) nous permet d'extraire les paramètres électriques du système (R_e : la résistance de l'électrolyte, R_{tc} : la résistance de transfert de charge, C_d : la capacité de la double couche).

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement. Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [25, 26].

IV.6.4. Paramètres des essais électrochimiques

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6. Les paramètres des essais électrochimiques.

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs	
Mesure du potentiel à l'abandon $E_{i=0}$	Courant imposé	$I = 0$ (Circuit ouvert)	
	Poids équivalent de l'acier	28 g	
	Densité de l'acier	7.8 g/cm^3	
	Temps d'immersion	Substrat :	5400 Sec
		Revêtements :	10000 Sec
	Potentiel de l'électrode de références ECS	0.241 mV/ENH	
Vitesse de balayage du potentiel	0.166 mV/Sec		
Méthode de Tafel	Potentiel initial	- 250 mV/ $E_{i=0}$	
	Potentiel final	+ 250 mV/ $E_{i=0}$	
	Vitesse de balayage du potentiel	0.166 mV/Sec	
	Poids équivalent de l'acier	28 g	
	Densité de l'acier	7.8 g/cm^3	
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	10 KHz–0.001Hz	
	Amplitude du signal	10 mV	
	Potentiel de travail	$E_{i=0}$	
	Surface	Substrat :	3 cm^2
		Revêtements métalliques :	3 cm^2
Revêtements à base de polymères conducteurs :		30 cm^2	

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. La Composition chimique du substrat

L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence RX. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).

Eléments (%)	Fe	C	Mn	Si	Al	Cu	S	P
% massique	98.0681	0.1424	1.5840	0.1449	0.0276	0.0204	0.0086	0.0040

A partir de la composition chimique de l'acier **API 5L X65**, on distingue un faible taux en carbone d'où le nom d'acier doux.

D'autre part, le tableau V.2 donne la composition chimique préconisée par la spécification **API 5L** pour l'acier X65.

Tableau V.2. Composition chimique préconisée par la spécification API 5L X65 (2000).

Eléments	C max	Mn max	P max	S max
Teneurs conventionnelles (%)	0.26	1.45	0.030	0.030

Les différences entre les pourcentages des éléments donnés par les deux analyses présentées viennent du fait 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 [27].

D'après les données des tableaux (V.1, V.2), nous déduisons que l'acier utilisé dans cette étude est chimiquement conforme à la spécification originale **API 5L X65**.

V.2. La microscopie optique

V.2.1. Caractérisation microscopique du substrat

La microstructure du substrat nous révèle la présence de deux phases comme le montre la figure V.1.

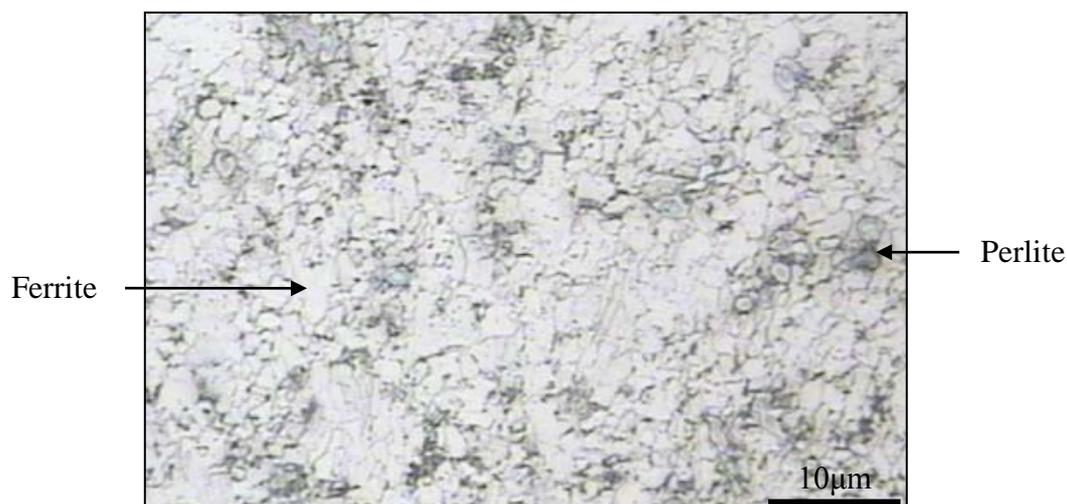


Figure V.1. Aspect microstructural révélé par une attaque au Nital 4%, grossissement 50, de l'acier API 5L X65.

L'acier API 5L grade X65 possède une structure ferrito-perlitique. La ferrite ou phase α , plus dominante, apparaît bien plus clair que la perlite qui est plus foncée est constituée de ferrite et de cémentite ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$) se présentant sous forme de petites lamelles.

V.2.2. Caractérisation microscopique du dépôt de bronze-phosphore

L'observation microscopique nous permet de déterminer la structure, l'adhérence et l'épaisseur du dépôt. Les figures (V.2, V.3) montrent la structure du dépôt de bronze réalisé par la projection thermique.

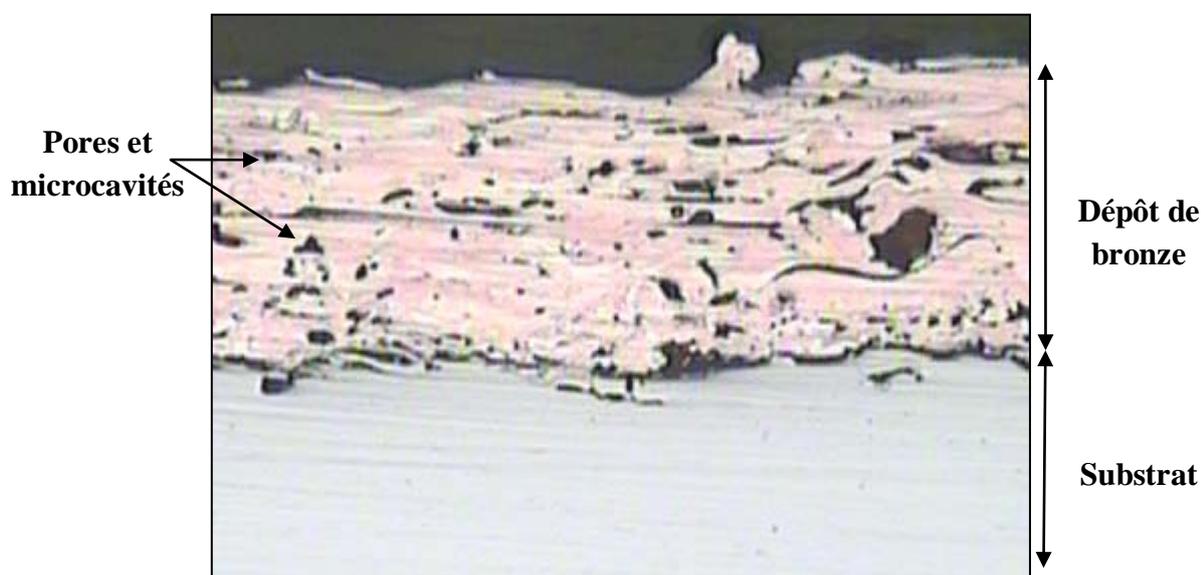


Figure V.2. Micrographie du dépôt de bronze-phosphore réalisé par projection thermique ($G=10$).

Le dépôt en bronze-phosphore présente un taux de porosité élevé où les pores sont gros et profonds. L'empilage imparfait des gouttelettes pendant la projection thermique à l'air libre explique la présence des pores et des microcavités.

Le dépôt a une épaisseur moyenne de 265 μm .



Figure V.3. Micrographie du dépôt de bronze phosphore réalisé par projection thermique ($G=50$).

La microstructure du dépôt de bronze phosphore révèle une structure lamellaire typique des dépôts projetés thermiquement. Les lamelles sont plus ou moins denses et peu compactes.

La différence de couleurs des lamelles indique vraisemblablement la présence de deux phases différentes.

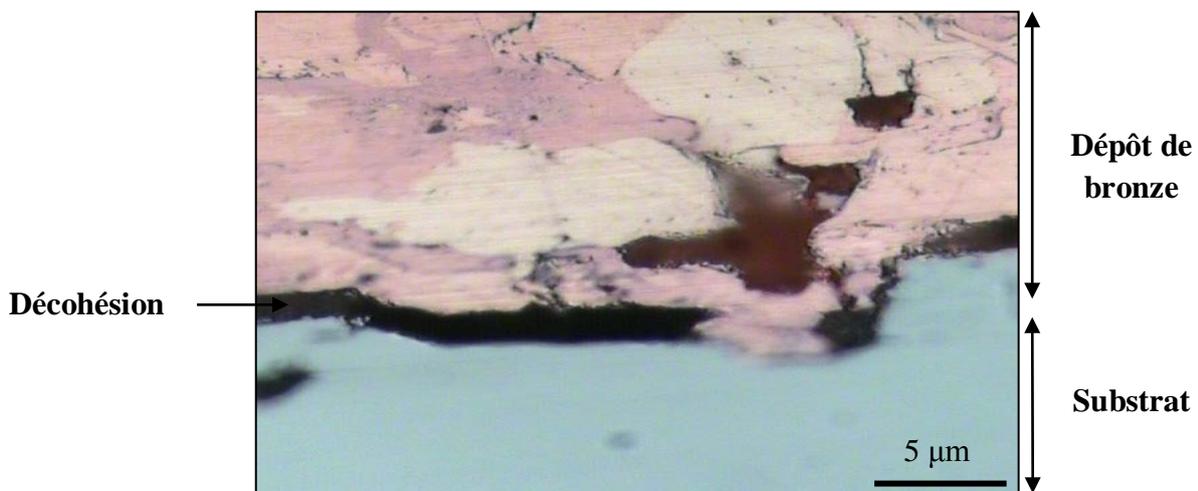


Figure V.4. Micrographie de l'interface du dépôt de bronze/substrat ($G=100$).

On observe dans la figure V.4 que le dépôt de bronze n'adhère pas bien à l'acier par endroits. Ceci est sans doute dû à l'application directe du dépôt sur le substrat, sans avoir eu recours à une sous-couche d'accrochage.

Cette décohésion à l'interface est en partie due au gradient de contraintes résiduelles résultant de l'interaction entre les contraintes de compression dans le substrat métallique et les contraintes de tension dans le revêtement résultant du procédé de projection lui-même. Aussi, la différence des propriétés physico-chimiques entre le bronze et l'acier contribuent à l'augmentation de cette décohésion [17].

V.2.3. Caractérisation microscopique du dépôt d'inox 55E

Les figures (V.5, V.6) montrent la structure du dépôt d'inox réalisé par la projection thermique.



Figure V.5. Micrographie du dépôt d'inox réalisé par projection thermique (G=10).

Le dépôt d'inox présente moins de porosités que le dépôt de bronze. Les pores sont moins gros et moins profonds.

L'épaisseur du dépôt d'inox est d'environ 420 μm .

La microstructure du dépôt d'inox révèle une structure lamellaire hétérogène typique des dépôts projetés thermiquement où les lamelles sont denses et compactes.

On observe des particules et des zones sombres, qui représentent des porosités et des inclusions telles que des oxydes, des particules non fondues ou partiellement fondues, qui sont liées aux paramètres de projection.

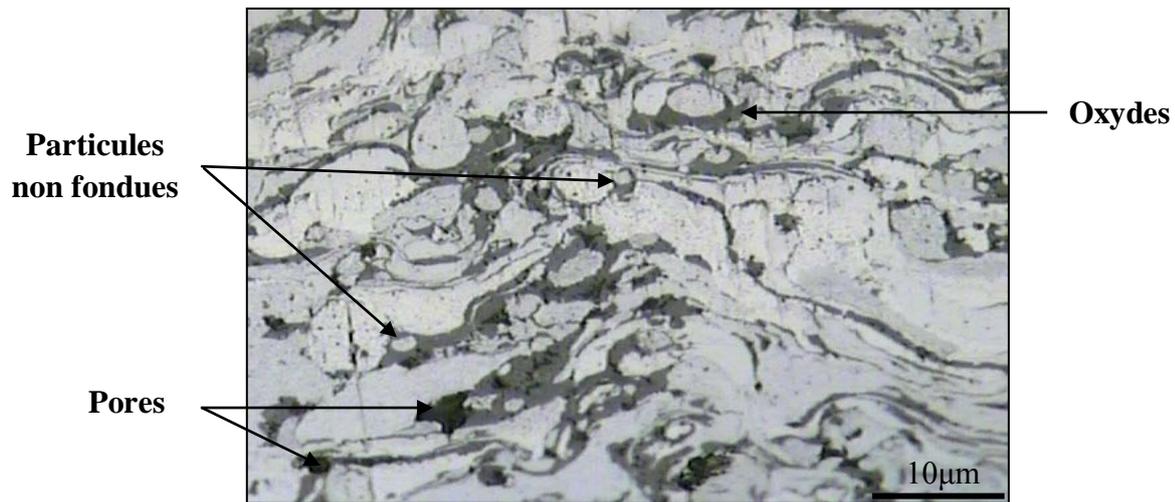


Figure V.6. Micrographie du dépôt d'inox réalisé par projection thermique (G=50).

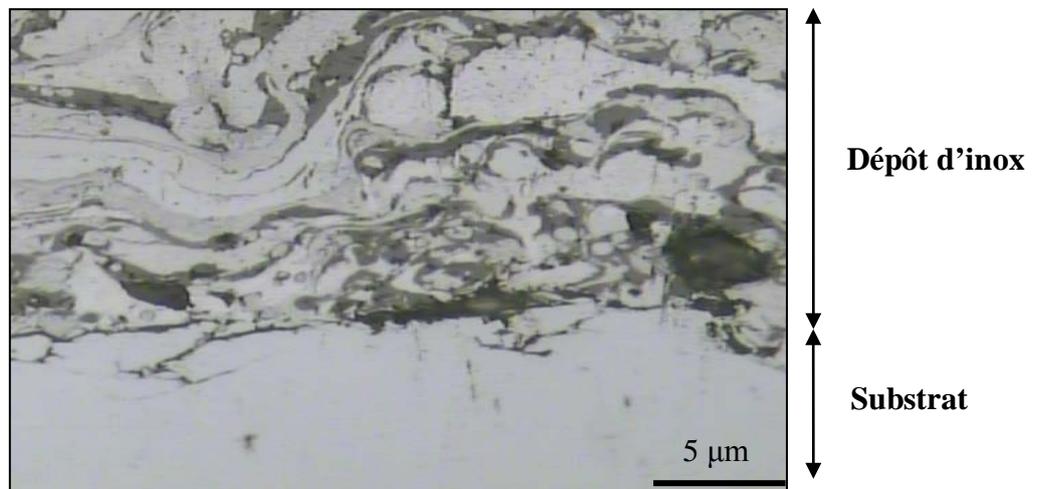


Figure V.7. Micrographie de l'interface du dépôt d'inox/substrat (G=50).

La figure V.7 de la vue de l'interface dépôt d'inox/ substrat, montre que :

- ▀ Le substrat est plus clair et plus homogène que le dépôt d'inox.
- ▀ Le dépôt d'inox est plus au moins adhérent et ceci est dû à l'interaction métallurgique entre l'inox et l'acier ainsi qu'aux propriétés physico-chimique rapprochées des deux métaux.

V.3. Microscope électronique à balayage avant immersion

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension des mécanismes de corrosion.

V.3.1. Dépôt de bronze-phosphore avant immersion

L'échantillon présentant un revêtement en bronze-phosphore a été observé au MEB. Ce dernier a permis de mettre en évidence quelques pores.

La figure V.8 représente la micrographie électronique de la surface du dépôt de bronze.

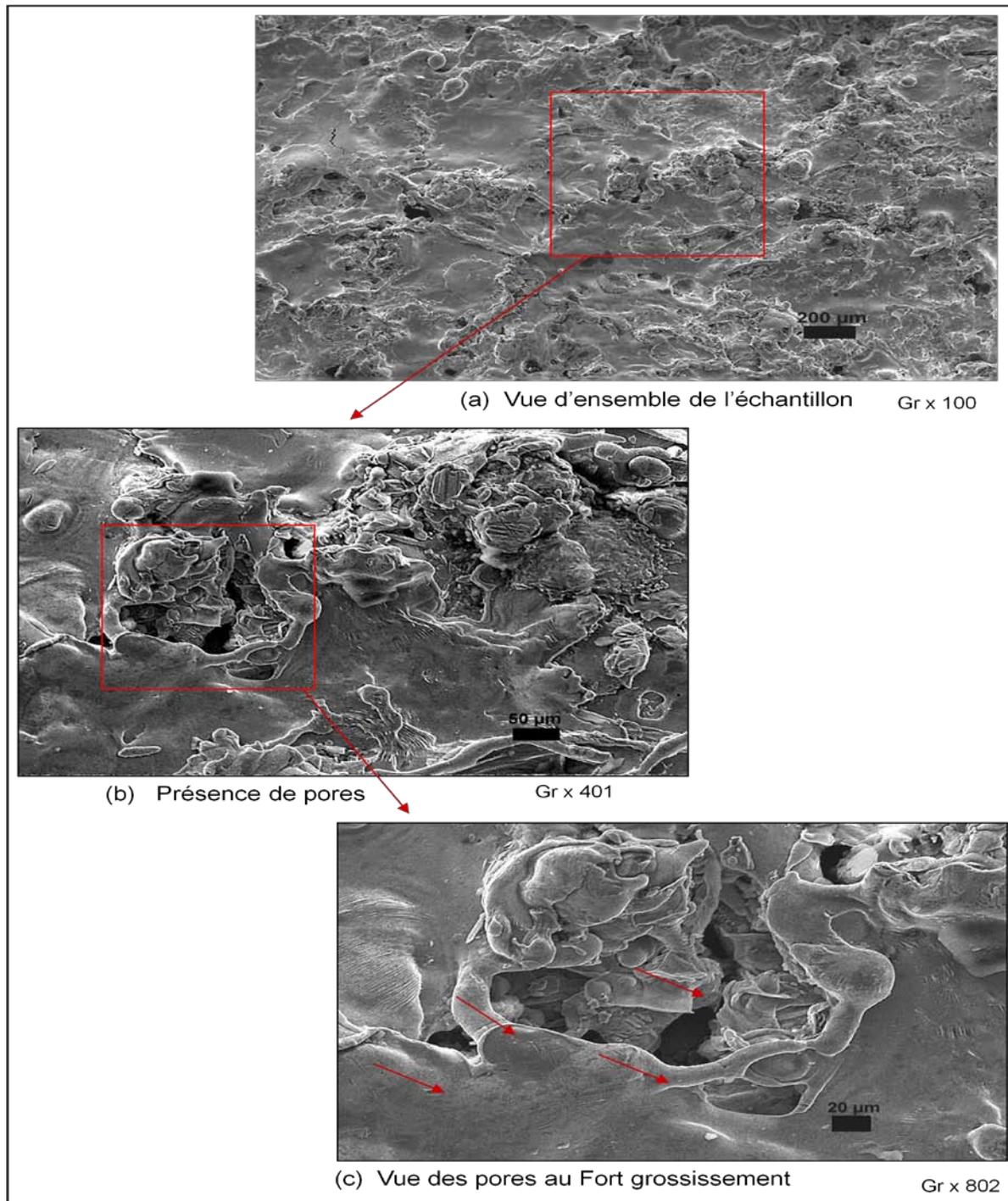


Figure V.8. Micrographie électronique des pores présents à la surface du dépôt de bronze, avant immersion, à différents grossissement (Gr x 100, Gr x 401, Gr x 802).

V.3.2. Dépôt de d'inox avant immersion

Échantillon avec un revêtement en inox est caractérisé par la présence de pores, présentant par endroit une structure lamellaire.

La figure V.9 représente la micrographie électronique de la surface du dépôt d'inox.

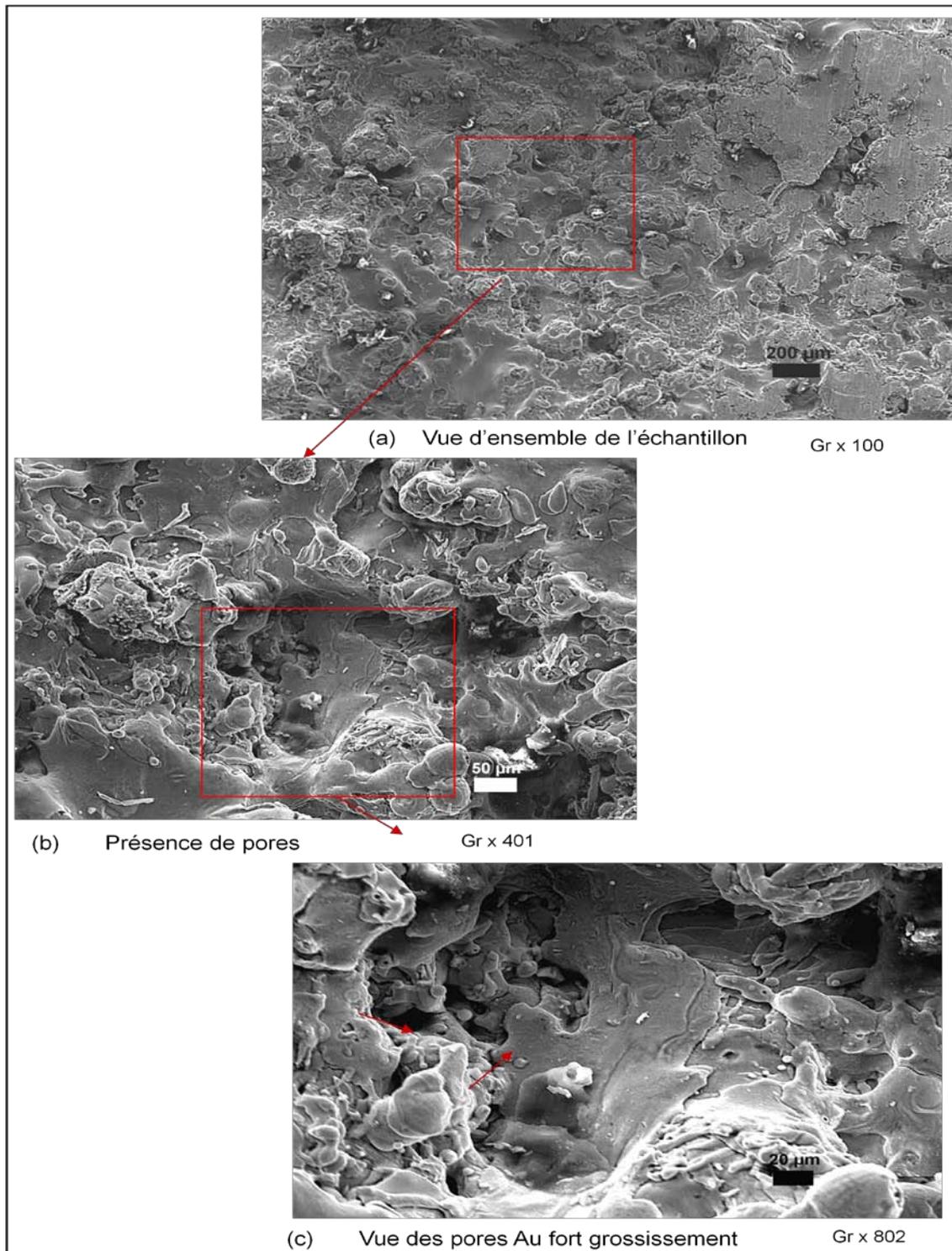


Figure V.9. Micrographie électronique des pores présents à la surface du dépôt d'inox, avant immersion, à différents grossissement (Gr x 100, Gr x 401, Gr x 802).

V.3.3. Primaire à base de PEA avant immersion

La figure V.10 représente deux zones : la couche du primaire à base de polymère conducteur PEA et la vue de l'acier sous la couche du primaire. Cette vue métallographique permet aussi de s'assurer, qu'avant immersion, il n'y a aucune couche d'oxyde entre l'acier et le primaire à base de polymère conducteur.

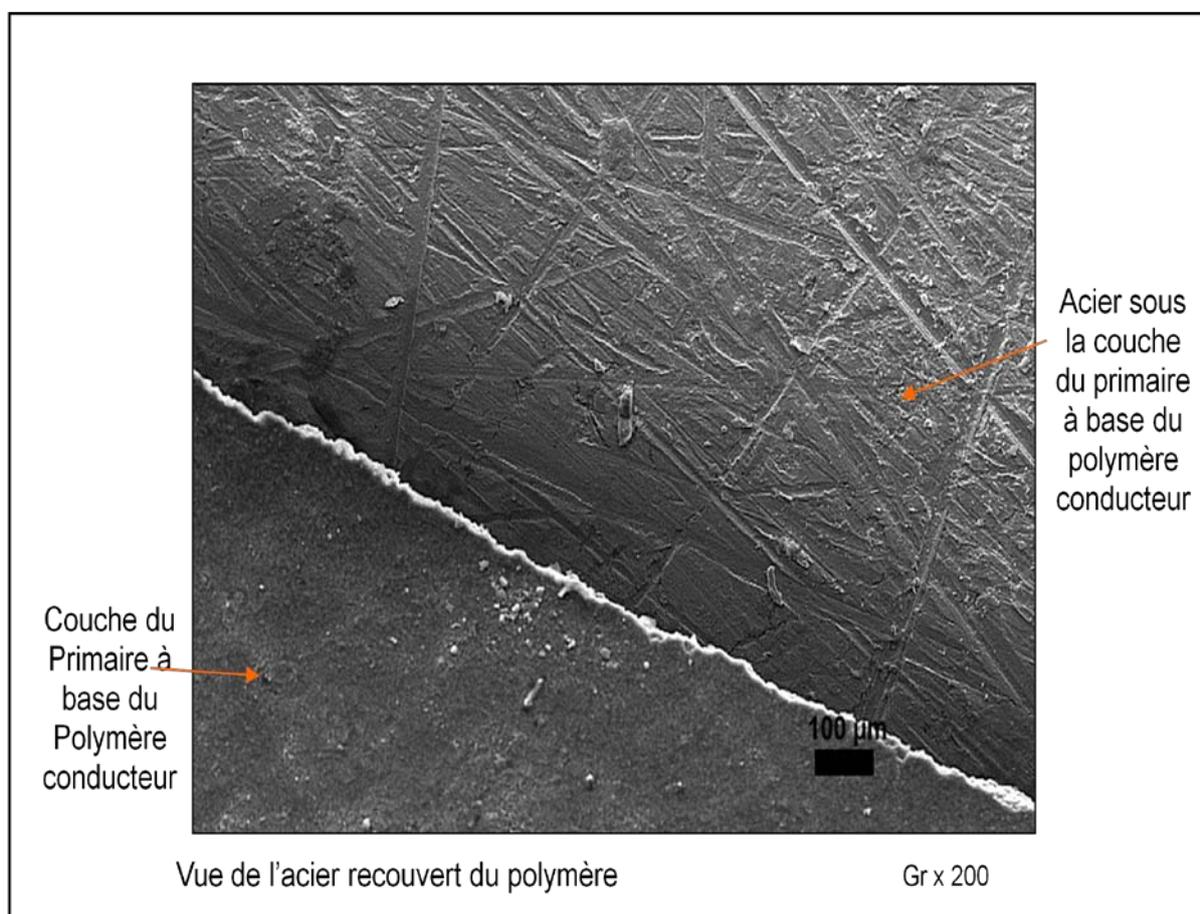


Figure V.10. Micrographie électronique de l'acier sous la couche du primaire à base de PEA avant immersion.

V. 4. Etude électrochimique

V.4.1. Mesure du potentiel à l'abandon

Le suivi temporel du potentiel à l'abandon a un double objectif : il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface de l'acier et celle des revêtements en contact avec le milieu corrosif considéré. Il sert aussi à déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédances.

Le tracé des courbes $E = f(t)$ est fait par la méthode potentiocinétique qui consiste à mesurer l'évolution du potentiel à l'abandon pris par l'échantillon dans le milieu d'étude et cela par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

La figure V.11 représente la superposition des courbes du potentiel à l'abandon des cinq échantillons à savoir : Le substrat (blanc), le dépôt de bronze phosphore 15E, le dépôt d'inox 55E, le primaire à base de PANI et le primaire à base de PEA.

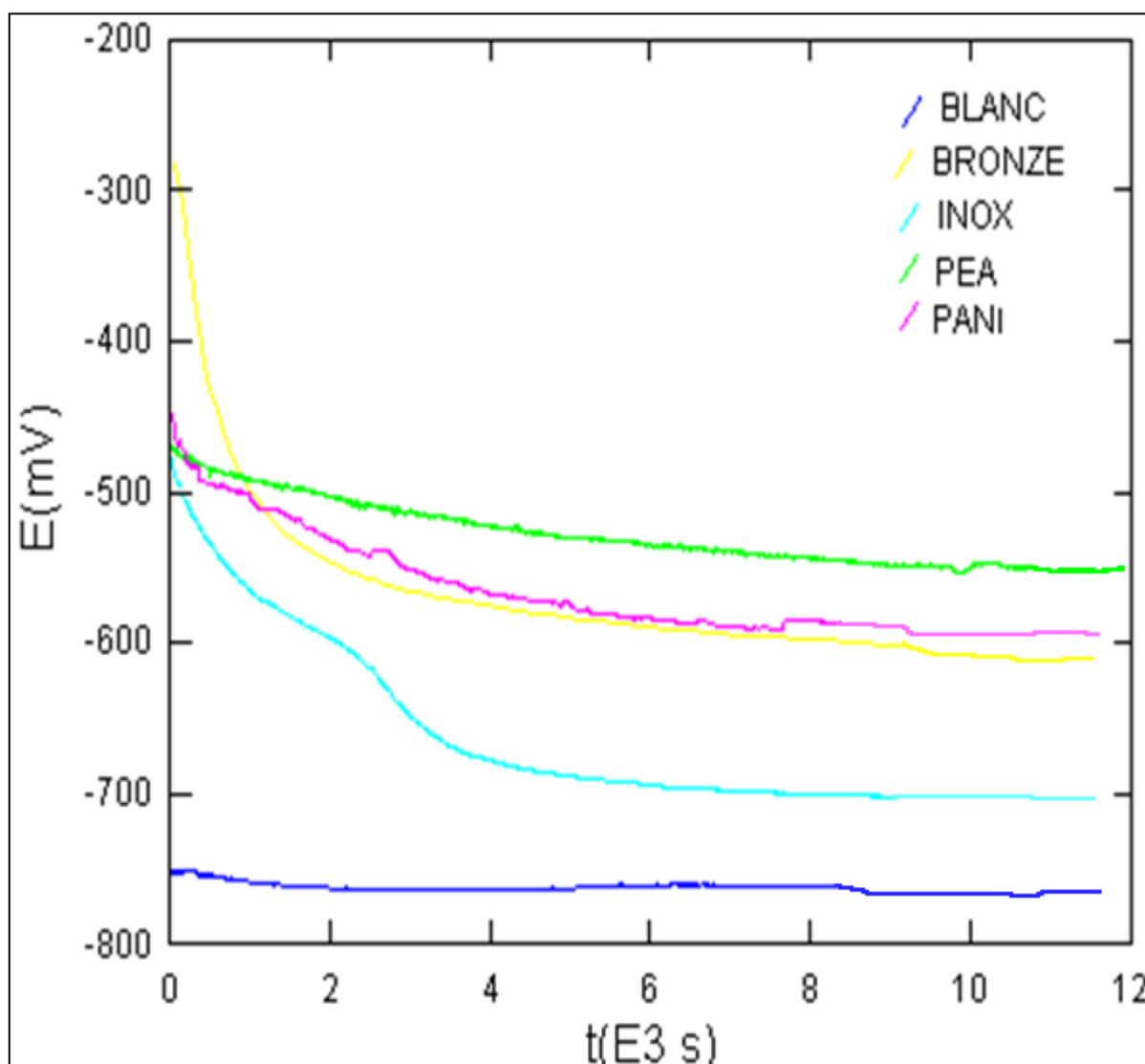


Figure V.11. Superposition des courbes $E = f(t)$ des cinq échantillons.

Les courbes potentiel / temps pour chaque échantillon étudié ont montré une chute du potentiel pendant la première heure d'immersion, suivi d'une stabilisation des valeurs du potentiel après environ 2h 30 d'immersion.

Le tableau V.3 donne le potentiel à l'abandon des cinq échantillons.

Le tableau V.3. Le potentiel à l'abandon des cinq échantillons dans l'eau d'injection de la couche géologique de Lias à T= 40 °C.

Echantillon	Substrat	Dépôt de bronze	Dépôt d'inox	Primaire à base de PANI	Primaire à base de PEA
Potentiel à l'abandon (mV/ECS)	- 763	- 603	- 703	- 588	- 551
Temps de stabilisation (Minutes)	50	133	125	140	175

D'après les courbes de la figure V.11, on remarque ce qui suit :

- ▀ Le potentiel à l'abandon du blanc (acier non revêtu : substrat) est inférieur à celui des aciers revêtus :

$$E_{i=0}(\text{PEA}) > E_{i=0}(\text{PANI}) > E_{i=0}(\text{Bronze}) > E_{i=0}(\text{Inox}) > E_{i=0}(\text{Substrat})$$
- ▀ Les potentiels à l'abandon des aciers revêtus par les primaires à base de polymère conducteurs sont plus élevés que ceux revêtus par des dépôts métalliques.
- ▀ L'acier revêtu par le dépôt de bronze possède un potentiel d'abandon élevé par rapport à celui du dépôt d'inox.
- ▀ L'acier revêtu par le primaire à base de PEA possède un potentiel d'abandon supérieur à celui du primaire à base de PANI.
- ▀ les aciers revêtus par les dépôts métalliques se stabilisent plus rapidement que ceux revêtus par les primaires à base de polymère conducteurs.

V.4.2. Courbes de polarisation potentiodynamiques

Le but de cette technique est de comparer, le comportement à la corrosion des différents revêtements par rapport au métal non revêtu, autrement dit, de déterminer si la protection est anodique ou cathodique d'une part, et d'analyser le pouvoir protecteur des dépôts, d'autre part.

La méthode d'extrapolation des droites de Tafel $E = f(\text{Log } I)$, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de ± 250 mV par rapport au potentiel à l'abandon. Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique avec une vitesse de balayage du potentiel de 0.16 mV.s^{-1} .

Les figures (V.12, V.13) représentent la superposition des courbes de polarisation potentiodynamique du substrat (blanc) et des revêtements métalliques et la superposition des courbes de polarisation potentiodynamique du substrat (blanc) et des revêtements à base des polymères conducteurs respectivement.

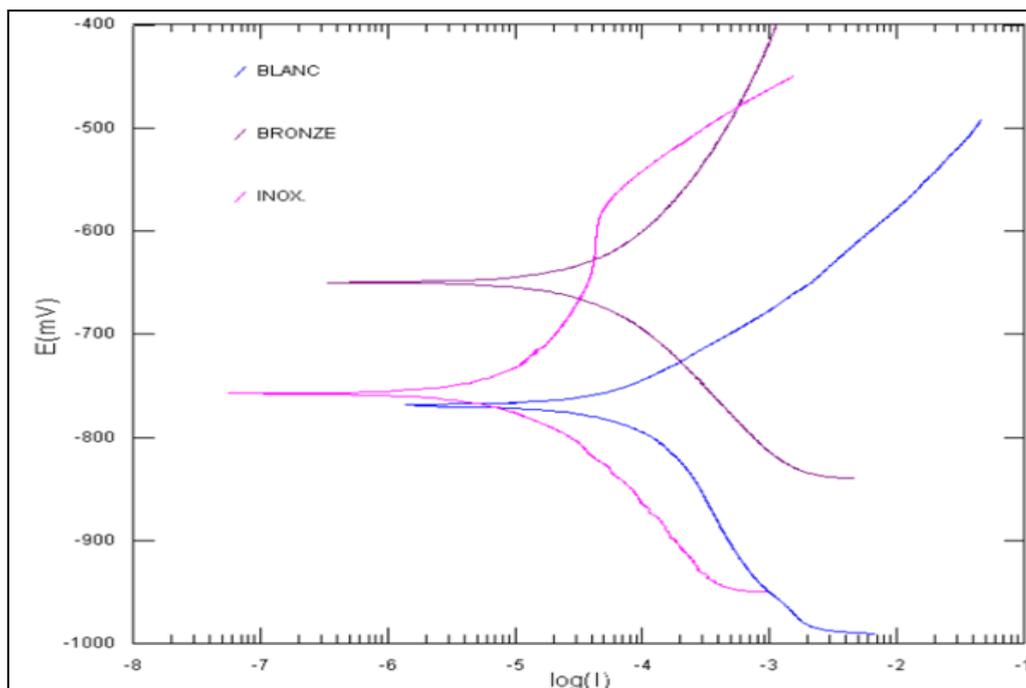


Figure V.12. Courbe de polarisation potentiodynamique du substrat (blanc) et des revêtements métalliques immergés dans l'eau d'injection à $T=40^{\circ}\text{C}$.

- On observe que le potentiel de corrosion de l'acier revêtu par le dépôt de bronze est plus élevé que celui revêtu par le dépôt d'inox.
- On remarque une légère diminution du courant de corrosion de l'acier revêtu par le dépôt d'inox par rapport à celui revêtu par le dépôt de bronze.

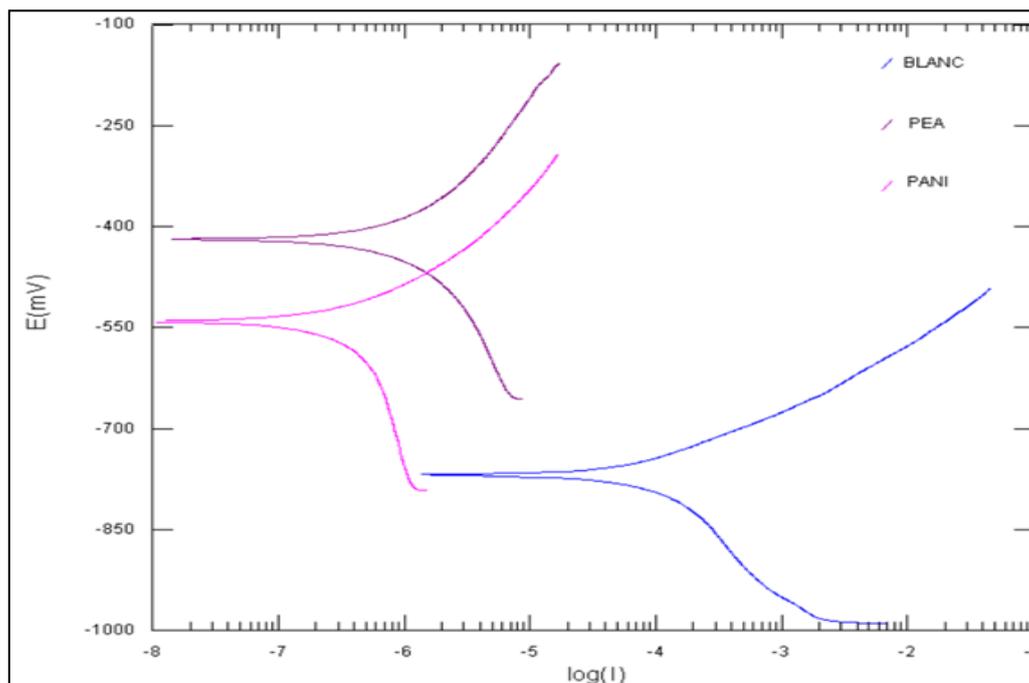


Figure V.13. Courbe de polarisation potentiodynamique du substrat (blanc) et des primaires à base de polymères conducteurs (PANI et PEA) immergés dans l'eau d'injection à $T=40^{\circ}\text{C}$.

- ▮ Les primaires à base des polymères conducteurs déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique d'environ 150 mV).
- ▮ On observe que le potentiel de corrosion de l'acier recouvert de primaire à base de PEA est plus élevé que celui recouvert de primaire à base de PANI.
- ▮ On remarque une légère diminution du courant de corrosion de l'acier revêtu du primaire à base de PANI par rapport à celui revêtu du primaire à base de PEA. Cependant, ces vitesses sont prises à titre indicatif, car la méthode de Tafel suppose un transfert de charge pur, ce qui n'est pas le cas dans l'étude des revêtements.

La figure V.14 regroupe les courbes potentiodynamiques des cinq échantillons à savoir : le substrat (blanc), les aciers revêtus par les primaires à base de polymères conducteurs (PEA et PANI) et les aciers revêtus par les dépôts métalliques (le bronze-phosphore et l'inox).

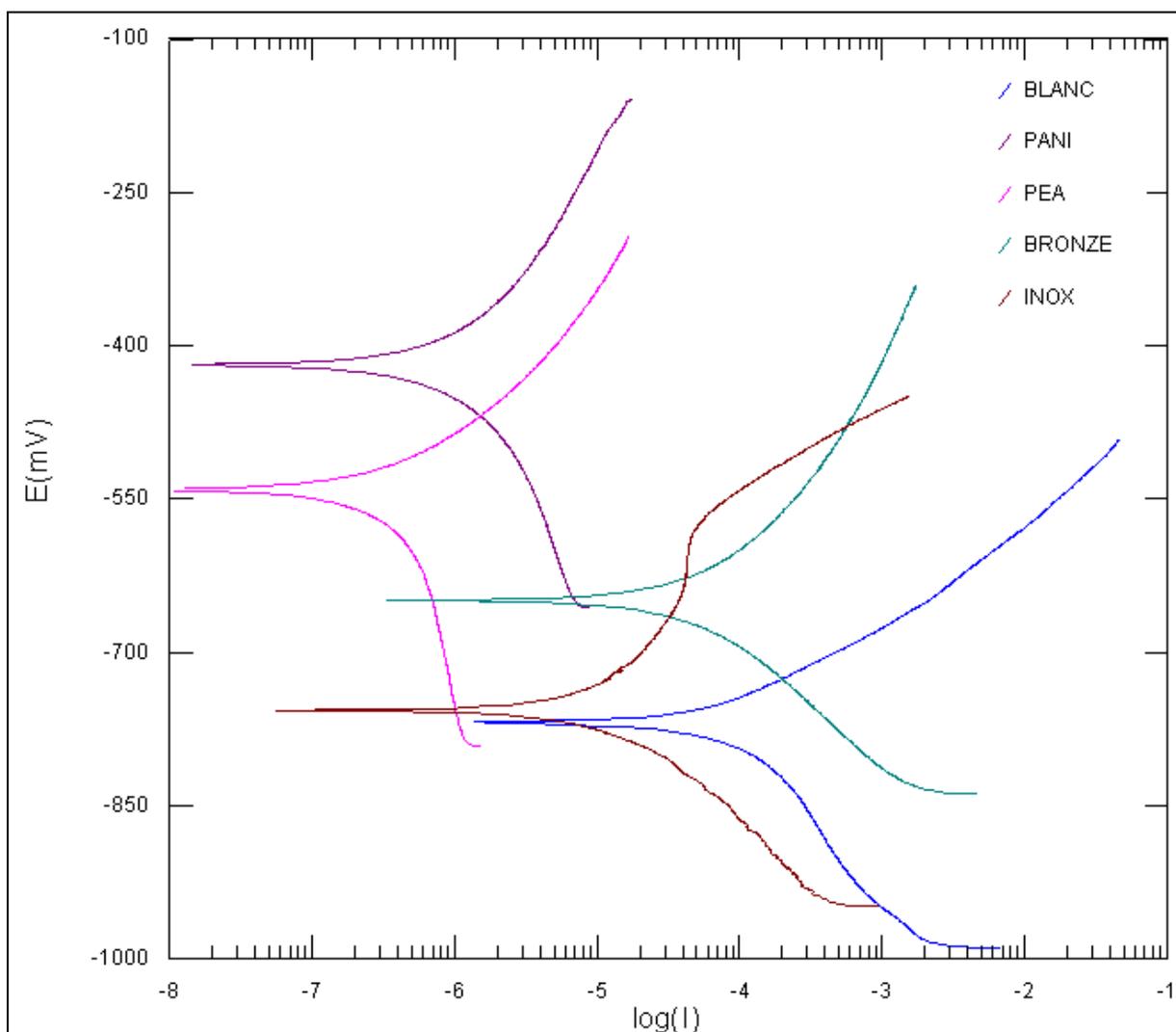


Figure V.14. Courbe de polarisation potentiodynamique du substrat (blanc), des revêtements métalliques (dépôt de bronze et dépôt d'inox) et des primaires à base de polymères conducteurs (PANI et PEA) immergés dans l'eau d'injection à $T=40^{\circ}\text{C}$.

Les valeurs des potentiels à l'abandon ainsi que leur déplacement par rapport au potentiel de corrosion de l'acier non revêtu (substrat) sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel) et sont reportées sur le tableau V.4.

Tableau V.4. Potentiel de corrosion de l'acier et des différents revêtements dans l'eau d'injection à T= 40 °C.

Echantillons	E_{corr} vs. ECS (mV)	Valeur moyenne absolue de déplacement de E_{corr} (revêtement)/ E_{corr} (blanc)	Type de déplacement
Substrat	-770	-	-
Dépôt de bronze	-650	120	Anodique (positif)
Dépôt d'inox	-757	13	Anodique (positif)
Primaire à base de Pea	-420	350	Anodique (positif)
Primaire à base de Pani	-543	227	Anodique (positif)

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes potentiodynamiques des cinq échantillons immergés dans l'eau d'injection de la couche géologique du Lias maintenue à une température de 40 °C sont résumés dans le tableau V.5.

Tableau V.5. Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes potentiodynamiques des cinq échantillons immergés dans l'eau d'injection à 40 °C.

Echantillons	v_{corr} (mm/an)	I_{corr} (μA)
Substrat	$32,77 \cdot 10^{-3}$	83,80
Dépôt de bronze	$16,38 \cdot 10^{-3}$	41,87
Dépôt d'inox	$30,82 \cdot 10^{-3}$	9,96
Primaire à base de PEA	$389,3 \cdot 10^{-6}$	$269 \cdot 10^{-3}$
Primaire à base de PANI	$105,2 \cdot 10^{-6}$	$663,6 \cdot 10^{-3}$

Les courbes de polarisation potentiodynamiques représentées sur la figure V.9 montrent :

- ▀ Un décalage vers la branche anodique entre les valeurs du potentiel à l'abandon et celles du potentiel de corrosion pour les courbes potentiodynamiques. Ce décalage résulte de la polarisation imposée.
- ▀ Une modification du potentiel de corrosion de l'acier au carbone vers des valeurs anodique pour tous les systèmes de protection testés.
- ▀ Une nette diminution des courants de corrosion des aciers couverts par les revêtements à base de polymères conducteurs par rapport à ceux couverts par les revêtements métalliques.
- ▀ Un grand déplacement anodique des potentiels de corrosion des aciers couverts par les revêtements à base de polymères conducteurs par rapport à ceux couverts par les revêtements métalliques.

Le dépôt de bronze et d'inox protègent l'acier en formant une barrière étanche sur le revêtement alors que les primaires à base de polyaniline et de poly(o-éthoxyaniline) protègent le métal par effet de passivation en déplaçant le potentiel mixte du fer vers des valeurs plus élevées (on dit que le métal s'anoblit). Cet anoblissement est dû à l'oxydation du fer et à la formation d'une couche d'oxydes ferriques, qui va protéger le métal contre la corrosion. Dans ce cas, la polyaniline agit comme une cathode en consommant les électrons libérés par le fer, se réduisant ainsi de la forme semi-oxydée, émeraldine (ES) en leucoéméraldine (LE), forme totalement réduite. En présence d'eau et d'oxygène, la polyaniline sous sa forme réduite (leucoéméraldine) s'oxyde pour reprendre son état semi-oxydé initial qui est l'émeraldine, et l'oxygène se réduit en ions OH^- [7,24] :



V.4.3. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique connaît actuellement une vulgarisation générale pour la caractérisation des propriétés des matériaux et de leurs interfaces. En effet, elle permet d'avoir accès à plusieurs informations sur les mécanismes des réactions électrochimiques (dissolution anodique, diffusion, passivation, corrosion, etc) et leur cinétique.

L'utilisation de cette technique nous donne d'une part des informations sur le comportement de l'interface métal/solution en fonction du temps d'immersion pour le métal nu ainsi que les performances de protection contre la corrosion des différents revêtements.

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.

A partir du traitement des graphes obtenus des tests des échantillons par le logiciel ZVIEW de SOLARTON, on a relevé les valeurs de la résistance de l'électrolyte R_e , de la résistance de polarisation (résistance du revêtement R_c , résistance de transfert de charge R_{ct} et résistance de diffusion) et de la capacité de la double couche (C_c du revêtement et C_{dc} du substrat) en fonction du temps d'immersion pour le métal nu et les différents revêtements.

Les spectres d'impédance sont donnés en représentation de Nyquist et non pas en représentation de Bode.

V.4.3.1. Le substrat

La figure V.15 représente le diagramme d'impédance du substrat obtenu après 3 heures d'immersion.

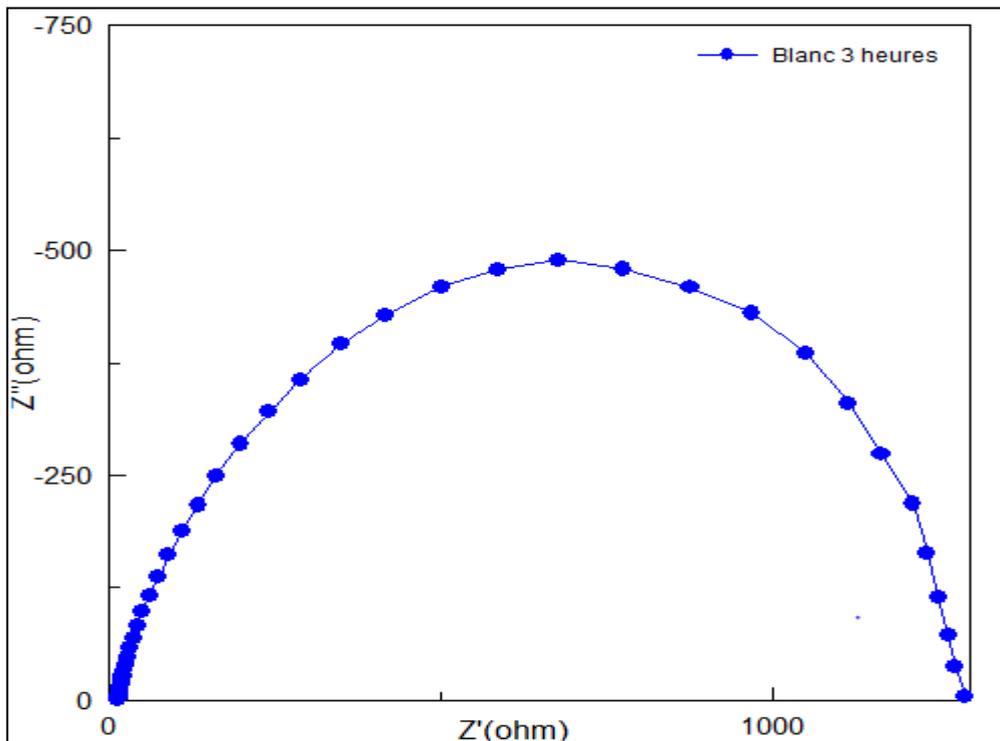


Figure V.15. Diagramme d'impédance, dans le plan complexe, du substrat (blanc) dans l'eau d'injection à 40 °C après 3 heures d'immersion.

Les paramètres électriques obtenus lors du traitement, par le logiciel ZVIEW, du diagramme d'impédance du substrat, représenté dans la figure V.15, sont résumés dans le tableau V.6.

Tableau V.6. Paramètres électriques de l'interface métal/solution, lors de l'immersion du métal nu dans l'eau d'injection de Lias à 40 °C.

Echantillon	Temps d'immersion	Re (Ω)	Rtc (Ω)	Cdc (Farads)
Substrat	3 heures	15,18	1064	0,151. 10 ⁻³

La figure V.15 représente le diagramme d'impédance du métal nu. Le graphe obtenu est un demi-cercle qui équivaut à un circuit électrique contrôlé par un processus de transfert de charge pur (représenté sur la figure V.16). La résistance de transfert de charge Rtc est définie comme étant l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence qui rend compte des phénomènes de corrosion à l'interface métal/électrolyte. La résistance de l'électrolyte Re est la limite de l'impédance à haute fréquence.

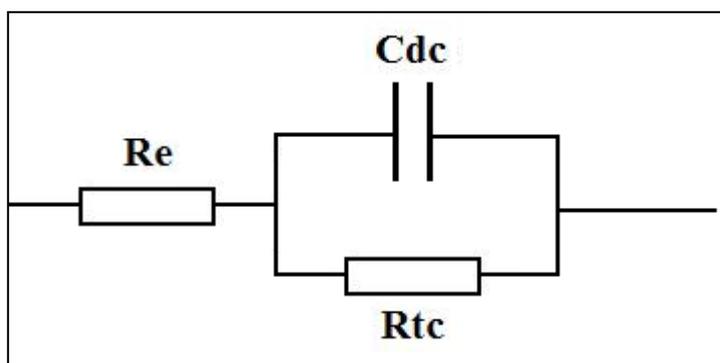


Figure V.16. Schéma d'un circuit électrique contrôlé par un processus de transfert de charge pur.

V.4.3.2. Dépôts métalliques

✦ Evaluation des résistances du dépôt de bronze-phosphore en fonction du temps d'immersion dans l'eau d'injection à 40 °C

La figure V.17 représente l'évolution des diagrammes d'impédance du dépôt de bronze en fonction du temps d'immersion.

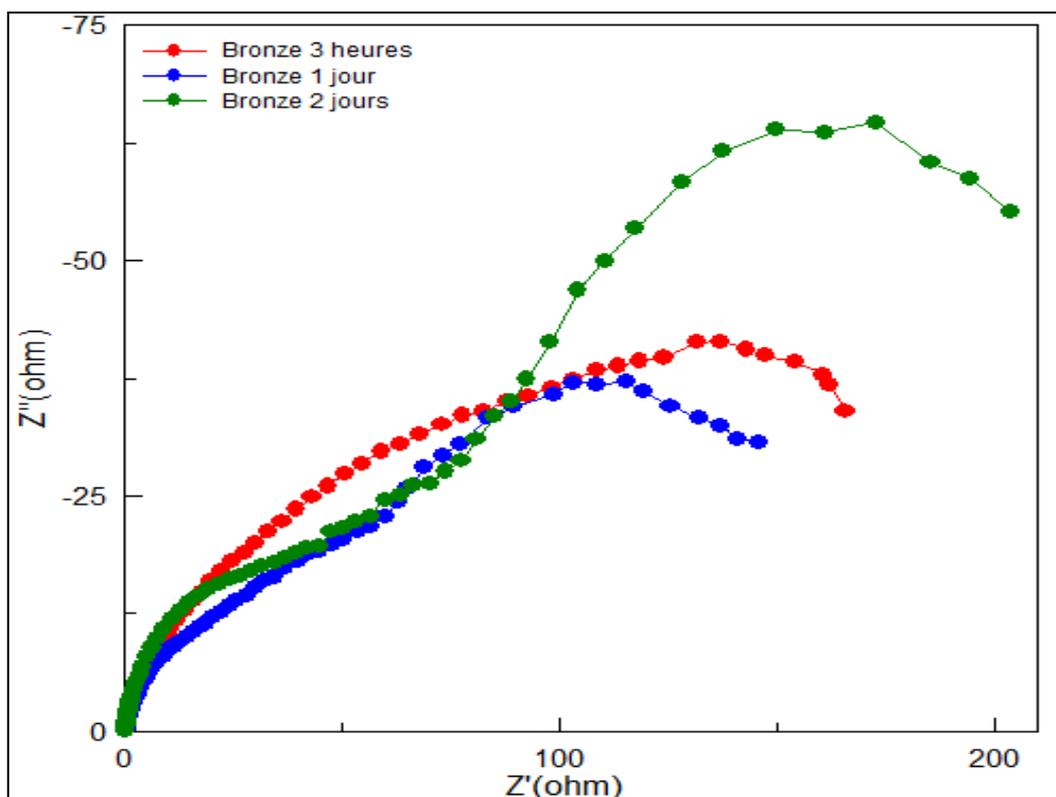


Figure V.17. Influence du temps d'immersion sur la résistance du dépôt de bronze dans l'eau d'injection à 40 °C.

Les paramètres électriques obtenus lors du traitement, par le logiciel ZVIEW, des courbes du diagramme d'impédance du dépôt de bronze-phosphore, représenté dans la figure V.17, sont résumés dans le tableau V.7.

Tableau V.7. Paramètres électriques de l'acier recouvert du dépôt en bronze- phosphore immergé dans l'eau d'injection de Lias à 40 °C.

Bronze-phosphore		3 heures	1 jour	2 jours
1 ^{er} demi-cercle	Rc(Ω)	302,4	263	98,29
	Cc (10 ⁻³ F)	5,85	9,83	15,29
2 ^{ème} demi-cercle	Rtc(Ω)	-	149	205,4
	Cdc (10 ⁻³ F)	-	94,88	76,28

- Dès les premières heures, le graphe affiche une courbe (demi-cercle) montrant l'existence d'une résistance dans le circuit équivalent du dépôt de bronze provenant de sa perméabilité aux ions de l'électrolyte.
- A partir du premier jour d'immersion, apparaît un deuxième demi-cercle résultant de la résistance de transfert de charge, montrant l'atteinte du substrat. Parallèlement, le premier demi-cercle a diminué, représentant la diminution de la résistance du revêtement.
- Au deuxième jour, la courbe montre la croissance du deuxième demi-cercle due à l'augmentation de la résistance de transfert de charge, qui résulte de la formation d'une couche d'oxyde.

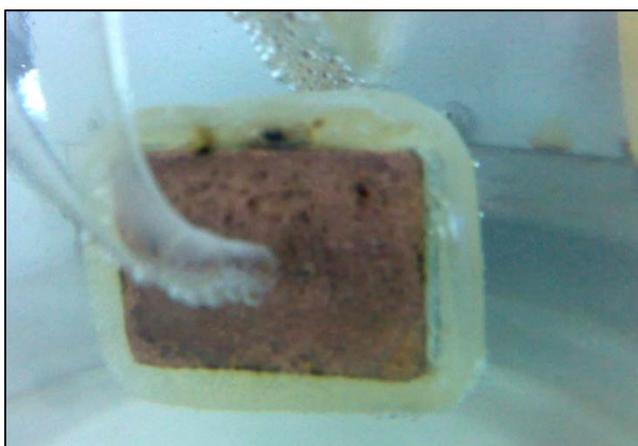


Figure V.18. Une photographie du dépôt bronze-phosphore prise au 2ème jour d'immersion dans l'eau d'injection.

Au bout du deuxième jour d'immersion, le dépôt bronze-phosphore s'est détérioré. La figure V.18 montre une corrosion sévère avec une piquuration intense. Ce mauvais comportement atteste déjà que le revêtement bronze-phosphore n'est pas très résistant dans le milieu considéré à savoir, l'eau de Lias.

Le bronze phosphore déposé sur de l'acier au carbone ne le protège pas contre la corrosion lorsque ce dernier est en contact avec une eau de lias. Ceci est en partie dû au taux de porosité élevé et à l'application directe du dépôt sur le substrat, sans avoir eu recours à une sous-couche d'accrochage appropriée.

La caractérisation microscopique du dépôt en bronze-phosphore effectuée dans la première partie de l'étude, a révélé la présence de défauts (pores, oxydes, présence de deux phases et décohésion..), permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat

En effet le comportement électrochimique du dépôt en bronze-phosphore a été fortement influencé par la porosité, la présence des deux phases, et également de la

décohésion. Une fois que l'électrolyte atteint le substrat par l'intermédiaire de ces défauts, une pile galvanique se forme dans l'interface dépôt /substrat accélérant la corrosion et l'épuisement du dépôt. Pour se rapprocher plus du système physique, nous avons proposer un modèle complexe pouvant comporter au moins deux constantes de temps, représenté par le circuit équivalent ayant un codage de type : $Re (Cc (Rc (Cdc Rtc)))$ (Voir figure V.19 (a) et (b)).

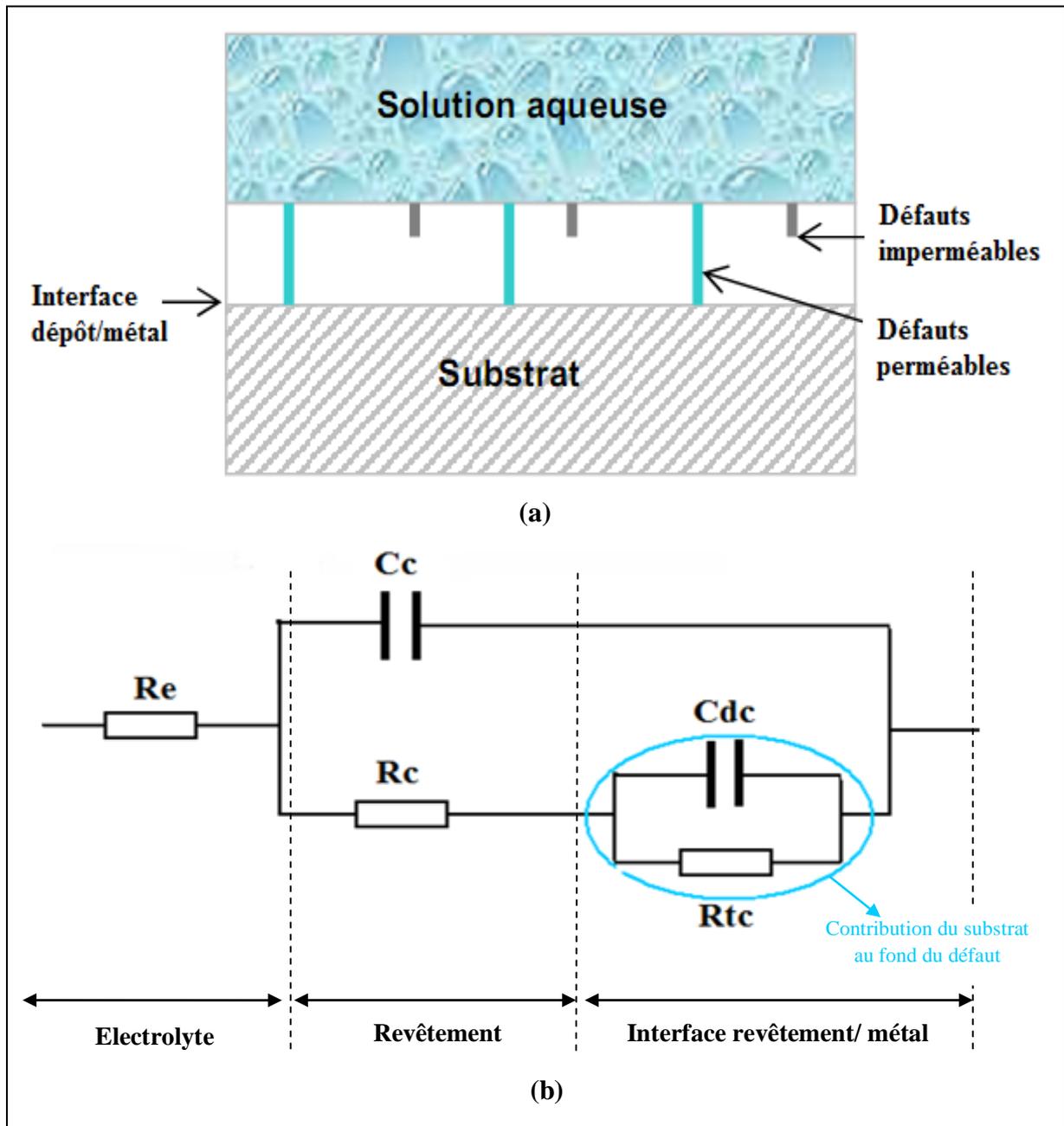


Figure V.19. (a) Représentation schématique du dépôt en bronze-phosphore après 1 jour d'immersion dans l'eau d'injection de la couche géologique de Lais à $T = 40^{\circ}C$; (b) Le circuit électrique équivalent correspondant.

❁ Evaluation des résistances du dépôt d'inox en fonction du temps d'immersion dans l'eau d'injection à 40 °C

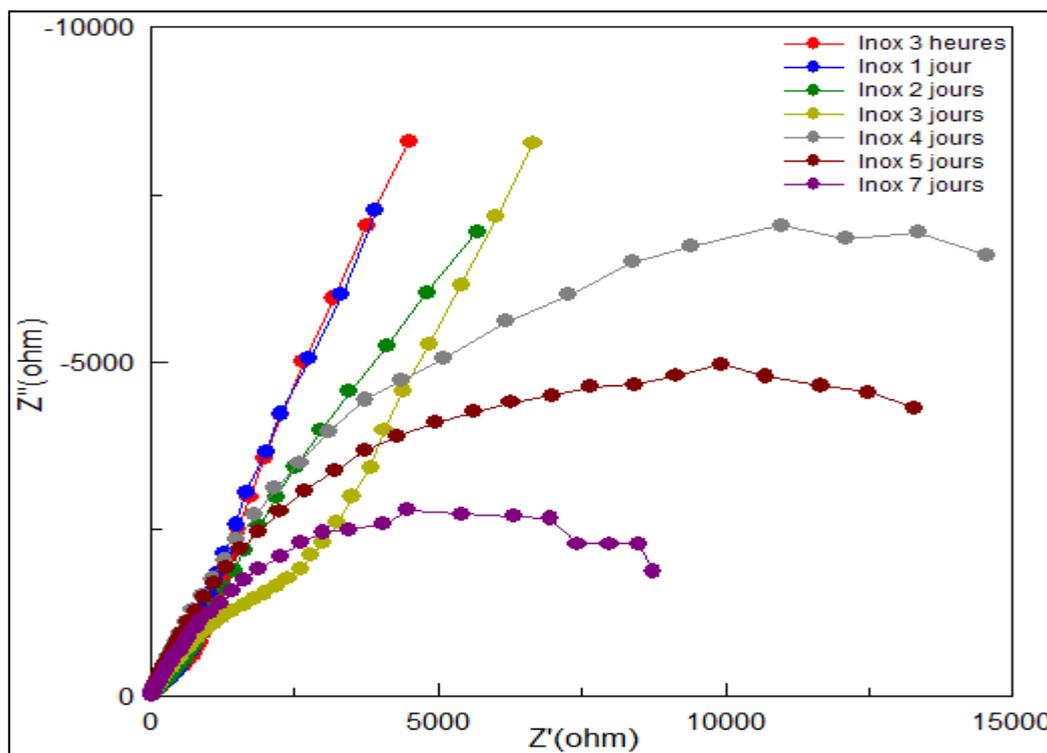


Figure V.20. Influence du temps d'immersion sur la résistance du dépôt d'inox dans l'eau d'injection à 40 °C.

Le tableau V.8 reprend les valeurs des résistances et des capacités de l'électrode d'inox, obtenues à partir du traitement, par le logiciel ZVIEW, des diagrammes d'impédances de la figure V.20.

Tableau V.8. Valeurs des résistances et des capacités enregistrées en fonction du temps d'immersion, pour l'électrode en inox.

Inox	3 heures	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	7 jours
Rc (Ω)	-	-	-	-	21745	16929	10666
Cc (10 ⁻³ Farads)	1,79	1,80	1,88	1,94	1,99	2,08	2,36

- ▮ Pendant les premières 48 heures d'immersion, le dépôt d'inox se comporte en capacité représentée par une droite sur le graphe, ce qui signifie que les réactions électrochimiques entre le dépôt et l'électrolyte n'ont pas encore eu lieu.
- ▮ A partir du 3^{ème} jour d'immersion, la figure montre une tendance à la formation d'un demi-cercle significatif de l'apparition d'une résistance du film de revêtement.
- ▮ Le temps d'immersion est un facteur prépondérant dans la dégradation du dépôt d'inox sur l'acier, c'est-à-dire, que plus le temps d'immersion est long, plus la dégradation est significative.

✱ **Comparaison entre le substrat et les dépôts métalliques (le bronze-phosphore et l'inox)**

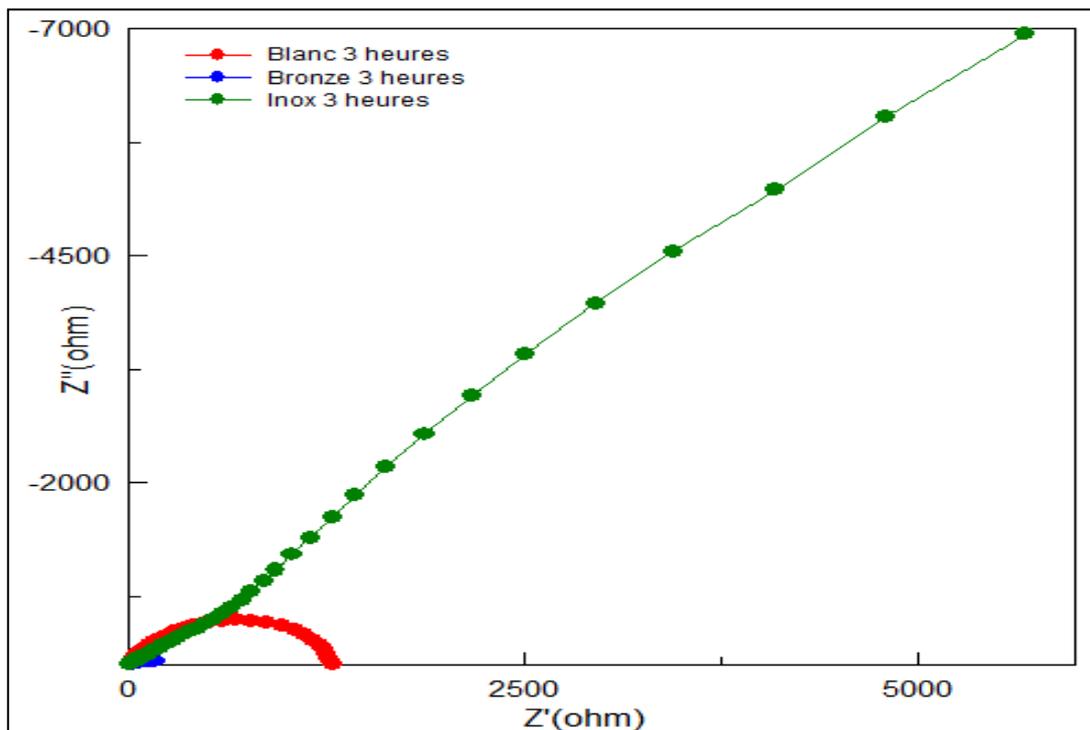


Figure V.21. Superposition des diagrammes d'impédance du substrat (blanc), du bronze et de l'inox après 03 heures d'immersion dans l'eau d'injection à 40 °C.

La résistance du revêtement en inox est largement supérieure à celle du bronze en raison de leurs microstructures et de leurs adhérences différentes. Le dépôt de bronze présente un taux de porosité élevé comparativement à celui du dépôt d'inox, d'une part, et n'adhère pas bien au substrat comme l'inox, d'autre part.

V.4.3.3. Primaires organiques

❁ Evaluation des résistances du primaire à base de PEA en fonction du temps d'immersion dans l'eau d'injection à 40°C

La figure V.22 représente l'évolution des diagrammes d'impédance, de l'acier recouvert du primaire à base de PEA, au cours du temps d'immersion.

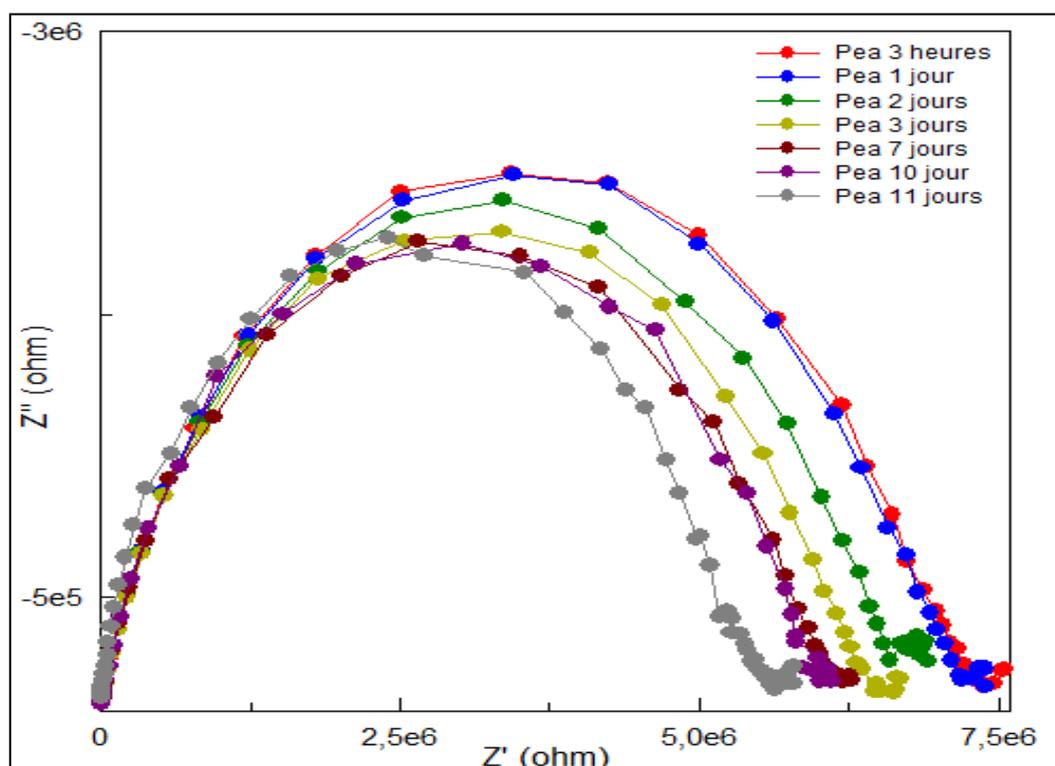


Figure V.22. Influence du temps d'immersion sur la résistance du primaire à base de PEA dans l'eau d'injection à 40 °C.

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

Les valeurs des résistances et des capacités obtenues à partir de la figure V.22 sont représentées sur le tableau V.9.

Tableau V.9. Valeurs des résistances et des capacités enregistrées en fonction de temps d'immersion, de l'acier recouvert du primaire à base de PEA.

PEA	3 heures	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	7 jours	8 jours	9 jours	10 jours	11 jours
Rc (10 ⁶ Ω)	7,21	7,16	6,77	6,72	6,59	6,40	6,12	5,95	5,79	5,49
Cc (10 ⁻⁹ F)	0,84	4,10	4,54	4,78	5,28	5,60	5,61	5,62	5,66	5,77

▮ L'allure des courbes (demi-cercles) ainsi que les valeurs des résistances du revêtement en fonction du temps d'immersion aux alentours des méga ohms (10⁶ Ohm), attestent qu'il n'y a pas de dégradation significative du film du revêtement.

✿ **Evaluation des résistances du primaire à base de Pani en fonction du temps d'immersion dans l'eau d'injection à 40°C**

La figure V.23 représente l'évolution des diagrammes d'impédance, de l'acier recouvert du primaire à base de PANI, au cours du temps d'immersion.

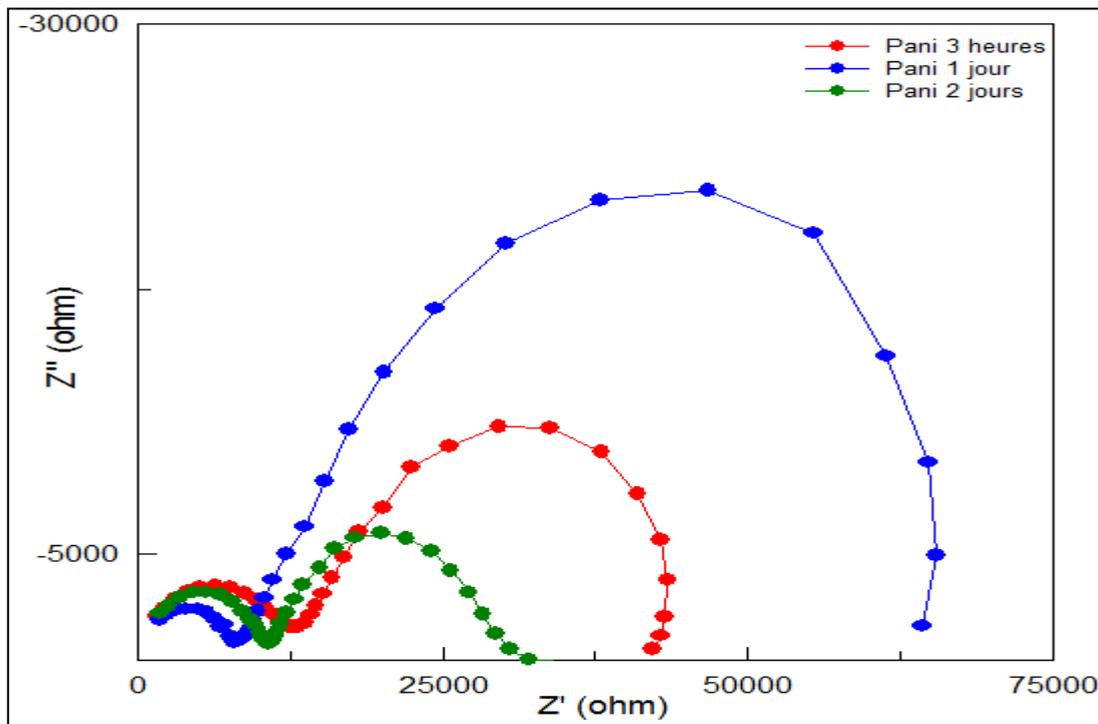


Figure V.23. Influence du temps d'immersion sur de la résistance du primaire à base de PANI dans l'eau d'injection à 40 °C.

Le tableau V.10 reprend les valeurs des divers paramètres obtenus par traitement, à l'aide du logiciel ZVIEW, des diagrammes d'impédance de l'acier recouvert de PANI.

Tableau V.10. Valeurs de divers paramètres obtenus par les diagrammes d'impédance de l'électrode en acier recouvert de PANI dans eau d'injection à $T = 40^{\circ}\text{C}$.

PANI		3 heures	1 jour	2 jours
1 ^{er} demi-cercle	Rc(Ω)	11230	15260	9098
	Cc (10^{-7} F)	9,4	4,6	2,8
2 ^{ème} demi-cercle	Rtc(Ω)	32663	65687	19772
	Cdc (10^{-5} F)	8,2	17	9,7

- Après 3 heures d'immersion, la figure V.23 montre l'existence de deux boucles, la première représente la résistance du revêtement et la deuxième la résistance de transfert de charge ce qui implique que les ions de l'électrolyte ont pénétré le revêtement et qu'ils ont atteint le substrat.
- Après le 1er jour d'immersion, nous remarquons que la résistance du revêtement a diminué et que la résistance de transfert de charge a augmenté et cela est dû à la formation d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_x$ qui est un composé soluble dans l'eau, et qui n'adhère pas à la surface. La résistance de transfert de charges diminue ensuite avec le temps d'immersion à cause de la dissolution du film passif. Parallèlement, la capacité de la double couche augmente avec la dissolution du film d'hydroxyde.
- Au deuxième jour d'immersion, la résistance du revêtement a augmenté et celle de transfert de charge a diminué par rapport au premier jour d'immersion et cela résulte de la destruction du film passivant formé par les hydroxydes ferreux, ces derniers étant solubles dans l'eau.
- Le processus décrit dans les 2 précédents paragraphes se répète pendant plusieurs jours pour que finalement des oxydes de fer insolubles dans l'eau et qui adhèrent à la surface du métal en formant une couche protectrice se forment après un temps d'immersion plus lent.

❁ Comparaison entre le primaire à base de PEA et le primaire à base de PANI

La superposition du diagramme d'impédance de l'acier recouvert de PEA et celui de l'acier recouvert de PANI, après 3 heures d'immersion, est représentée sur la figure V.24.

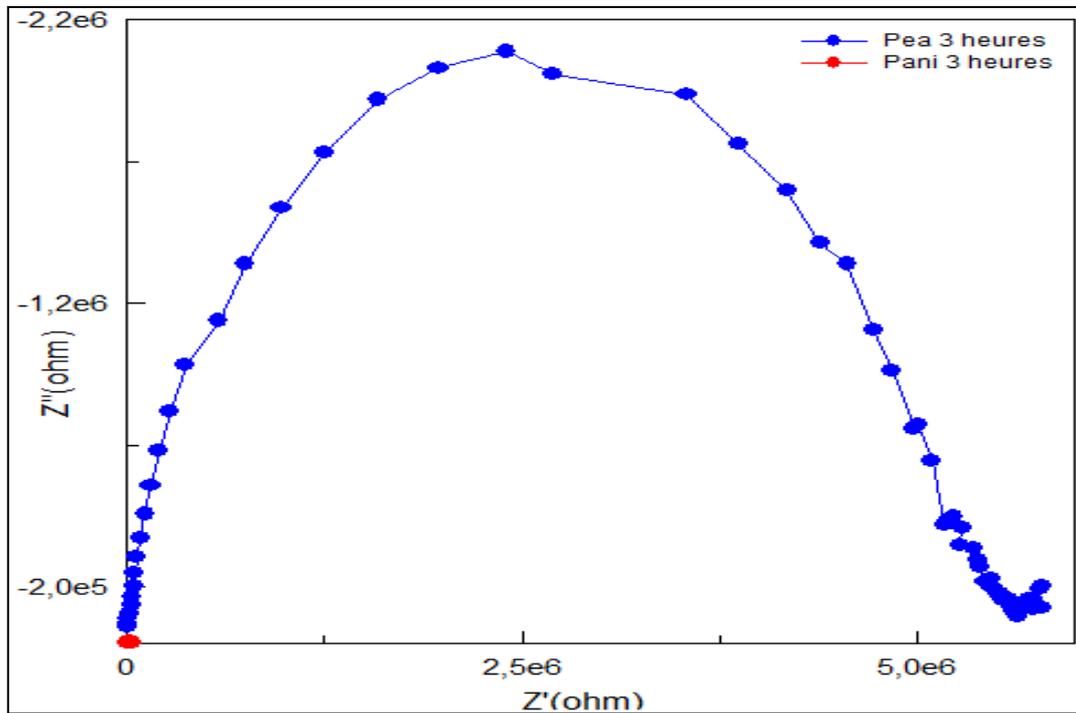


Figure V.24. Superposition des diagrammes d'impédance du PEA et du PANI après 03 heures d'immersion dans l'eau d'injection à 40 °C.

Le spectre du PEA est largement supérieur à celui au PANI. Ceci peut s'expliquer par une meilleure mouillabilité et une plus grande adhérence avec le substrat. En effet, il est connu que le PEA est plus soluble que le PANI dans les solvants utilisés pour la préparation des primaires car présentant une meilleure dispersion de celui-ci.

V.4.3.4. Comparaison entre les différents revêtements

Le tableau V.11 reprend les valeurs des résistances des quatre revêtements proposés après 3 heures d'immersion afin de faire une synthèse de ce travail.

A partir de ce tableau, nous allons comparer l'ordre de grandeur de la résistance des différents revêtements afin de déterminer le revêtement qui protège le mieux l'acier au carbone étudié immergé dans une d'injection de la couche géologique de Lias à une température maintenue à 40°C.

On ne peut prendre la valeur de la résistance de l'inox après 3 heures d'immersion car pendant les 3 premiers jours dans l'eau d'injection, il se comporte comme une pure capacité.

Le tableau V.11. Regroupe les valeurs des résistances des quatre revêtements dans l'eau d'injection de la couche géologique de Lias à $T = 40^{\circ}\text{C}$.

Revêtements	Bronze-phosphore	Inox (4jours)	PANI	PEA
Rc (Ω)	302,4	21745	32663	$7,1.10^6$

A partir du tableau, on constate que :

$$Rc (\text{PEA}) \gg Rc (\text{PANI}) > Rc (\text{Inox}) \gg Rc (\text{Bronze-phosphore})$$

On peut conclure à partir des résultats obtenus aux essais électrochimiques, particulièrement la spectrométrie d'impédance, que les revêtements organiques protègent mieux l'acier API 5L grade X65 par rapport aux revêtements métalliques.

V.5. Microscopie électronique à balayage après immersion

L'analyse au microscope électronique à balayage a été effectuée sur l'échantillon d'acier présentant un revêtement en bronze-phosphore après 2 jours d'immersion et sur celui présentant un revêtement en inox après 7 jours d'immersion dans le but d'observer l'effet de cette immersion sur les deux revêtements.

Une troisième observation a été réalisée sur l'acier recouvert d'un polymère.

V.5.1. Dépôt de bronze-phosphore après immersion

L'analyse au Microscopie Électronique à Balayage des revêtements métalliques a comme objectif d'observer des piqûres résultantes après immersion.

La figure V.25 représente une micrographie électronique des piqûres du dépôt en bronze-phosphore après 2 jours d'immersion.

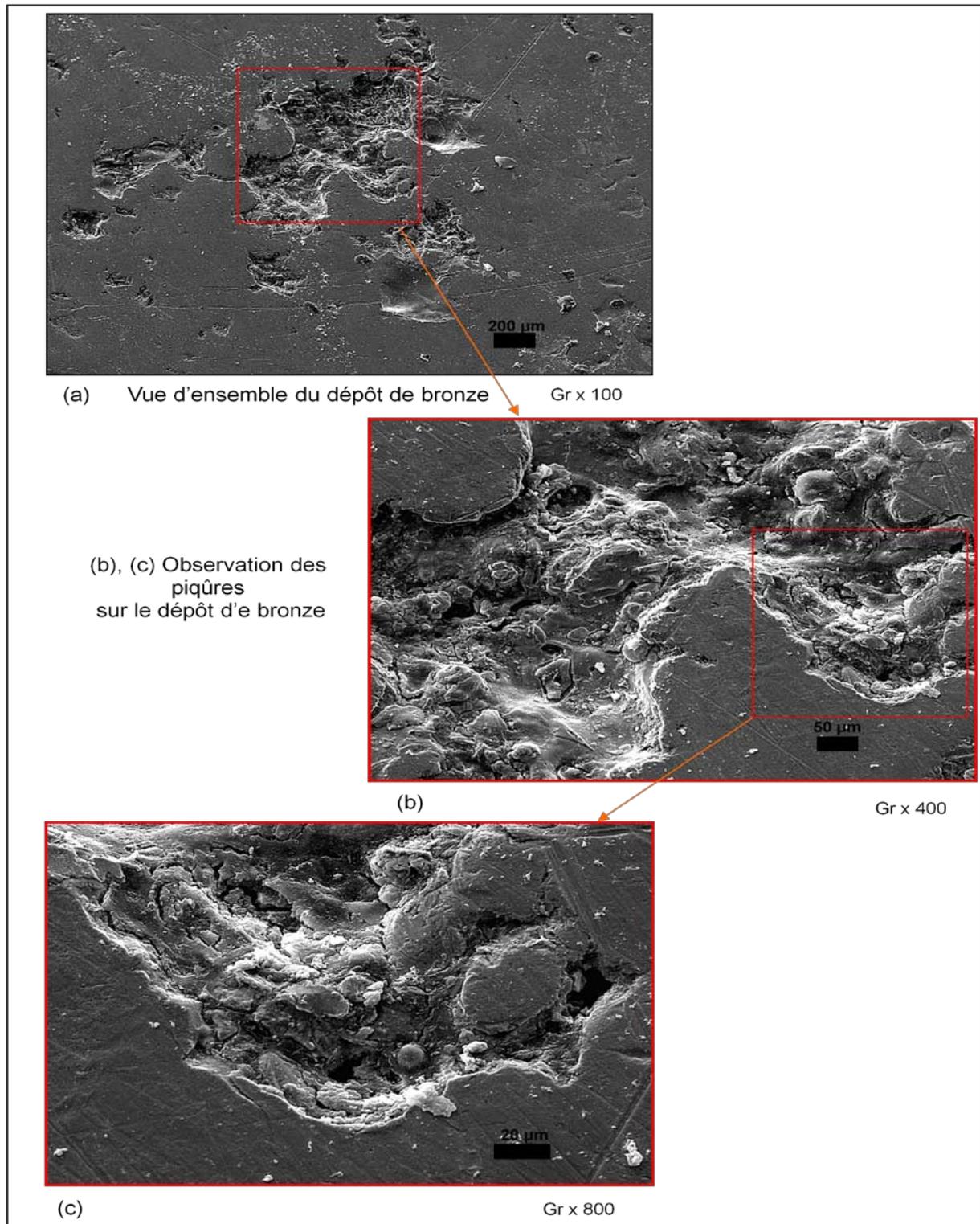


Figure V.25. Micrographie électronique des piqûres du dépôt de bronze-phosphore après 2 jours d'immersion à différents grossissements (Grx100, Grx400, Grx800).

Même si la corrosion est plus ou moins généralisée, celle-ci n'est pas sévère car elle n'est pas profonde. Les piqûres sont superficielles, elles n'ont pas atteint le substrat.

Nous remarquons un délaminage montrant par endroits des petites lamelles qui se sont détachées du revêtement.

V.5.2. Dépôt d'inox après immersion

Figure V.26 est une micrographie électronique des piqûres du dépôt d'inox après 7 jours d'immersion.

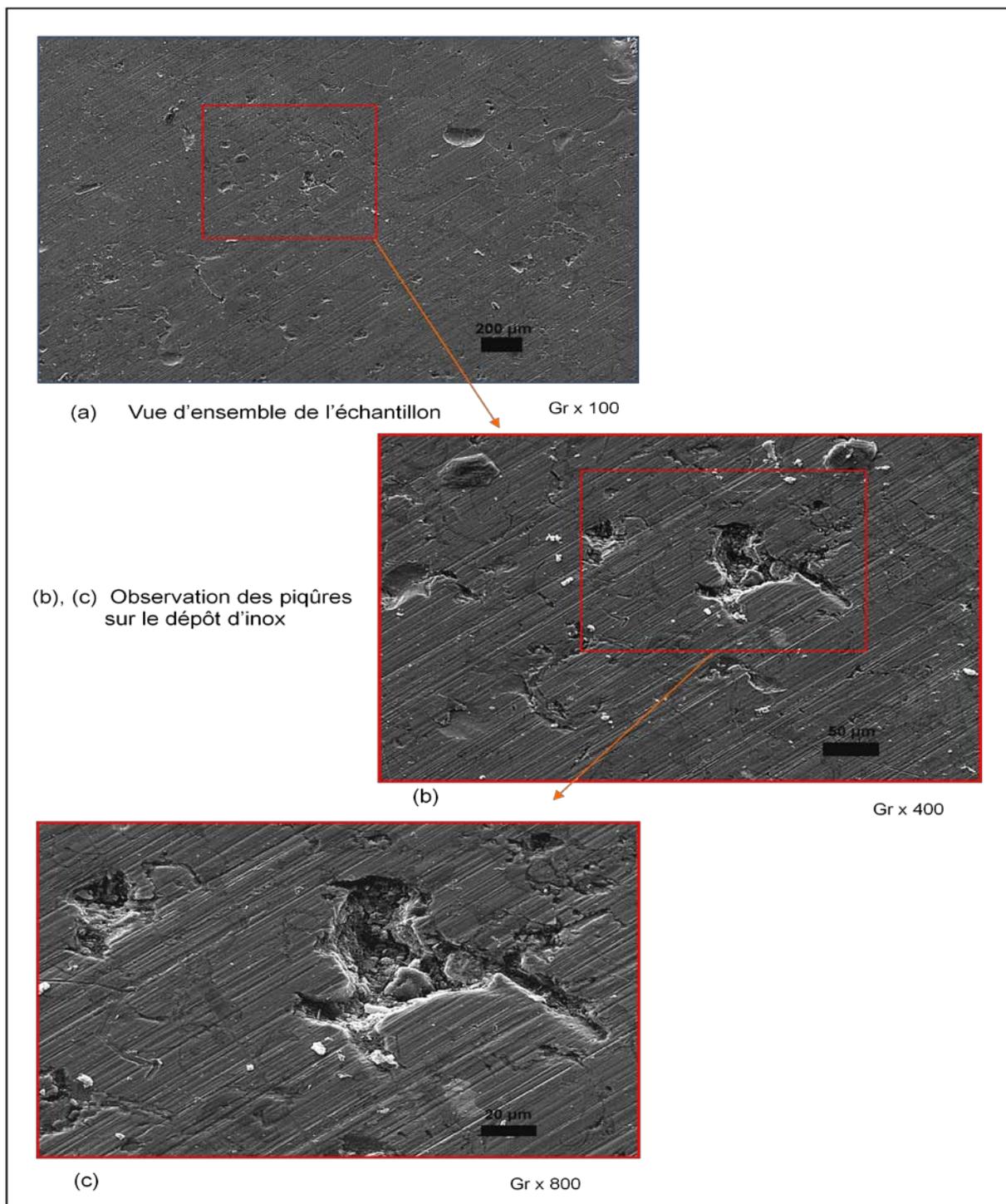


Figure V.26. Micrographie électronique des piqûres du dépôt d'inox après 7 jours immersion à différents grossissement (Grx100, Grx400, Grx800).

L'échantillon présentant un revêtement en inox présente moins de piqûres comparativement à l'échantillon contenant un revêtement en bronze, qui paraît plus corrodé.

V.5.3. Primaire à base de PEA après immersion

La figure V.27 représente des vues de l'acier sous la couche du primaire après 11 jours d'immersion. Cette vue métallographique nous a permis de voir une couche d'oxyde entre l'acier et le primaire à base de polymère conducteur.

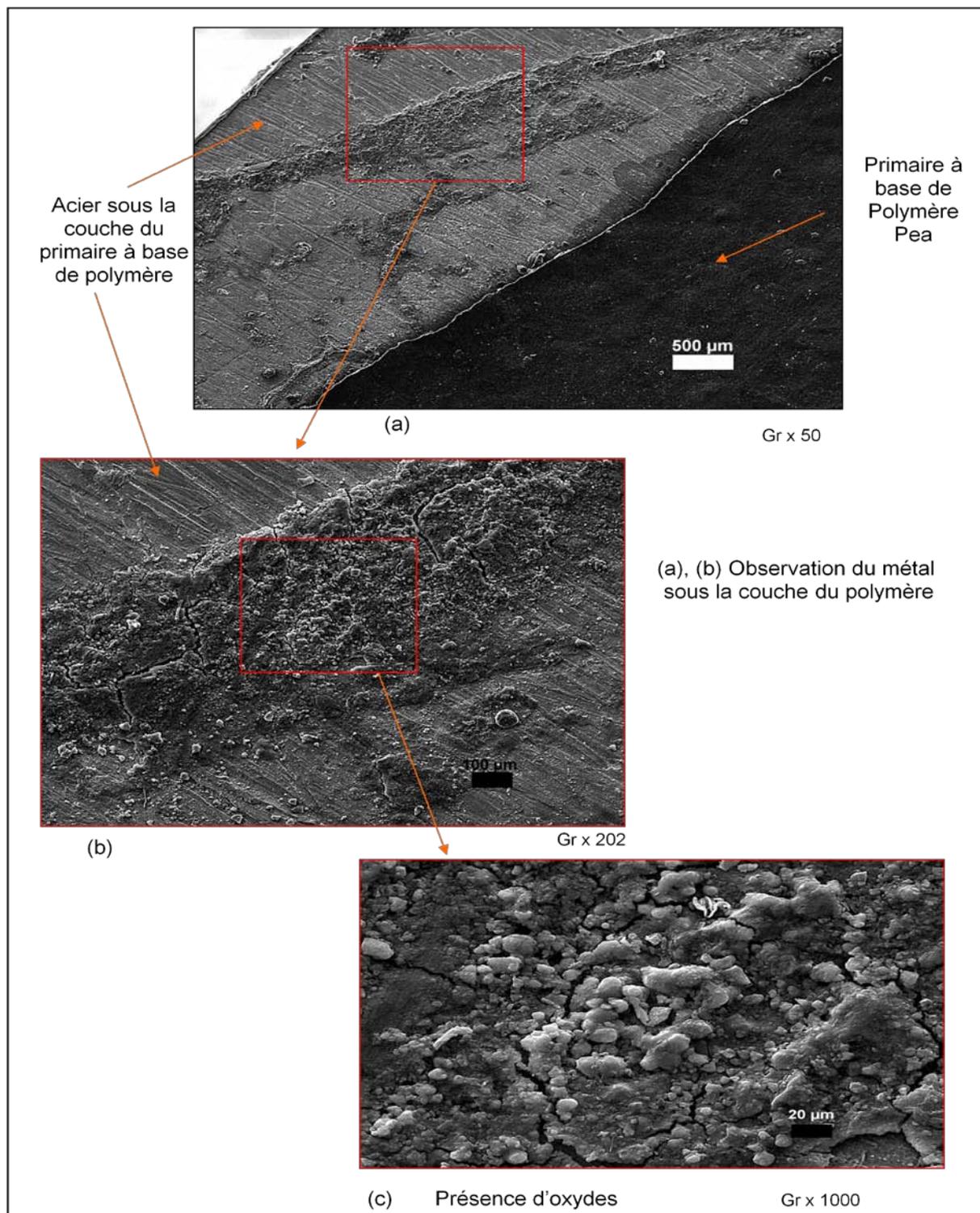


Figure V.27. Micrographie électronique de l'acier sous la couche du primaire à base de PEA après 11 jours d'immersion (Grx50, Grx202, Grx1000).

La figure V.28 est micrographie électronique des oxydes sous la couche du primaire à base de polymère.

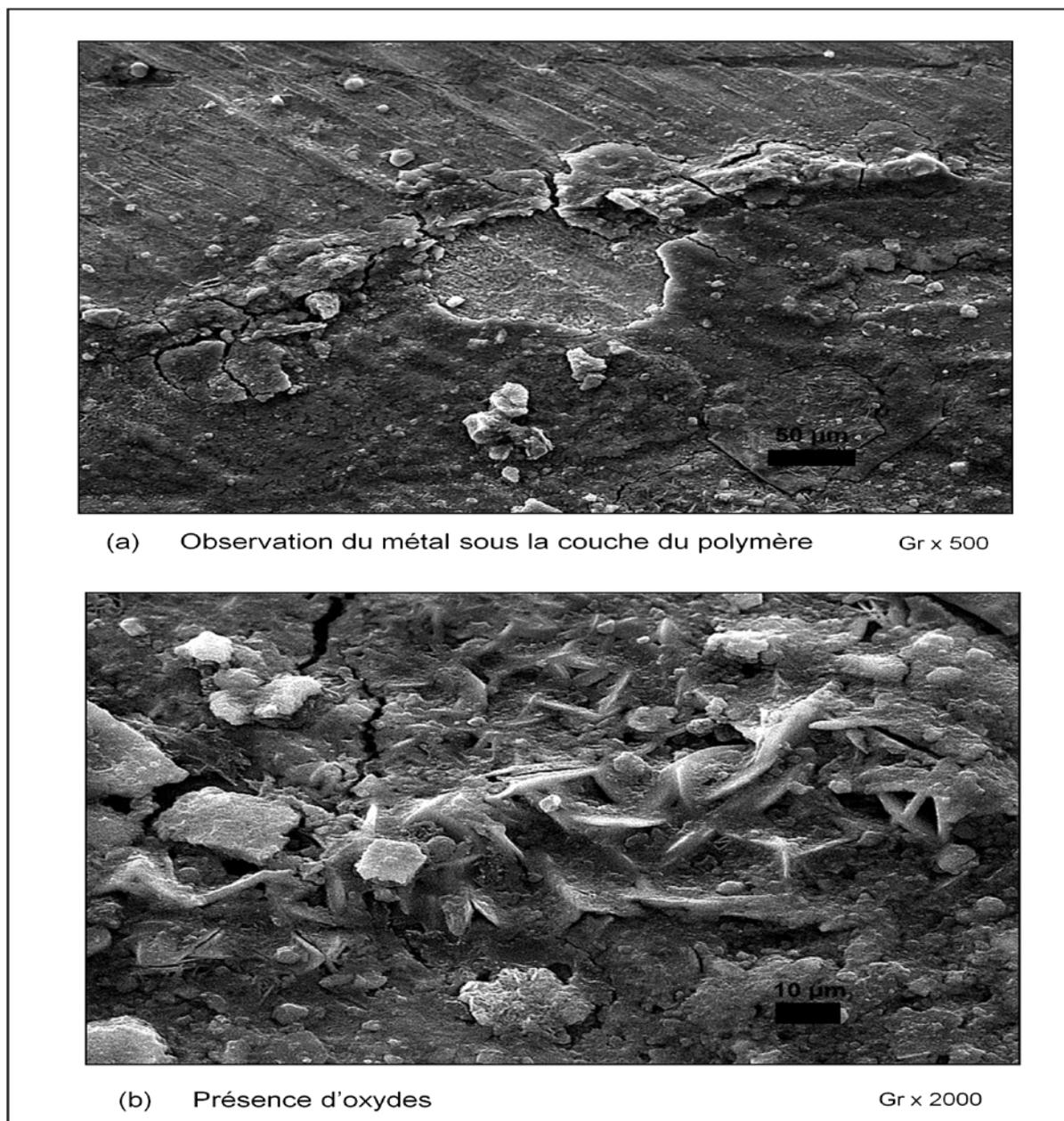


Figure V.28. Micrographie électronique des oxydes sous la couche du primaire à base de polymère PEA après 11 jours d'immersion (Grx500, Grx2000).

Après avoir retiré une couche de polymère, les observations au MEB montrent qu'il y a une formation d'oxyde de fer entre l'acier et le polymère PEA. Ce résultat rejoint toutes les études antérieures réalisées dans ce domaine [7,24].

De plus, les diagrammes d'impédance pour le PANI (page 67) montrent bien qu'il y a formation d'oxydes, ce qui n'a pas été observé pour le PEA. Pour ce polymère, le temps d'immersion doit être plus long car il est plus performant. Ceci veut dire que les ions ne pénètrent le film du PEA qu'après un temps d'immersion supérieur à celui du PANI.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les travaux que nous avons présentés ont concerné une étude métallographique et électrochimique de quatre types de revêtements proposés pour protéger l'acier API 5L X65 contre la corrosion dans une eau d'injection de la couche géologique de Lias. Deux des revêtements sont de type métallique et les deux autres sont de type organique (polymères).

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

1. on assiste à un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques pour tous les systèmes de protections proposées par rapport à celui de l'acier au carbone.
2. Un déplacement anodique plus marqué des potentiels de corrosion des aciers couverts par les revêtements à base de polymères conducteurs par rapport à ceux couverts par les revêtements métalliques.
3. Une nette diminution des courants de corrosion des aciers couverts par les revêtements à base de polymères conducteurs par rapport à ceux couverts par les revêtements métalliques.
4. Le dépôt d'inox est plus performant que celui du bronze-phosphore en raison de leurs microstructures et de leurs adhérences différentes.
5. Le primaire à base de poly(o-éthoxyaniline) est plus performant que celui à base de polyaniline cela est dû à la solubilité du PEA.
6. Le dépôt d'inox protège l'acier en formant une barrière étanche sur le revêtement.
7. Les primaires à base de polyaniline et de poly(o-éthoxyaniline) protègent quand à eux le métal par effet de passivation, en déplaçant le potentiel mixte du fer vers des valeurs plus élevées (le métal s'anoblit). Cette passivation a lieu via des processus d'oxydo-réduction réversibles, sans épuisement de la charge anti-corrosive polymérique (durée de vie prolongée).

Finalement, les meilleurs revêtements pour protéger les installations pétrolières de production d'eau et également des bacs de stockage du pétrole qui véhiculent une eau provenant de la couche géologique de Lias sont les polymères conducteurs poly(o-éthoxyaniline).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]. A.DJIAR, M.BOUDERBALA. “ *Etudes de l’influence de la rugosité de la surface d’un acier au carbone sur la performance d’un revêtement* ”, Mémoire de fin d’études, Université M’hamed Bouguerra – Boumerdes (2002).
- [2]. D.LANDOLT. “ *Corrosion et chimie de surface des métaux* ” (traité des matériaux) (pp. 1-10, 25, 38, 115-117). Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [3]. **Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz.** “ *Manuel des traitements des eaux injections* ” (pp. 103, 116-123). Editions TECHNIP (1973).
- [4]. F. KHOUKHI. “ *Etude de l’efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz)* ”, Mémoire de Magister, Université M’hamed Bouguerra – Boumerdes (2008).
- [5]. F.DABOSI, G.BERANGER, B.BAROUS. “ *Corrosion localisée* ” (p. 7). Editions de physique (1994).
- [6]. F.MIOMANDRE, S.SADKI, P.AUDERBERT, R.MEALLEAT-RENAULT. “ *Electrochimie : des concepts aux applications* ” (P.174). DUNOD (2005).
- [7]. M.ALLAOUA. “ *Développement de nouveaux primaires anti-Corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l’acier contre l’agressivité des milieux aqueux chlorurés* ”, SONATRACH / INSTITUT ALGERIEN DU PETROLE (école d’ingénieurs de Boumerdes), (2005).
- [8]. R.BOUALAM. “ *Application de la technique d’impédance à l’étude du comportement électrochimique d’un revêtement en acier inoxydable* ”. ENP (2009).
- [9].J.J.LAMOUREUX. “ *Précis de corrosion* ”.Groupe ABBDL (1980).
- [10].C.FUVELLE. “ *Introduction à la corrosion* ”. Edition CETIM, (1988).
- [11]. J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT. “ *Métallurgie générale* ”. (pp 409 – 412).2^{ème} édition Masson. Paris (1984).

- [12]. A.J.BRAD ET L.R.FAULKNER. *Electrochimie, "principe, méthodes et application"* (pp 239-241). Edition MASSON, Paris (1983).
- [13]. European Federation of Corrosion Publications Number 42. "*Corrosion in refineries*". Edition Wood head publishing in materials (2007).
- [14]. J.C.SCULLY. "*Corrosion et protection*". Edition MASSON (1995).
- [15]. H.PECHEUX. "*Précis de métallurgie*". (P.48), 6ème édition, NATHAN.
- [16]. http://www.ardi-rhonealpes.fr/c/document_library/get_file?uuid=6d4784f7-1e82-4328-9f51-90ecf045148f&groupId=10136
- [17]. Alain PRONER. "*Revêtements par projection thermique*". Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M1645 (Société AREGA), 2005.
- [18]. W.BOUMAALI. "*Modélisation numérique de la distribution de température dans un matériau lors d'un processus de projection thermique*". Mémoire de fin d'études, ENP (2008).
- [19]. S.BEAUVAIS. "*Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma*". Thèse d'état, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2003).
- [20]. http://www.castolin.be/wCastolin_ch/pdf/EAS4_Flyer_F_12dec07.pdf
- [21]. N.KERDALI. "*Influence des paramètres d'élaboration sur le comportement électrochimique d'un acier inoxydable projeté thermiquement*". Mémoire de Magistère. ENP (2008).
- [22]. S.VALETTE. "*Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique*". Thèse d'état, Université de Limoges (2004).
- [23]. <http://corrosion-doctors.org/PaintCoatings/Introduction.htm>
- [24]. T.K. Rout*, G. Jha, A.K. Singh, N. Bandyopadhyay, O.N. Mohanty, "Surface and Coatings Technology" 167 (2003) 16.

- [25]. M.BOUNOUGHAZ, E. SALHI. “*Contribution à l’argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l’électroraffinage*”. Université de Laval (1993).
- [26]. C.Gabrielli. “*Méthodes électrochimiques : mesures d’impédances*”. Techniques de l’Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PE 2 210.
- [27]. **Specification for line pipe API**, specification 5L for try-Second Edition (2000).