

4/03

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de fin d'études pour l'Obtention du Diplôme
D'Ingénieur d'Etat en Métallurgie

THEME

**CHOIX DE LA NUANCE D'ACIER
POUR LES TUBINGS
ET LES RESEAUX DE COLLECTES
DE GISEMENTS DE GAZ A FORTE TENEUR EN CO₂
Application : Région IN SALAH**

Promoteur : Mr E. **DJEGHLAL**
Co-promotrice : Mme M. **ABAD**
Proposé par : la Direction Régionale de **Hassi R'Mel de SONATRACH**

Etudié par : M^{lle} Meriem **BOUHADDOUDA**

Promotion 2003



REMERCIEMENTS

Je ne remerciais jamais assez mon père qui est à l'origine de ce projet.

Je remercie Mr DJEGHLAL de m'avoir encadrée et dirigée, et tous les membres du jury.

Je remercie également Mme ABAD pour son encadrement au CRD pendant le déroulement des essais de corrosion.

Merci à Mr HAMBLI pour ses explications plus que précieuses.

Je remercie Mr ABADLI pour son aide précieuse.

Un grand merci à Mr DABOUZ ,directeur d'exploitation de Hassi R'Mel, et Mr MESREF de m'avoir permis d'effectuer une visite indispensable des unités Hassi R'Mel et In Salah pour les besoins du projet.

Merci à Mr CHEGGA et Mr DARTANIAN , les directeurs de l'unité de In Salah pour leur hospitalité.

Je remercie Mr. DEGHIM, directeur de GTP/ Reghaia, Mr TEBIB , directeur du laboratoire, les ingénieurs du laboratoire et tous les ingénieurs du service soudage

Je remercie Mr SIACI, directeur du CRD/ Boumerdes, Mr LONGOU, Mme BOUMENDJEL et Mr ADJEB.

Un grand merci à Sihem LAMECHE pour ses conseils, son soutien et sa gentillesse.

Merci à tous ceux que j'ai oublié de citer.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE A : LES ACIERS INOXYDABLES	3
1- Historique	4
2- Structure des aciers inoxydables	5
2.1- Système Fe-Cr	6
2.2- Système Fe-Cr-C	7
2.3- Système Fe-Cr-Ni	8
2.4- Effets des autres éléments d'alliage	9
2.4.1- Eléments α -gènes	9
2.4.2- Eléments γ -gènes	9
2.5- Diagrammes de corrélation des différents éléments	10
2.5.1- Diagramme de Scheaffler	10
2.5.2- Diagramme de De Long	10
2.5.3- Diagramme WRC	11
3- Différentes classes d'aciers inoxydables	12
3.1- Aciers inoxydables martensitiques	12
3.2- Aciers inoxydables ferritiques	14
3.3- Aciers inoxydables austénitiques	15
3.4- Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)	17
3.5- Aciers inoxydables à durcissement structural	19
4- Corrosion des aciers inoxydables	21
4.1- Types de corrosion des aciers inoxydables	21
4.1.1- Corrosion intergranulaire	21
4.1.2- Corrosion cavemeuse	22
4.1.3- Corrosion par piqûres	23
4.1.4- Corrosion sous tension	24
4.1.5- Corrosion par érosion-cavitation	25
4.2- Notions d'électrochimie	26
4.2.1- Réaction électrochimique	26
4.2.2- Mécanismes des réactions électrochimiques	26
4.2.3- Courbes de polarisation	27
4.2.4- Techniques électrochimiques du potentiostat	28

CHAPITRE B : DONNEES HASSI R'MEL / IN SALAH	29
1- Introduction	30
2- Région de Hassi R'Mel	30
2.1- Gisement de Hassi R'Mel	30
2.2- Composition du gaz brut	30
2.3- Paramètres opératoires	31
2.4- Description du tubing et du réseau de collecte	31
3- Région de In Salah	34
3.1- Gisement de In Salah	34
3.2- Composition du gaz brut	34
3.3- Paramètres opératoires	34
3.4- Description du tubing et du réseau de collecte	35
4- Spécifications des aciers utilisés	36
4.1- Acier au carbone	36
4.2- Acier inoxydable à 13 % Cr	37
4.3- Acier inoxydable duplex à 22 % Cr	38
CHAPITRE C : PARTIE EXPERIMENTALE	39
1- Introduction	40
2- Caractérisation métallurgique	40
2.1- Détermination de la composition chimique	40
2.2- Analyse métallographique	41
2.3- Etude de soudabilité	42
2.3.1- Essai de traction	44
2.3.2- Essai de résilience	44
2.3.3- Essai de dureté	45
2.3.4- Essai de pliage	46
3- Etude électrochimique	47
3.1- Préparation des échantillons	48
3.2- Conduite des essais	48
3.2.1- Conditions opératoires	48
3.2.2- Réglage du potentiostat	49
3.3- Examen du film passif	50
3.2.1- Evaluation microscopique des piqûres	50
3.2.2- Analyse des produits de corrosion	50

1- Résultats de la caractérisation métallurgique	53
1.1- Composition chimique	53
1.2- Analyse métallographique	53
1.3- Etude de soudabilité	55
1.3.1- Essai de traction	56
1.3.2- Essai de résilience	57
1.3.3- Essai de dureté	58
1.3.4- Essai de pliage	59
2- Résultats de l'étude électrochimique	60
2.1- Courbes de polarisation	60
2.1.1 – Essais électrochimiques à 20° C	60
a) Résultats sur l'acier inoxydable supermartensitique	60
b) Résultats sur l'acier inoxydable duplex	62
2.1.2 – Essais électrochimiques à 60° C	63
a) Résultats sur l'acier inoxydable supermartensitique	63
b) Résultats sur l'acier inoxydable duplex	64
2.1.3 –Interprétation des résultats	65
2.2 - Examen du film passif	67
2.2.1- Evaluation microscopique des piqûres	67
2.2.2- Observation au microscope électronique à balayage	69
2.2.3- Résultat de la diffraction x	72
3- Aspect économique	72
CONCLUSION	74
ANNEXES	75
• Tête de puits de Hassi R'Mel	
• schéma de complétion d'un puits	
• Tête de puits de In Salah	
• Plan de situation du réseau de collecte In Salah	
• vue de l'unité de déshydratation de In Salah	
• Schéma de procédé de l'unité de déshydratation de In Salah	
BIBLIOGRAPHIE	82

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

SONATRACH dispose de deux gisements de gaz dont les réseaux de collectes sont totalement en acier inoxydable duplex à 22 % de Chrome (In Salah plus une unité similaire localisée à Sbaa dans la wilaya d'Adrar); l'usage de l'acier inoxydable martensitique conventionnel à 13 % de chrome est quant à lui systématique pour les complétions de puits de gaz pour éviter tout incident ou éruption dont les conséquences sont incalculables.

Suite aux divers problèmes rencontrés au niveau des tubings et des installations de surface (telles que la descente de puits et la manchette) en acier inoxydable martensitique, ce dernier a été amélioré par addition de nickel et de molybdène. Cet acier inoxydable est connu sous le nom de super martensitique à 13 % de chrome.

L'objet de cette étude est de comparer l'acier inoxydable duplex à l'acier inoxydable super martensitique du point de vue comportement électrochimique et soudabilité.

A ce titre, le choix des deux gisements pré-cités présentent les conditions optimales pour cette étude. Le gisement de Hassi R'Mel étant pris comme référence pour l'utilisation du super martensitique, et In Salah comme référence pour l'utilisation du duplex. Il s'agit donc de tenter d'analyser et de valider le choix du duplex pour ce dernier gisement (teneur en CO_2 supérieure 5 %)

L'étude comporte quatre chapitres, le premier est une recherche bibliographique, le second est un rapport de la visite de Hassi R'Mel et de In Salah, le troisième décrit la partie expérimentale et enfin le dernier chapitre est consacré à l'analyse des résultats obtenus, suivi d'une conclusion.

CHAPITRE A

LES ACIERS INOXYDABLES

1- Historique	4
2- Structure des aciers inoxydables	5
3- Différentes classes des aciers inoxydables	12
4- Corrosion des aciers inoxydables	21

1- Historique

L'histoire des aciers inoxydables est liée à celle du chrome, métal découvert en 1797 par le chimiste Français Nicolas-Louis Vauquelin et isolé en 1854 par Bunsen [1].

En 1820 J. Stodart et M. Faraday publièrent un rapport sur la résistance à la corrosion des différents alliages à base de fer qu'ils avaient préparés ; ce fut sans doute le premier rapport où les alliages Fe-Cr furent mentionnés. Cependant, la teneur maximum de chrome contenu dans ces alliages était en dessous de la valeur requise pour une passivation [1].

En 1821, Berthier, sur la base d'une publication de J. Stodart et M. Faraday, constata que si l'on procédait à la réduction d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome, on obtenait un métal dont la résistance aux acides est proportionnelle à la teneur en chrome [1].

L'évolution de cette première découverte vers celle des aciers inoxydables fut ralentie par les circonstances suivantes :

- les alliages préparés étaient en général très riches en carbone (quasi-impossibilité d'abaisser la teneur en carbone de l'alliage) ;
- les teneurs en chrome étaient le plus souvent, soit trop basses (résistance à la corrosion insuffisante), soit trop élevée (manque de déformabilité) ;
- le critère d'évaluation était en général la résistance à l'acide sulfurique ou aux solutions aqueuses, et on sait aujourd'hui que les caractères de résistance à la corrosion des aciers en fonction de leur composition peuvent considérablement varier d'un milieu à un autre.

Entre 1904 et 1909, les métallurgistes français Guillet et Portevin ainsi que l'allemand Giesen publièrent les résultats de leurs recherches sur des aciers au chrome, dont les compositions sont très voisines de celles utilisées aujourd'hui. Ils étudièrent l'effet des traitements thermiques sur la structure et les propriétés mécaniques. Le mécanisme de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables commença à être étudié, et c'est le mérite du métallurgiste allemand Monnartz d'avoir mis en relief le rôle de la passivité et celui la teneur en carbone sur cette résistance [2].

Si la période comprise entre 1904 et 1920 a été riche en travaux de laboratoire, il a fallu attendre presque un demi-siècle pour atteindre un stade véritablement industriel. Les premières études sur les aciers inoxydables sont résumées dans le tableau 1.

Période	Chercheurs	Description de l'étude
1904	- Léon Guillet - Albert Portevin	Structure et propriétés des alliages Fe-Cr couvrant : <ul style="list-style-type: none"> • les nuances martensitiques à 13 % Cr • les nuances ferritiques à 17 % Cr
1909	- Léon Guillet - W. Giesen	Structure métallurgique et propriétés mécaniques des aciers inoxydables austénitiques (aciers au Cr-Ni)

Période	Chercheurs	Description de l'étude
1908 - 1911	Philipp Monnartz	<ul style="list-style-type: none"> • Première description de la passivité des aciers inoxydables • Nécessité de maintenir un bas taux de carbone • Effets des éléments d'addition (Ti, V, Mo et W) en faible teneur
1913	Harry Brearley	Passage au stade industriel pour les aciers inoxydables martensitiques
1912 - 1914	- Benno Strauss - Edouard Maurer	Passage au stade industriel pour les aciers inoxydables austénitiques
	- Frederic Becket - Christian Dantsizen	Passage au stade industriel pour les aciers inoxydables ferritiques
	Pierre Chevenard	Propriétés aux températures élevées des nuances à durcissement structural
Début 1930	J. Hochmann	Découverte des nuances biphasées austéno-ferritiques (duplex)

Tableau 1 : Premières études sur les aciers inoxydables

2- Structure des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer qui doivent contenir au moins 10.5 % de chrome (selon la norme européenne EN 10088-1) et d'autres éléments d'addition tels que le nickel (ou son substitut le manganèse) et dans une moindre mesure le molybdène.

L'essentiel des propriétés des aciers inoxydables est lié à la connaissance des diagrammes de phases et des courbes de Transformations en Refroidissement Continu (diagrammes TRC) des alliages ternaires Fe-C-Cr ou quaternaires Fe-C-Cr-Ni qui mettent en évidence l'influence des éléments d'alliages.

Pour comprendre les effets des éléments d'alliage, il est utile de rappeler les transformations allotropiques du fer pur :

- $T < 910^{\circ}\text{C}$: **Fer α** (ferrite) structure cubique centrée
- $910^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$: **Fer γ** (austenite) structure cubique à faces centrées
- $T > 1400^{\circ}\text{C}$: **Fer δ** (ferrite) structure cubique centrée

C'est ainsi que le chrome (cubique centré) sera un stabilisant de la ferrite tandis que le nickel (cubique à faces centrées) sera un stabilisant de l'austénite.

2.1- Système Fer- Chrome

Le diagramme binaire à l'équilibre (figure 1) montre que l'existence de la phase austénitique est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; le chrome étant alphagène (favorisant le développement de la phase α).

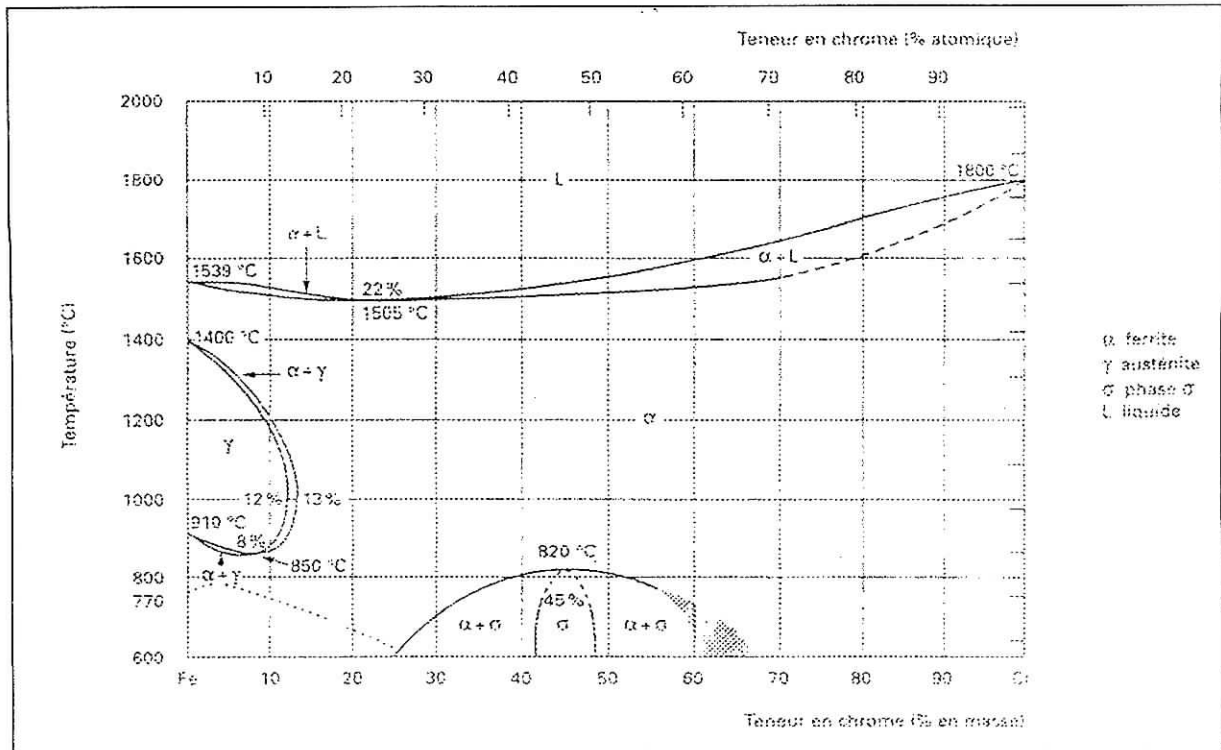


Figure 1 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-Chrome [3]

Le détail de la boucle γ est le suivant :

- **Teneurs en chrome inférieures à 10.5 % :**
L'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et inversement au refroidissement.
- **Teneurs en chrome comprises entre 10.5 et 11.5 % :**
Les deux phases α et γ coexistent sous la forme d'une structure biphasée $\alpha + \gamma$.
- **Teneurs en chrome supérieures à 11.5 % :**
Seul le domaine α existe. L'alliage ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique ; cependant pour des teneurs suffisantes en chrome, il y a possibilité d'apparition d'une phase intermédiaire, dure et fragile, dite phase σ (voir remarque 1).

L'étendue du domaine γ est fortement influencée par d'autres éléments d'addition dont certains sont alphagènes (Mo, Si, Ti, Nb, V, W, Al) et d'autres sont gammagènes élargissant le domaine austénitique (Ni, C, N, Co, Mn, Cu).

2.2- Système Fer-Chrome-Carbone

Le fait d'ajouter du carbone, élément fortement gammagène, à un alliage binaire Fe-Cr élargit en température et en concentration le domaine d'existence de la phase austénitique. Les alliages Fe-Cr-C peuvent avoir les structures suivantes :

➤ **Martensitique :**

après trempe (chauffage et maintien au-dessus de 950°C suivi d'un refroidissement rapide) d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ . L'alliage à 13 % de chrome et 0.3 % de carbone est représentatif de cette famille.

➤ **Semi-ferritique :**

après chauffage puis refroidissement d'un alliage se situant dans la zone biphasée ($\alpha+\gamma$). L'alliage à 17 % de chrome et 0.06 % de carbone est le plus représentatif de cette famille.

➤ **Ferritique :**

après traitement thermique d'un alliage se situant à droite de la boucle γ . Il peut s'agir d'un alliage à teneurs élevées en chrome et en molybdène (29% Cr, 4% Mo, 0.02 % C) ou le plus souvent un alliage à 17% de chrome et 0.03 % C stabilisé par une addition de titane.

Pour obtenir cette structure ferritique il est indispensable d'avoir une teneur en carbone faible et également de prévenir le risque de précipitation de carbures de chrome en utilisant un élément stabilisant (titane, niobium, vanadium, zirconium) qui a une plus grande affinité pour le carbone que le chrome.

Remarque 1

Les alliages Fe-Cr peuvent former une phase intermétallique dite phase σ qui se développe en dessous de 820 °C (figure 1). Les alliages avec une teneur en chrome supérieure à 30 % sont particulièrement sensibles à ce phénomène. Cette phase peut également être rencontrée dans les nuances à 17 % Cr ayant subi un long maintien en température dans l'intervalle 550 à 850°C.

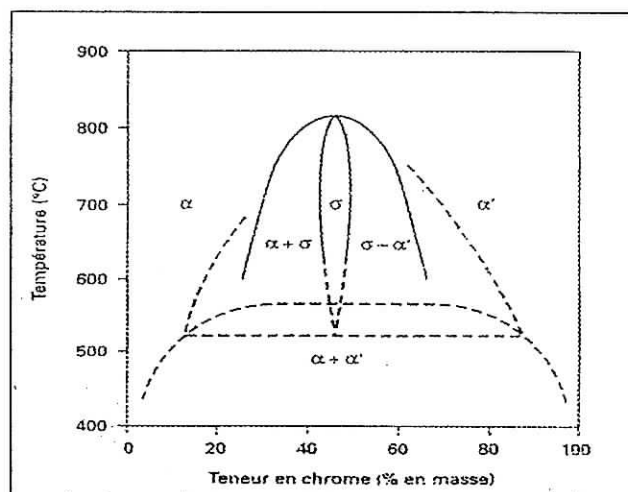


Figure2 : Diagramme d'équilibre de alliages Fe-Cr à des températures inférieures à 850°C [3]

Remarque 2

Une dernière transformation peut se produire entre 400 et 550 °C (figure 2). Il s'agit d'une démixtion de la phase α en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de phase α' . Elle se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice α . Ce mécanisme est analogue au phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [3].

2.3- Système fer-chrome-nickel

Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique (figure 3). Cependant, l'effet gammagène du nickel est beaucoup plus faible que celui du carbone.

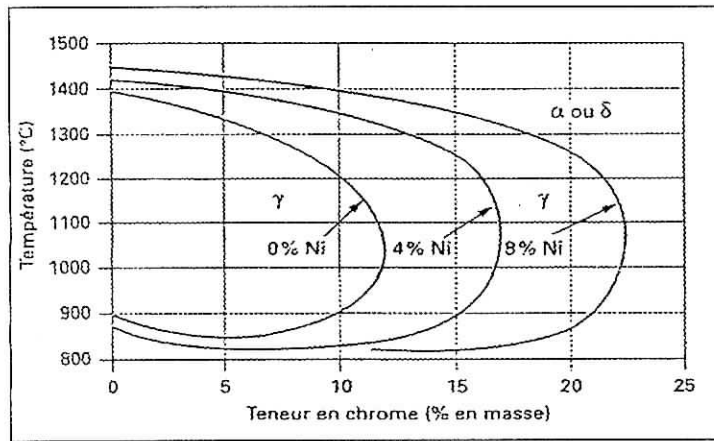


Figure 3 : Coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni pour différentes teneurs en nickel [3]

Pour un alliage contenant **18 % de chrome** (le plus représentatif des nuances austénitiques), on constate, d'après la figure 4, ce qui suit :

- **% Ni < 2 %** : la structure demeure ferritique dans tout l'intervalle de température
- **% Ni > 2 %** : apparition d'une structure biphasée $\alpha + \gamma$ dite austéno-ferritique.
- **% Ni > 4 %** : le domaine austénitique s'élargit depuis la température de fusion jusqu'à environ 500 °C pour des teneurs en nickel de 8 à 10 %.

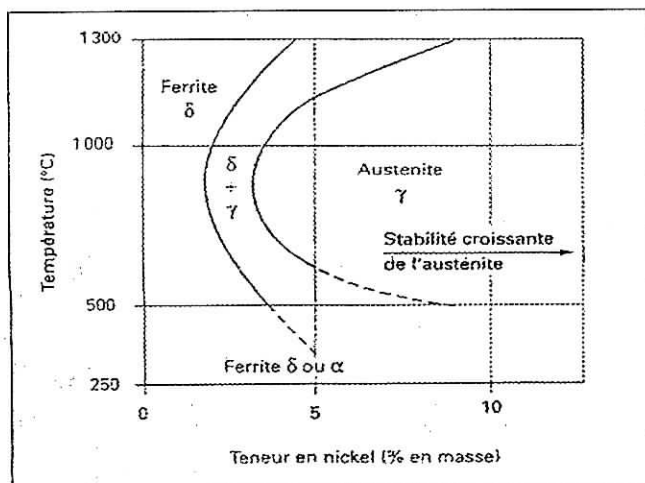


Figure 4 : Influence du nickel sur la structure à l'équilibre d'un acier à 18 % de chrome et à bas carbone ($C < 0.01\%$) [3]

2.4- Effets des autres éléments d'alliages

2.4.1- Eléments α - gènes

- **Titane et niobium**

Grâce à leur forte avidité pour le carbone, ils évitent la précipitation des carbures de chrome lors des refroidissements lents ou des maintiens en température de l'ordre de 700 °C, en formant préférentiellement les composés TiC et NbC.

- **Silicium**

Il augmente la résistance des alliages à l'action de l'oxygène ou des gaz oxydants chauds. Il améliore, comme le soufre, l'usinabilité mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

- **Aluminium**

Utilisé dans les alliages réfractaires, il se comporte comme le silicium. En présence de nickel, il peut former des composés dont la précipitation provoque des durcissements structuraux.

- **Molybdène**

Il agit sur la passivité et sur la résistance chimique des aciers inoxydables dans les acides réducteurs et en présence d'ions Cl^- (résistance à la corrosion par piqûres), vis-à-vis desquels la passivité du chrome est peu stable. Cependant, à haute température, le molybdène a tendance à favoriser la formation de phases intermétalliques (phase σ) dont la présence à la température ambiante va à la fois diminuer la ténacité de l'alliage et sa résistance à la corrosion [2].

2.4.2- Eléments γ - gènes

- **Manganèse**

Il ne favorise pas l'extension du domaine γ , mais contribue à la stabilité de l'austénite par la formation de sulfure de manganèse. Ces sulfures, plus stables, permettent d'éviter la coalescence des sulfures de chrome à basse température de fusion (1150 à 1250 °C), responsables de décohésion lors des opérations de formage à chaud. Il se trouve donc à des concentrations de 1 à 1.5 % dans la plupart des nuances [2].

- **Azote**

Il joue un rôle similaire au carbone. Il est en solution solide interstitielle à haute température. Il peut précipiter sous forme de nitrure de chrome CrN.

- **Cuivre**

Jusqu'à 2 à 3 %, il est utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion ; mais son action est faible .

2.5- Diagrammes de corrélation des différents éléments

Plusieurs diagrammes ont été proposés pour déterminer la structure de ces alliages métalliques en fonction d'un nickel équivalent (effet pondéré des principaux éléments gammagènes) et d'un chrome équivalent (effet pondéré des principaux éléments alphagènes).

2.5.1- Diagramme de Schaeffler

Le plus connu de ces diagrammes est le diagramme de Schaeffler (figure 5). Il permet de prévoir, à température ambiante, la structure de joints soudés à l'état brut de soudage c'est-à-dire directement après solidification rapide ; les équivalents chrome et nickel sont [2] :

$$\text{Cr eq} = \% \text{ Cr} + \% \text{ Mo} + 1.5 (\% \text{ Si}) + 0.5 (\% \text{ Nb})$$

$$\text{Ni eq} = \% \text{ Ni} + 30 (\% \text{ C}) + 0.5 (\% \text{ Mn})$$

Il est particulièrement utilisé dans le cas d'un soudage hétérogène (les deux métaux de base et le métal d'apport sont de nature différente) et donne une bonne approximation de la structure dans le cordon de soudure. Ce diagramme est de plus en plus remplacé par des diagrammes plus récents.

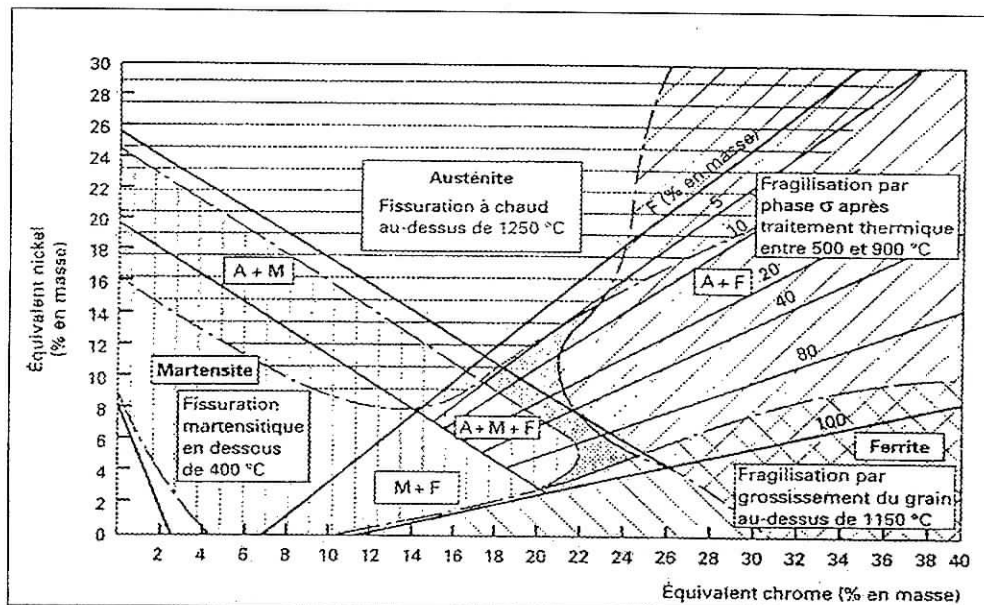


Figure 5 : Diagramme de Schaeffler [3]

2.5.2- Diagramme de De Long

Le diagramme de DeLong (figure 6) constitue un détail du diagramme de Schaeffler et indique, à la température ambiante, la teneur en ferrite, en tenant compte de la teneur en azote. L'équivalent chrome reste inchangé tandis que l'équivalent nickel devient [2]:

$$\text{Ni eq} = \% \text{ Ni} + 30 (\% \text{ C} + \% \text{ N}) + 0.5 (\% \text{ Mn}).$$

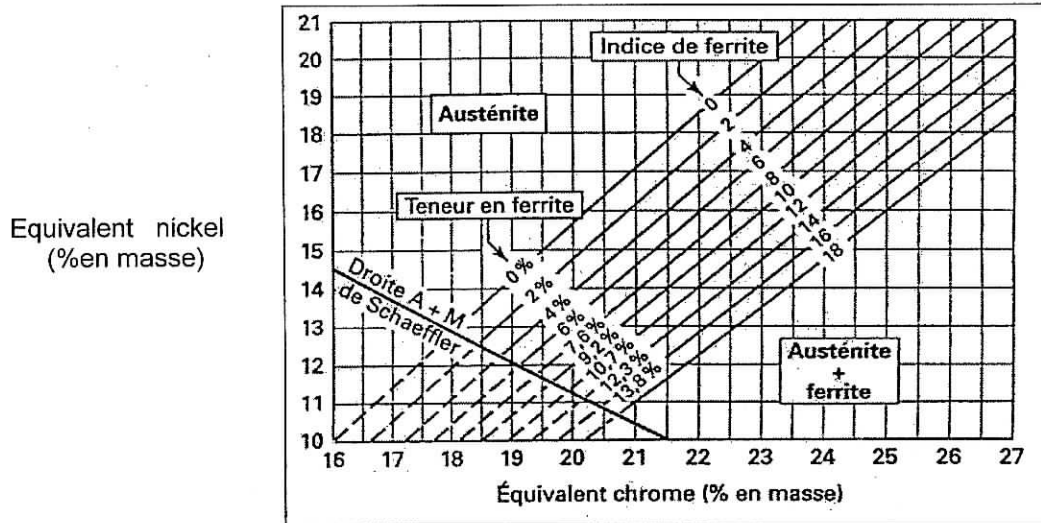


Figure 6 : Diagramme de Delong [4]

2.5.3- Diagramme WRC

Dans cette évolution permanente des aciers inoxydables d'une nouvelle génération, à structure austéno-ferritique (aciers duplex) ne peuvent plus s'inscrire dans le diagramme de Schaeffler. Ainsi le diagramme WRC 1995 doit être utilisé pour prendre en considération l'influence de l'azote et du cuivre.

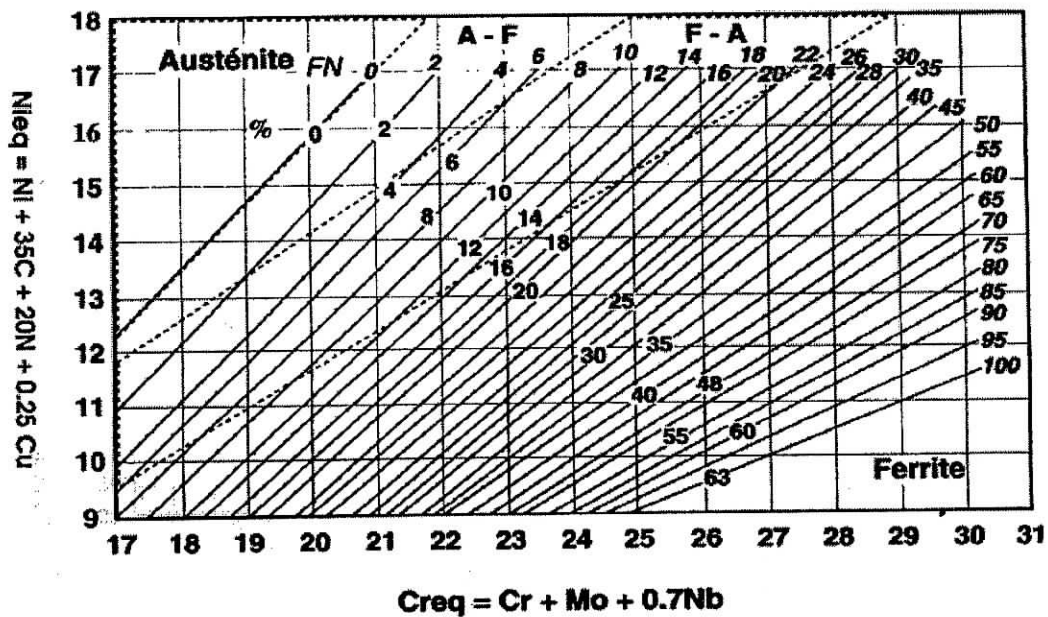


Figure 6 : Diagramme WRC 1995 [4]

3- Différentes classes d'aciers inoxydables

La classification des aciers inoxydables dépend essentiellement de leur **structure** puisque leurs domaines d'applications et leurs propriétés mécaniques sont en corrélation directe avec celle-ci.

Le tableau 2 résume les caractéristiques mécaniques des différentes classes d'aciers inoxydables.

Classes d'aciers inoxydables		Caractéristiques mécaniques		
		Limite élastique (MPa)	Charge de rupture (MPa)	Ductilité (Allongement) (%)
Martensitique	Etat trempé	> 850	950 à 2000	> 5
	Etat recuit	> 280	450 à 800	> 12
Ferritique		> 200	420 à 750	10 - 30
Austénitique		> 180	440 à 950	33 - 45
Austéno-ferritique		> 410	630 à 900	17 - 25

Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques des différentes classes d'aciers inoxydables

3.1- Aciers inoxydables martensitiques

Les aciers qui peuvent être austénitisés à haute température puis être le siège, au refroidissement, d'une transformation martensitique, font partie de la famille des aciers inoxydables martensitiques. Leur teneur en chrome est comprise entre 11.5 et 18.0 %, ils peuvent contenir jusqu'à 6 % de nickel et 1.5 % de molybdène.

Principales nuances martensitiques :

Les principales nuances martensitiques et leurs compositions (norme NF A 35- 573), sont :

Nuance	C	Si	P max	S max	Mn	Ni	Cr	Mo	V
Z6CN 13-04	≤ 0.06	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.00	3.5 - 4.5	12.0-13.5	0.3 - 0.5	-
Z6CND16-05-01	≤ 0.06	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.00	3.5 - 5.5	15.0-17.0	0.8- 1.25	-
Z13C13	0.10- 0.15	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.00	-	12.0-13.5	-	-
Z33C13	0.28 -0.38	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.00	-	12.5-14.0	-	-
Z44C14	0.40 -0.48	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.00	-	12.5-14.0	-	-
Z50CD15	0.45 -0.55	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.00	-	14.0-15.0	0.5 -1.0	0.1 -0.2
Z70C15	0.65 -0.75	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.00	-	14.0-16.0	-	-

Tableau 3 : Principales nuances d'aciers inoxydables martensitiques [2]

Propriétés des aciers inoxydables martensitiques [2],[4] :

Usinabilité

Ces aciers, surtout usinés à l'état recuit, se comportent d'une façon différente suivant leur teneur en carbone. Jusqu'à une teneur comprise entre 0.15 et 0.20 % de carbone, il suffit de diminuer légèrement les vitesses de coupe, par rapport aux aciers peu alliés. Lorsque les teneurs en carbone sont plus élevées, l'acier devient abrasif vis-à-vis de l'outil de coupe, les vitesses doivent être fortement réduites.

L'abrasion, due à la présence de carbures de chrome, se manifeste surtout dans les nuances à carbone supérieur à 0.5 % pour lesquelles on recommande l'emploi d'outils en carbure de tungstène ou en alliages de cobalt.

Soudabilité

Le soudage des aciers inoxydables martensitiques exige des précautions spéciales :

- on doit utiliser comme métal d'apport un acier austénitique ou austéno-ferritique qui reste ductile après refroidissement pour éviter la formation de fissures dues à la trempe martensitique ;
- on doit effectuer un préchauffage entre 250 et 300 °C ;
- Il est recommandé de faire, après soudage :
 - soit un traitement thermique complet, trempe et revenu de l'ensemble de la pièce soudée. Ce traitement peut être réalisé sans attendre le refroidissement ;
 - soit un simple revenu entre 600 et 750 °C, de l'ensemble de la pièce. Dans ce cas, il faut d'abord laisser refroidir l'ensemble soudé de manière à provoquer la transformation martensitique. Un revenu effectué sur un acier contenant de l'austénite incomplètement transformée (austénite résiduelle) peut donner lieu à une structure relativement fragile.

D'une manière générale, seuls les aciers martensitiques relativement doux, contenant moins de 0.15 % de carbone, servent à la fabrication des pièces soudées avec les précautions qui viennent d'être mentionnées.

Sensibilité à la corrosion

En plus de la composition chimique, la résistance à la corrosion dépend des conditions de traitement thermique et de la qualité de l'état de surface.

Une qualité optimale est obtenue après une trempe depuis 1040°C suivie d'un revenu entre 250 et 300°C. A température ambiante, les aciers inoxydables martensitiques ont une bonne résistance dans de nombreux milieux (acides, salins, basiques, aqueux peu chlorés ...). La température et la vitesse de trempe doivent être élevées pour éviter la sensibilisation à la corrosion intergranulaire. Des additions de molybdène améliorent la tenue à la corrosion.

3.2- Aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température. Les nuances industrielles les plus utilisées peuvent, selon leur teneur en chrome, être divisées en trois groupes (tableau 3).

Groupe	Principales nuances	C	Si	P max	S max	Mn max	Ni	Cr	Mo	N	Autres éléments
1	Z8 CA12	≤ 0.08	≤ 0.75	0.04	0.015	1.00	-	11.5-13.0	-	-	Al 0.1 - 0.3
	Z3 CT 12	≤ 0.03	≤ 0.75	0.04	0.015	0.80	-	10.5-12.5	-	≤ 0.025	-
	Z8 CNT 12	≤ 0.08	≤ 0.75	0.04	0.015	1.50	0.5 - 1.5	10.5-12.5	-	-	Ti 0.05-0.25
2	Z8 C17	≤ 0.08	≤ 0.75	0.04	0.015	0.75	-	16.0-17.5	-	-	-
	Z4 CNb 17	≤ 0.04	≤ 0.75	0.03	0.015	0.80	-	16.0-18.0	-	-	Nb 0.3- 0.6
	Z3 CDT 18-02	≤ 0.03	≤ 0.75	0.03	0.015	0.80	-	17.5 -20.0	2.0 - 2.5	≤ 0.025	Ti +Nb> 0.2 + 4 (C +N)
3	Z2 CDT 29-04	≤ 0.02	≤ 0.75	0.03	0.01	0.50	-	28 - 29	3.5 - 4.5		Ti 0.4 - 0.7

Tableau 3 : Principales nuances d'aciers inoxydables ferritiques [2],[3]

Groupe 1 : Aciers inoxydables ferritiques à 11 % de chrome

Les nuances les plus courantes du groupe 1 ont une teneur en chrome de l'ordre de 11% à 12% ainsi qu'une basse teneur en carbone (inférieure à 0.03 % et typiquement de l'ordre de 0.015 %).

Groupe 2 : Aciers inoxydables ferritiques à 17 % Cr

L'acier ferritique à 17 % Cr, de type Z8 C17 est le plus courant du groupe 2, il en existe de nombreuses variantes (fonction de la teneur en C).

Pour les valeurs courantes $(C + N) = 0.08 \%$, la structure à chaud est biphasée $\alpha + \gamma$. Il en résulte qu'après un maintien dans le domaine biphasé, suivi d'un refroidissement rapide, la structure restera mixte ($\alpha + \gamma$). Si le refroidissement est lent la structure sera formée de ferrite et de carbures.

Les aciers à 17 % Cr « stabilisés » par addition d'éléments ayant une forte affinité pour le carbone et pour l'azote, tel que Ti, Nb ou Zr. Le rôle du stabilisant est double, il est alphasé et fixe le carbone et l'azote. La structure des aciers stabilisés est entièrement ferritique à toute température.

L'addition d'une quantité suffisante de stabilisants permet de fixer le carbone et l'azote sous forme de carbures (TiC) ou de nitrures (TiN) formés en phase liquide ; la précipitation de carbure de chrome est de ce fait inhibée. La stabilisation rend l'acier insensible à la corrosion intergranulaire.

Groupe 3 : Aciers inoxydables superferritiques

On désigne généralement sous le nom de superferritiques les alliages du groupe 3. La nuance caractéristique de ce groupe est désignée par Z2 CDT 29-04. Elle contient 29 % Cr et 4 % Mo. Sa très basse teneur en carbone associée à une stabilisation par le titane lui confère, une bonne ténacité ainsi qu'une résistance exceptionnelle, y compris dans les zones soudées, dans des milieux aussi agressifs que l'eau de mer.

Propriétés des aciers inoxydables ferritiques [2],[3] :

Usinabilité

Elle est réduite par l'augmentation de la dureté, principalement lorsque la structure est du type ferrite + martensite au lieu de ferrite + carbures. Le seul avantage d'une dureté élevée réside dans le bon fractionnement du copeau. Une teneur faible en carbone et en azote est favorable à une bonne usinabilité.

Soudabilité

Pour les aciers dont la teneur en chrome varie entre 16 et 18 % et avec une teneur en carbone limitée à 0.08 %, le refroidissement rapide des assemblages soudés donne une structure ferrite δ + martensite α' (+ carbures éventuels). Il convient alors de pratiquer un recuit vers 800 °C afin d'obtenir une structure ferrite α + carbures.

Pour garder une structure purement ferritique à haute température et éviter la sensibilisation à la corrosion intergranulaire dans la zone affectée thermiquement et dans la zone fondue, il faut abaisser les teneurs en carbone et en azote. Cette opération est effectuée par stabilisation au titane et/ou au niobium.

Sensibilité à la corrosion

Pour les nuances avec des teneurs en chrome comprises entre 12 et 15 %, la tenue à la corrosion est moyenne.

Pour les nuances à 17 % Cr, cette tenue est bonne dans de nombreux milieux (produits nettoyants, solutions de sels et d'acides ...).

Les nuances à plus forte teneur en chrome ont, en général, un bon comportement vis-à-vis des milieux chlorurés.

3.3- Aciers inoxydables austénitiques

Les nuances austénitiques présentent une relative facilité de mise en œuvre ainsi qu'une bonne aptitude à la déformation et une grande résistance à la corrosion. Les aciers inoxydables austénitiques possèdent une grande stabilité structurale qui rend possible leur utilisation dans une large gamme de température.

Ils sont durcis par écrouissage non pas par trempe : il existe une déstabilisation possible de l'austénite en martensite qui peut se produire soit par refroidissement à basse température soit par écrouissage lequel est favorisé par une teneur élevée en azote et en soufre, un bas taux de nickel et une déformation rapide.

Les principales nuances austénitiques et leurs compositions (norme NF A 35- 573), sont :

Principales nuances	C	Si max	P max	S max	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Autres éléments
Z3 CA18-10	≤ 0.03	0.75	0.04	0.015	≤ 2	9.0 - 11.0	17.0 - 19.0	-	-	-
Z6 CN 18-09	0.04 - 0.08	0.75	0.04	0.015	≤ 2	8.0 - 10.0	17.0 - 19.0	-	≤ 0.05	-
Z 6 CNT 18-10	≤ 0.06	0.75	0.04	0.015	≤ 2	9.0 - 12.0	17.0 - 19.0	-	-	5 (C+N) < Ti □ 0.7
Z 3 CN 18-07	≤ 0.03	0.75	0.04	0.015	1 - 2	6.5 - 7.5	17.0-18.0	-	0.1 - 0.2	-
Z 3 CND 17-11-01	≤ 0.03	0.75	0.04	0.030	≤ 2	10.0 - 12.0	16.0-18.0	0.9 - 1.1	-	-
Z 6 CND 18-12-03	≤ 0.06	0.75	0.04	0.015	≤ 2	11.0 - 13.0	16.5-18.5	2.25-2.75	-	-
Z 6 CNDT 17-12	≤ 0.06	0.75	0.04	0.015	≤ 2	10.5 - 12.5	16.0 - 18.0	2.0 - 2.5	≤ 0.02	5 (C+N) < Ti □ 0.7

Tableau 4 : Principales nuances d'aciers inoxydables austénitiques [2]

Il existe des nuances « réfractaires » qui conservent une excellente tenue à la corrosion et une très bonne résistance mécanique jusqu'à des températures très élevées (environ 1000°C). Ce sont les nuances du type :

- Z 6 CN 25 – 20
- Z 15 CN 24 – 13
- Z 15 CNS 20 – 12

On trouve aussi sur le marché des aciers super-austénitiques qui présentent une structure entièrement austénitique. Ce sont les aciers du type Z 2 CNDU 25 – 20 possédant une excellente résistance à la corrosion mais comportant des risques de fissurations à chaud au soudage.

Propriétés des aciers inoxydables austénitiques [2] :

Usinabilité

La limite élastique est faible à l'état hypereffluant mais elle croît avec l'écrouissage (1500 à 2000 MPa) ce qui entraîne une détérioration de l'usinabilité.

L'usinabilité est plus facile en présence de soufre, de cuivre et de sélénium. Le molybdène détériore l'usinabilité à chaud. Une usure prématurée de l'outil est engendrée par le carbone et l'azote ainsi que par le titane et le niobium qui donnent des carbonitrides abrasifs.

Soudabilité

Pour une utilisation à basse température, la microstructure du métal déposé doit contenir un taux de ferrite inférieur à 8 %. A haute température, la ferrite peut se transformer en phase fragile σ . La teneur en ferrite joue donc un rôle sur la résistance à la corrosion du métal déposé.

Sensibilité à la corrosion

Un maintien prolongé entre 425 et 800 °C peut entraîner une sensibilisation à la corrosion intergranulaire pour les nuances dont la teneur en carbone dépasse 0.03 % et qui contiennent de la ferrite. L'addition du molybdène étend le domaine d'application de ces aciers dans les milieux modérément oxydants et ceux générateurs de piqûres (chlorures) ou de corrosion cavernieuse.

La ductilité et la résistance à la corrosion sont maximum après refroidissement rapide depuis 1000 °C à 1050 °C (traitement d'hypertrempe).

3.4- Aciers inoxydables austéno-ferritiques

Si l'on se réfère au diagramme de Schaeffler et à la coupe pseudobinaire du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni à 70 % de fer (figure 6), un alliage contenant environ 25 % de Cr et 5 % de Ni aura à la température ambiante, après avoir subi un traitement thermique approprié, une structure formée de ferrite et d'austénite. Dans ce cas la teneur en ferrite est généralement comprise entre 30 et 60 %.

C'est cette teneur qui détermine les propriétés de ces aciers. Pour améliorer la résistance à la corrosion de ces alliages, on ajoute fréquemment du molybdène ce qui conduit à abaisser la teneur en chrome à un niveau de l'ordre de 22 %.

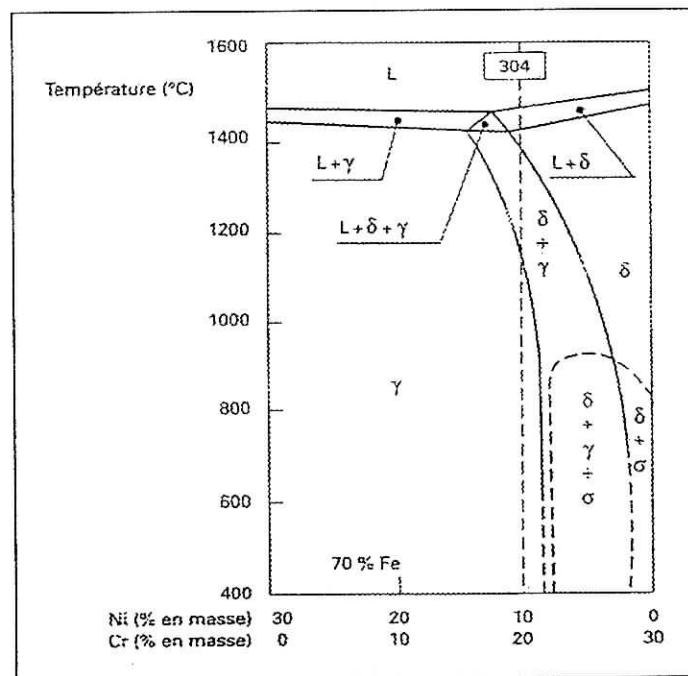


Figure 6 : Coupe pseudobinaire du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à 70 % de fer [3]

Duplex est le nom anglais des aciers austéno-ferritiques. Cependant, en France, on désigne souvent par duplex les aciers inoxydables dont la microstructure est composée de 50 % d'austénite.

Si ces alliages présentent d'excellentes qualités (ductilité, ténacité, résistance à la corrosion) entre - 40 et 275 °C, ils sont, cependant, objet de différentes précipitations néfastes entre 500 et 900 °C. Les principaux précipités observés dans cet intervalle de température sont :

- des carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ qui se forment à la limite ferrite/austénite ;
- des nitrures de chrome Cr_2N et CrN transgranulaires et intergranulaires ;
- des composés intermétalliques : $\sigma(FeCr)$, phase $\chi(Fe_{36}CrMo_{10})$ et phase $\eta(Fe_2Mo)$.

Il est à noter que l'azote, utilisé pour ajuster le rapport ferrite/austénite, permet de diminuer la vitesse de précipitation des composés intermétalliques [3].

Principales nuances normalisées :

Les principales nuances d'aciers inoxydables austéno-ferritiques, sont (norme NF A 35-573) représentées sur le tableau 5 :

Principales nuances	C	Si	P max	S max	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Autres éléments
Z3 CN 23-04 Az	≤ 0.03	≤ 0.75	0.035	0.01	≤ 2	3.5 - 5.0	22 - 24	-	0.08 - 0.18	Cu ≤ 2
Z3 CND 25-07 Az	≤ 0.03	≤ 0.75	0.035	0.01	≤ 2	5.5 - 7.5	24 - 26	2.7 - 3.9	0.14 - 0.25	-
Z3 CNDU 22-07 Az	≤ 0.03	≤ 0.75	0.035	0.01	≤ 2	5.5 - 7.5	21 - 23	2.5 - 3.5	0.05 - 0.19	Cu = 1 - 2
Z3 CNDU 25-07 Az	≤ 0.03	≤ 0.75	0.035	0.01	≤ 2	5.5 - 7.5	24 - 26	2.7 - 3.9	0.14 - 0.25	Cu = 1 - 2

Tableau 5 : Principales nuances d'aciers inoxydables austéno-ferritiques [2]

Propriétés des aciers inoxydables austéno-ferritiques [2] :

Mise en forme

Certains alliages austéno-ferritiques peuvent avoir un comportement superélastique. La superélasticité se manifeste à des températures élevées, pour des vitesses de déformation relativement lentes. La structure biphasée doit être extrêmement fine.

Lors de déformations à chaud trop rapides et trop importantes, le métal peut se déchirer assez facilement du fait des différences de caractéristiques des deux phases en présence.

Soudabilité

Elle est généralement bonne. Cependant, lors de l'opération de soudage, la zone affectée thermiquement et la zone fondue peuvent subir deux types de transformations :

- une augmentation importante de la teneur en ferrite consécutive à un cycle thermique de soudure dont la vitesse de refroidissement est trop rapide ; ce qui fragilise l'alliage et diminue sa résistance à la corrosion ;
- une transformation partielle de la ferrite en phases intermétalliques accompagnant ou non une précipitation de carbures et/ou nitrures.

Pour éviter ces transformations :

- Sans métal d'apport : on peut ajouter de l'azote au gaz de protection pour limiter l'augmentation de la teneur en ferrite dans la zone fondue.
- Avec métal d'apport : on veillera à ce que la composition du métal de base soit plus riche en nickel et en azote.
- On effectue un dégazage de la soudure après l'opération pour éviter la fissuration à froid de la zone affectée thermiquement et de la zone fondue due à l'hydrogène apporté dans la phase ferritique par les produits d'apports.

Le seul traitement thermique réalisable après soudage est l'hypertrempe effectuée à la température de maintien définie par l'acier de base (entre 1000 et 1200 °C) et suivant un refroidissement suffisamment rapide.

Sensibilité à la corrosion

Dans la plupart des cas, les nuances austéno-ferritiques sont insensibles à la corrosion intergranulaire.

Les risques de corrosion sous tension sont fortement diminués par rapport aux nuances austénitiques.

Les aciers duplex présentent une très bonne tenue à la corrosion dans les milieux chlorurés grâce à leur forte teneur en chrome, en azote et en molybdène.

3.5- Aciers inoxydables à durcissement structural

Il s'agit d'une famille d'aciers inoxydables dont les caractéristiques mécaniques sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire suivant un traitement thermique de trempe ou d'hypertrempe.

Différentes nuances d'aciers à durcissement structural :

Il existe trois groupes d'aciers à durcissement par précipitation [3] :

▪ *Aciers martensitiques à transformation directe*

Par trempe à 1050 °C, on obtient une phase martensitique dont la faible teneur en carbone permet un usinage et une mise en forme dans des conditions acceptables. Après la trempe, on effectue un revenu entre 450 et 600 °C. Le durcissement résulte d'une précipitation de composés intermétalliques de type Ni₃Al et Ni₃Cu au cours d'un chauffage entre 480 et 620 °C.

▪ **Aciers semi-austénitiques ou à transformation martensitique indirecte**

Ces nuances sont telles que le point de transformation Ms (température à laquelle apparaît la martensite au refroidissement) est situé en dessous de la température ambiante. Après hypertrempe à 1050 °C, l'alliage conserve une structure austénitique à l'état métastable. C'est dans cet état structural que sont effectuées les opérations de mise en œuvre. La structure est ensuite transformée en martensite :

- soit par refroidissement au-dessous de Ms (entre -70 et 80 °C)
- soit par chauffage entre 750 et 800 °C

suivi du traitement par précipitation de composés intermétalliques Ni₃Al et NiAl entre 450 et 570 °C.

▪ **Aciers austénitiques à durcissement secondaire**

Le durcissement peut se produire par addition d'un ou plusieurs éléments par l'azote, le bore, le vanadium, le phosphore, le titane, l'aluminium, le molybdène et plus rarement le béryllium. Après hypertrempe à 1050°C, on effectue le traitement de durcissement par précipitation par chauffage entre 700 et 800 °C pendant une quinzaine d'heures.

Composition chimique et principales nuances normalisées :

Les principales nuances d'aciers à durcissement structural et leurs compositions sont données ci-dessous d'après la norme NF A 35-573.

Groupes	Principales nuances	C	Si	P max	S max	Mn	Ni	Cr	Mo	Autres éléments
martensitique	Z5 CNU 17- 04	≤ 0.05	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.0	4.0 - 5.0	15.5 - 17.5	-	Cu ≤ 2.5 - 4.5 Nb = 0.15- 0.45
Semi-austénitique	Z7 CNA 17-07	≤ 0.07	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.0	6.5 - 7.7	16.0 - 17.5	-	Al = 0.75 - 1.50
Austénitique	Z6 NCDA 25-15-02	≤ 0.06	≤ 0.75	0.04	0.015	≤ 1.2	25	14.0 - 16.0	1.2	Ti = 2.00 Al = 0.25 V = 0.30

Tableau 6 : Principales nuances d'aciers inoxydables à durcissement structural [2]

Propriétés des aciers inoxydables à durcissement structural :

Soudabilité

Les difficultés de soudage de ces nuances sont liées :

- à la teneur élevée en éléments s'oxydant facilement (aluminium, titane...);
- aux transformations structurales dans le cas des nuances austénitiques : la zone fondue est sensible à la fissuration à chaud en raison de sa structure entièrement austénitique ;

- à la nécessité de souder ces aciers avant traitement de durcissement structural afin que le joint soudé ait des caractéristiques mécaniques voisines de celles du métal de base.

Les nuances martensitiques présentent une bonne aptitude au soudage qui ne nécessite pas de préchauffage jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 50 mm.

Sensibilité à la corrosion

Il suffit de se reporter aux tableaux correspondants à chaque nuance : austénitique ou martensitique. La résistance à la corrosion est généralement plus élevée dans les aciers à durcissement structural vu le taux de chrome élevé.

4- Corrosion des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables ont des propriétés qui dépassent largement celles des aciers conventionnels au carbone ou faiblement alliés ; ils ont une grande résistance mécanique, ont une bonne résistance à la corrosion, sont faciles à fabriquer, et ont un bon état de surface. Malgré ces qualités, les aciers inoxydables ne sont pas immunisés contre la corrosion.

En effet, la résistance à la corrosion est assurée par l'existence en surface d'une couche moléculaire protectrice d'oxyde de chrome, imperméable d'environ 50 Å. C'est le phénomène de passivation qui se produit de façon spontanée à l'air libre et par traitement chimique. Si cette couche passive vient à être rompue, soit mécaniquement (coups d'outils, rayures, érosion), soit chimiquement (agents très corrosifs), l'acier perd en partie son inoxydabilité localement.

La résistance à la corrosion dans les milieux les plus agressifs étant souvent le critère de choix le plus important, une connaissance des risques de corrosion des aciers inoxydables dans différents milieux et différentes conditions opératoires s'avère indispensable.

4.1- Types de corrosion des aciers inoxydables

Les principaux types de corrosion rencontrés dans les aciers inoxydables sont les suivants :

4.1.1- Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion est associé à la précipitation des carbures de chrome de type $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains (figure 7).

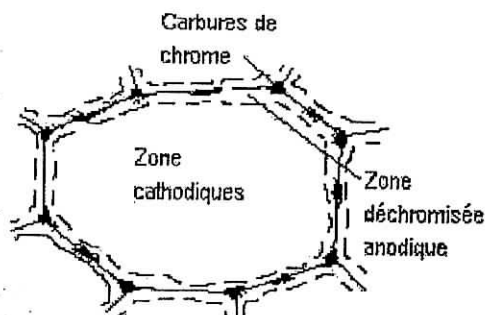


Figure 7 : Mécanisme de corrosion intergranulaire

Cette précipitation engendre une déchromisation ou appauvrissement en chrome des zones alentours (matrice). Ces zones devenant anodiques par rapport au reste de la structure, peuvent alors être le siège d'une corrosion dite intergranulaire ou intercrystalline. Plus les plages déchromées anodiques sont étroites plus la corrosion est rapide et dangereuse.

La dissolution préférentielle aux environs immédiats des joints de grains peut entraîner une décohésion totale des grains et une perte complète des propriétés mécaniques du matériau. L'attaque peut être plus ou moins rapide et orientée.

En théorie, la corrosion purement intergranulaire devrait pénétrer uniformément dans l'épaisseur du métal. Dans la pratique, les contraintes résiduelles ou appliquées jouent un rôle déterminant de sorte que les dégradations progressent souvent sous forme de fissures plus ou moins orientées.

La précipitation des carbures survient dans un intervalle de température spécifique à chaque type de l'acier inoxydable (voir différentes classes des aciers inox / sensibilité à la corrosion).

L'incursion dans ce domaine de précipitation survient :

- soit dans les conditions normales de service
- soit lors d'opérations de soudage ou de fonderie
- soit lors d'un traitement thermique mal conduit.

Afin d'éviter la corrosion intergranulaire, on peut :

- limiter la teneur en carbone à une valeur maximale de 0.03 %
- incorporer à l'acier des éléments stabilisants tels le titane, le niobium ou le tantale qui forment les carbures TiC, NbC ou TaC plus stables que les carbures de chrome.
- réaliser un traitement thermique approprié (par exemple une hypertrempe sur les aciers inoxydables austénitiques) et augmenter sa durée du afin d'homogénéiser la teneur en chrome par diffusion.

4.1.2- Corrosion caverneuse

Dans le cas d'un acier inoxydable au contact d'une solution aérée de chlorures, le processus de corrosion est décrit par les étapes suivantes :

- Diffusion limitée de l'oxygène vers la solution imprégnant la crevasse
- Déplacement à l'extérieur de la crevasse de la réaction cathodique de l'oxygène ($1/2 O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$) ; la crevasse devient la zone anodique et les ions Cl^- y affluent.
- Augmentation de l'agressivité de la solution interne à la crevasse par hydrolyse des sels conduisant à une chute importante du pH.
- Lorsque le pH de la solution caverneuse atteint une valeur critique, le film passif protégeant le matériau est détruit.
- Croissance rapide de la crevasse par dissolution du métal actif.

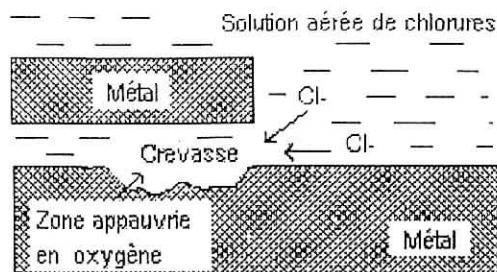


Figure 8 :

Mécanisme de la corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse peut affecter les assemblages réalisés par rivetage ou par boulonnage de deux pièces métalliques entre lesquelles une zone occluse ou crevasse peut être créée (figure 8). Elle peut aussi se produire sous des joints non étanches où le métal est en contact avec un dépôt non métallique. Ce phénomène est accentué si le dépôt contient du chlore ou du soufre.

4.1.3- Corrosion par piqûres

Piqûration en milieu chloruré

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion caverneuse très locale, généralement due à la stagnation d'espèces chimiques dépassivantes (fluorures, chlorures, bromures et iodures) piégées à la surface du métal. Ces hétérogénéités aboutissent à la détérioration du film passif qui protège le métal . Des inclusions non métalliques distribuées à la surface d'un acier inoxydable peuvent constituer le point d'amorçage de piqûres.

Dès que la piqûre est amorcée, la solution qui l'occupe devient plus acide par concentration des ions Cl^- vers les parties anodiques, et la densité de courant d'électrolyse atteint des valeurs élevées en raison de la petite surface anodique.

Piqûration incisive

Ce type de corrosion se propage à l'endroit d'alignement d'inclusions ou de précipités, lorsque ceux-ci débouchent à la surface du matériau (figure 9).

La pile formée par la présence de ces composés entraîne la destruction des zones anodiques ; c'est-à-dire soit l'inclusion soit la zone voisine dans le cas où la formation du composé a entraîné une modification locale de la matrice.

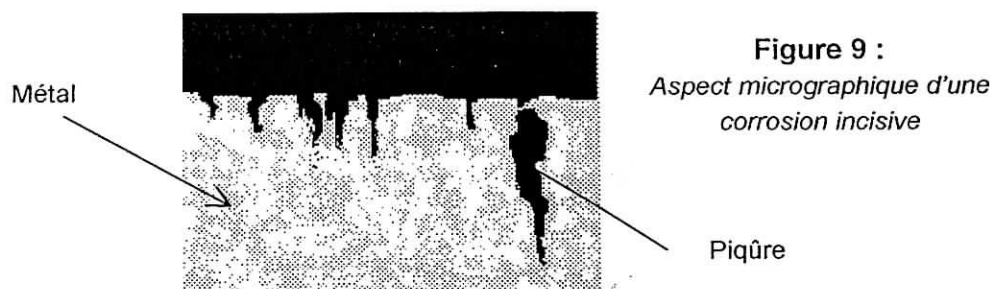


Figure 9 :

Aspect micrographique d'une corrosion incisive

La présence de sulfures de manganèse peut mener à ce type de corrosion. Les aciers inoxydables stabilisés (contenant des carbures de titane) sont également sensibles à ce type de corrosion.

Piqûration par pollution ferreuse

Ce cas de corrosion par piqûres est relié à un défaut physique du film passif de l'acier inoxydable. Lorsque les pièces d'acier inoxydable ont subi des cycles complets de fabrication (soudage, usinage, sablage, etc), elles sont parfois polluées par des particules étrangères imprégnées dans le métal (figure 10). Ces particules ferreuses laissées par des projections de soudure ou par un outil en acier ordinaire sont anodiques vis-à-vis de l'acier inoxydable et se dissolvent rapidement par le biais d'acidifications locales.

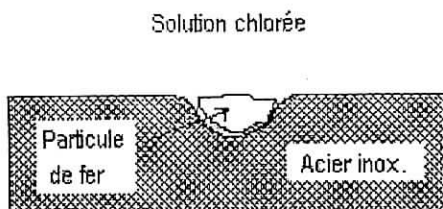


Figure 10 :
Piqûration par pollution ferreuse

4.1.4- Corrosion sous tension

Ce processus fait intervenir simultanément l'action d'une contrainte et celle d'un milieu corrosif généralement aqueux. La contrainte responsable peut être une contrainte de service ou une contrainte interne.

La corrosion sous tension se traduit par une fissuration des matériaux selon des trajets intergranulaires, transgranulaires ou mixtes qui s'orientent généralement perpendiculairement à la direction des contraintes. Cette corrosion n'est pas accompagnée d'une perte de masse appréciable du matériau.

Les causes de sensibilisation à ce type de corrosion sont expliquées par les deux théories suivantes [2],[5] :

- **Fissuration par fragilisation due à l'hydrogène**

Ce mode de fissuration affecte surtout les aciers martensitiques au contact de solutions acides, chlorurées ou contenant des sulfures, sous l'action de contrainte interne ou externe.

Quand les atomes d'hydrogène rencontrent un défaut dans la structure métallique, ils se recombinent en hydrogène gazeux. Comme l'hydrogène gazeux ne peut pas diffuser dans le métal, la pression augmente, ce qui provoque des contraintes internes énormes conduisant à des fissures[

Les aciers martensitiques traités à des températures leur conférant des propriétés mécaniques élevées sont particulièrement sensibles au phénomène.

- **Fissuration anodique**

Ce mode de fissuration doit être envisagé lorsque le film passif est susceptible de se rompre sous l'effet d'une contrainte faisant émerger en surface de petites marches de glissement où le film protecteur est interrompu. Selon la vitesse avec laquelle le matériau mis à nu va se dissoudre anodiquement ou se repassiver, la destruction locale du film conduira soit à une corrosion plus ou moins généralisée, soit à une repassivation, soit enfin à une fissuration.

4.1.5- Corrosion par érosion-cavitation

Une circulation de liquide en régime laminaire ne provoque pas de localisation de la corrosion. Elle peut même réduire les risques de corrosion localisée en empêchant la précipitation de produits pulvérulents et en homogénéisant les conditions d'exposition du métal. Le régime turbulent, au contraire, tend à localiser l'attaque, en particulier dans les zones de modification de vitesse de circulation, en amplitude ou en direction.

Deux types de corrosion sont directement liés à la vitesse de circulation :

Corrosion par érosion

Le déplacement rapide d'un fluide (eau ou émulsion eau-vapeur) sur une surface métallique peut conduire à des dégradations ou à des ruptures très rapides. Il se produit, en effet, un arrachement mécanique des oxydes ou des produits de corrosion constituant un écran protecteur. Les figures de corrosion par érosion se distinguent par des piqures orientées dans le sens de l'écoulement.

La résistance à l'érosion-corrosion dépend pour les métaux passivables de la rapidité de reconstitution des couches protectrices. Les projections de particules solides, gazeuses ou, dans le cas de corrosion par le gaz, de gouttelettes de liquides, augmentent nettement les vitesses de corrosion.

Pour prévenir contre ce type de dégradation, il faut apporter une attention spéciale à la conception des matériels, en évitant la création de tout obstacle à l'écoulement du liquide tel que les cordons de soudure (figure 11), les coudes à courbures élevées et les brusques changements de direction.

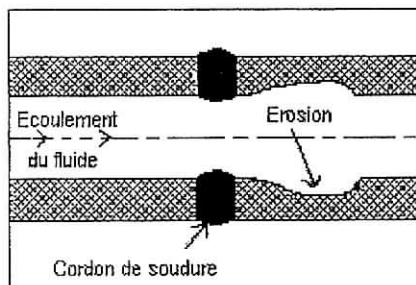


Figure 11 :
Mécanisme de corrosion par érosion

Corrosion par cavitation

Ce type de corrosion résulte d'effets mécaniques et électrochimiques combinés [2]:

- Lorsque le fluide en mouvement comporte des zones de hautes et basses pressions, des bulles de vapeur se forment localement (dans les zones à basses pressions < 1atm), au contact de la paroi métallique, entraînant la formation de piles.
- Lorsque la pression locale redevient normale, les bulles implosent en provoquant de violentes percussions (effet « coup de marteau ») sur la paroi dont la pression d'impact peut même dépasser la charge de rupture du matériau. La couche passive est rompue localement, ce qui provoque une corrosion localisée.

Une rugosité élevée du métal favorise l'apparition de bulles. Une structure hétérogène favorisera ce type de corrosion, surtout si les phases en présence ont des caractéristiques différentes.

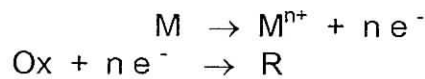
4.2- Notions d'électrochimie

4.2.1- Réaction électrochimique

La corrosion est le phénomène par lequel les métaux et alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait retourner à l'état d'ions métalliques, état plus stable. Il s'agit de réactions d'oxydoréduction :



Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte sont en présence et qu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans la solution. Elle résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes :



Ce transfert de charge se produit à l'interface entre deux phases de natures différentes ; la cinétique électrochimique relève donc de la cinétique chimique hétérogène.

4.2.2- Mécanismes des réactions électrochimiques

La réaction électrochimique est généralement une succession d'étapes élémentaires (figure 12). Ces processus sont [6],[7]:

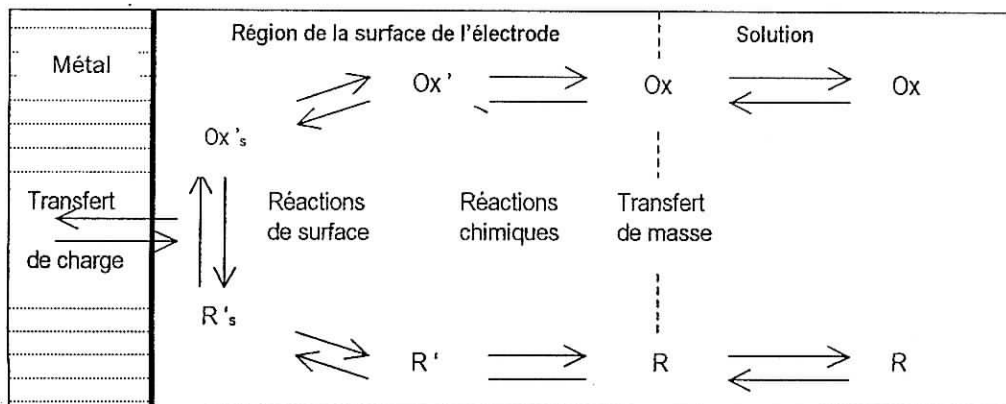


Figure 12 : Etapes réactionnelles électrochimiques

- **Le transfert de masse**

C'est le transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode (apport de réactif et / ou départ du produit). On distingue trois modes de transport de matière en solution :

La migration : déplacement des ions sous l'effet du champ électrique dans un gradient de potentiel électrique.

La diffusion : déplacement de matière des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés. La diffusion est le déplacement sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. La réaction électrochimique provoque une variation des concentrations des espèces au voisinage de l'électrode.

La convection : les déplacements dus à des phénomènes autres que migration et diffusion sont rangés sous le nom de convection. Ils sont dus à un gradient de température, gradient de pression, ou à l'agitation mécanique de la solution.

- **Le transfert de charge**

Le transfert des électrons se produit à la surface de l'électrode dans la double couche de l'ordre de la dizaine d'angströms.

- **Des réactions chimiques**

Telles que des déshydratations, des complexations, des échanges de protons etc ..., peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons.

- **Des réactions de surface**

Telles que l'adsorption et la désorption ou la croissance de cristaux.

Ainsi, des phénomènes de différente nature peuvent opposer une inertie à l'évolution du système sous l'effet d'une polarisation de l'électrode, et limiter la vitesse de la réaction électrochimique globale. On distingue trois types de polarisations :

- *Polarisation de concentration* : lorsque la limitation est due au transfert de masse.
- *Polarisation d'activation* : lorsque la réaction à l'électrode est limitante.
- *Polarisation de résistance* : liée à la chute ohmique dans l'électrolyte ou à un film résistant autour de l'électrode.

4.2.3- Courbes de polarisation

Si, à l'aide d'une source de courant extérieure, on fait varier le potentiel métal/solution, on obtient une courbe dite courbe de polarisation du matériau, qui est la somme de la caractéristique anodique du matériau et du courant de toutes les autres réactions électrochimiques qui se produisent sur la surface du matériau.

La détermination des courbes de polarisation des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion.

Elle se fait généralement à l'aide d'un dispositif de régulation à trois électrodes (potentiostat) qui permet d'imposer un potentiel métal/solution déterminé à un coupon métallique en fournissant un courant entre la surface à étudier et une contre électrode immergée dans la même solution.

Les courbes de polarisation sont obtenues soit en mesurant le courant stabilisé pour des valeurs croissantes du potentiel métal/solution (conditions potentiostatiques), soit en faisant varier de façon continue le potentiel métal/solution et en enregistrant continûment le courant (conditions potentiodynamiques).

4.2.4- Techniques électrochimiques du potentiostat

Le potentiostat offre de nombreux tracés selon le mécanisme de corrosion, les variables fixées et les constantes recherchées :

Potentiel de stabilisation E_{corr}

Cette technique permet, l'échantillon étant immergé dans la solution pour une durée spécifique, de tracer la courbe résultante du potentiel de corrosion en fonction du temps. Il est à noter que le spécimen doit être immergé à la seconde où la mesure est lancée. Cette expérience indique le taux avec lequel le potentiel de corrosion se stabilise. Cette donnée est utilisée pour fixer le temps de retard pour d'autres méthodes.

Potentiostatique

Le potentiel est fixé à une valeur constante. La courbe intensité en fonction du temps est obtenue. L'utilisation typique de la méthode potentiostatique est la détermination de la quantité d'hydrogène dans l'échantillon pour l'étude de fragilisation par hydrogène.

Galvanostatique

Le courant est constant et la courbe potentiel en fonction du temps est obtenue. Le principal but de la galvanostatique est d'observer la variation du potentiel pendant la destruction de la couche passive avec un courant constant.

Réactivation potentiocinétique

Cette méthode est utilisée pour l'étude de la sensibilisation des aciers inoxydables : corrosion intergranulaire. Le balayage du potentiel se fait entre une valeur de :

$$[200 \text{ mV} + E_{ECS}] \text{ (électrode au calomel saturé) et une valeur de : } \\ [E_{corr} - 50 \text{ mV}].$$

Avant de scanner, l'échantillon doit être passivé par maintien à un potentiel de +200 mV par rapport à l'électrode au calomel saturé pendant 2 mn.

Polarisation cyclique

Cette méthode fournit une vue qualitative des mécanismes de corrosion par piqûres ; elle permet de déterminer la tendance du matériau à résister à la piqûration ou à la corrosion cavernueuse dans un milieu corrosif déterminé. Une courbe d'hystérésis est obtenue ; sa forme et sa position renseigne sur les caractéristiques de la piqûration du matériau.

Polarisation potentiodynamique

Cette méthode offre une image qualitative « empreinte » du matériau dans une solution donnée. Elle détecte la tendance du matériau à se passiver. L'intervalle du potentiel appliqué se situe entre $[E_{corr} - 250 \text{ mV}]$ et 1.5 V ou plus.

CHAPITRE B

DONNEES IN SALAH / HASSI R'MEL

1-Introduction	30
2-Région de HASSI R'MEL	30
3-Région de IN SALAH	34
4-Spécifications des aciers utilisés	36

1- Introduction

Ce chapitre est un rapport de la visite effectuée à SONATRACH-Hassi R'Mel puis à In Salah au sud d'Algérie. Cette visite avait pour but :

- L'évaluation des conditions de service et d'installation des tubes à étudier
- L'étude des paramètres opératoires
- La récolte de toute donnée relative à notre étude
- La prise d'échantillons à tester

Il est à noter que l'unité de déshydratation de In Salah, présentée plus loin, dépend de la région de Hassi R'Mel.

2- Région de HASSI R'MEL

2.1- Gisement de Hassi R'Mel

- Hassi R'Mel est situé à 525 km au sud d'Alger.
- Le gisement de Hassi R'Mel, l'un des plus grands gisements de gaz à l'échelle mondiale, d'une superficie de 3500 km² a été découvert en 1956 suite au forage du puits HR-1 à une profondeur de 2132 m.
- C'est un gisement de gaz humide riche en GPL et condensât
- Le gisement de Hassi R'Mel produit environ 280 millions m³/j

2.2- Composition du gaz brut

Composant	% molaire
N ₂	4.84
CO ₂	0.16
C1	78.11
C2	7.61
C3	3.07
iC4	0.70
nC4	1.27
iC5	0.50
nC5	0.61
C6	0.50
C7+	2.64
Total	100.00

Tableau 7 :
*Composition du gaz brut Hassi R'Mel
Juillet 1999*

- La teneur du gaz en CO₂ peut atteindre un maximum de 0.3 %.
- Le gaz Hassi R'Mel est riche en GPL (C3, C4) et en condensât (C5 et plus).
- (i) dans iC4 et iC5 signifie iso (la chaîne carbonique présente des radicaux symétriques)
- (n) dans nC4 et nC5 signifie normal (la chaîne carbonique est linéaire)
- (C7+) rassemble les hydrocarbures allant de C7 à C23.
- La teneur en eau du gaz brut est de 1.5 g/m³

2.3- Paramètres opératoires

- **La température** du gaz en tête de puits (température flowing) :
 en hiver 40 à 45 °C
 en été 60 à 65 °C

- **Pressions et débits**

Il existe cinq modules de traitements de gaz dans la région de Hassi R'Mel. A titre indicatif, les pressions et débits d'un puits alimentant le module 4 sont dans le tableau 8 :

Année	Pression de tête (bars)	Pression de ligne (bars)	Débit (million m ³ /j)
1995	155	145	2.203
1996	150	143	2.507
1997	146	140	2.211
1998	141	136	2.332
1999	135	129	2.155
2000	126	122	2.073
2001	126	122	2.073
2002	127	122	1.875

Tableau 8 : pressions et débits du module 4 de la région de Hassi R'Mel

2.4- Description du tubing et du réseau de collecte

2.4.1- Tubing

Le tubing (tube de production) a d'abord été, en début d'exploitation un tube en acier au carbone. En raison de la dégradation (faible résistance à la corrosion et faible résistance mécanique) de l'acier au carbone, les tubings sont progressivement remplacés par des tubings en acier inoxydable à 13% de chrome.

• Caractéristiques

La complétion du puits s'effectue en plusieurs étapes. Le casing (ou tube de cuvelage), d'un diamètre de 13" 3/8 est le premier tube inséré dans le puits foré, il est cimenté aux parois du puits. Un deuxième tube de diamètre 9" 5/8 est inséré dans le casing puis à son tour cimenté. Un troisième tube descend jusqu'au fond du puits de diamètre 7". Vient, enfin, le tubing qui dans cet exemple a un diamètre de 3" 1/2 (voir annexe 2 / schéma d'un puits).

Le tubing ordinaire (acier au carbone) le plus souvent utilisé dans les puits de production de gaz est de spécification API 5CT grade N80. L'acier inoxydable est de spécification API 5CT grade L 80-13 Cr.

Tubing pipe	Acier au carbone N80 ou Acier inox. L80-13Cr	
	3" 1/2	4" 1/2
Désignation conventionnelle	3" 1/2	4" 1/2
Diamètre extérieur (mm)	88.90	114.30
Epaisseur (mm)	6.45	6.88
Diamètre intérieur (mm)	76.00	100.53

Tableau 9 : Dimensions des tubes de production [8]

2.4.2- Réseau de collecte

La production (débit et pression) de gaz du puits est contrôlée, en surface, par un ensemble de vannes de sécurité qui forment la tête de puits.

La liaison entre l'unité de traitement de gaz et la tête de puits se fait au moyen d'une série de conduites ou de pipes appelée réseau de collecte (figure 13). La première conduite appelée descente est raccordée au sol à une deuxième conduite dite manchette (photographie 1). Cette dernière est raccordée à un pipe après une détente du gaz. Ce pipe de diamètre 4" rejoint les pipes, venant d'autres puits producteurs situés dans le champ de Hassi R'Mel, au niveau du collecteur (manifold) pour poursuivre sa route vers l'unité de traitement.

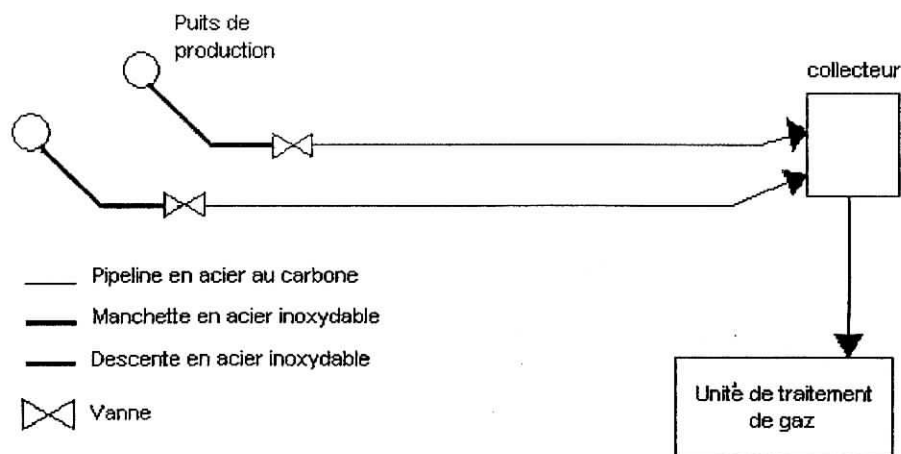
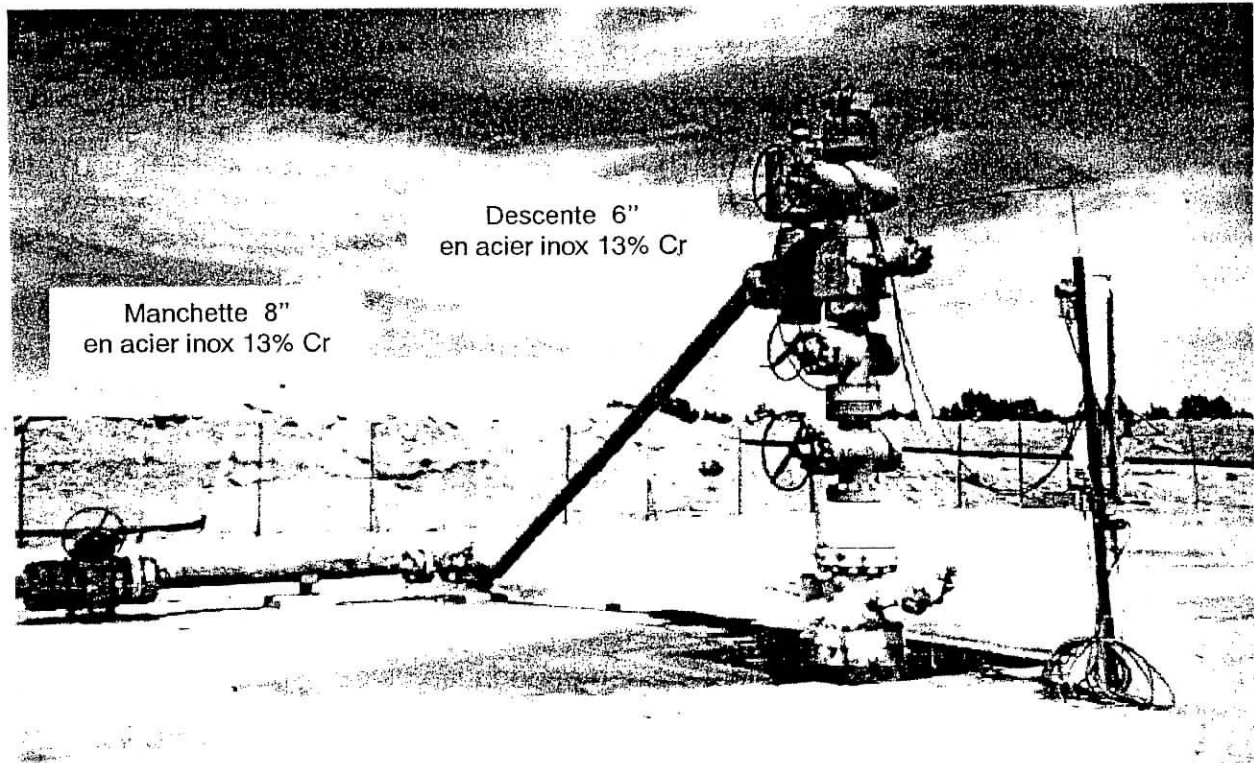


Figure 13 : Réseau de collecte de la région de Hassi R'Mel



Photographie 1 : Descente et manchette dans le champ de Hassi R'Mel

La descente de puits a, comme le tubing, d'abord été en acier au carbone. Elle est remplacée par un acier inoxydable 13% Cr suite à un perçage ou éclatement de la descente due à une résistance insuffisante à la corrosion-érosion.

La manchette est également remplacée en acier inoxydable en 13% Cr.

Les raccords (descente/manchette) sont des brides en acier inoxydable à 22% Cr. Des bossages en acier inoxydable duplex 22% Cr sont prévus pour injecter en continu l'inhibiteur de corrosion qui protège le pipeline (en acier au carbone) qui va vers l'unité de traitement de gaz.

La descente a un diamètre de 6", et la manchette a, par une augmentation de diamètre au niveau du raccord (6" x 8"), un diamètre de 8".

Tableau 10 :
Dimensions des manchettes
et descentes [8]

Tube	Descente	Manchette
Nuance d'acier	Inox. 13% Cr	Inox. 13% Cr
Dimensions	6"	8"
Diamètre extérieur (mm)	168.3	219.1
Epaisseur (mm)	11.0	12.7
Diamètre intérieur (mm)	146.3	193.7

3- Région de IN SALAH

3.1- Gisement de In Salah

- In Salah est situé à 1000 km au sud d'Alger.
- Le gisement de In Salah a été mis en évidence par les travaux sismiques effectués par SONATRACH, de 1970 à 1981. Il a une orientation Nord-Sud d'une longueur de 34 km et d'une largeur moyenne de 6 km.
- C'est un gisement de gaz sec (ne contenant pas de condensât) à forte teneur en CO₂ et saturé en eau.
- Le projet de production de gaz dans la région de In Salah a été lancé en 1996 suite à la demande de l'entreprise SONELGAZ en gaz traité pour le fonctionnement des turbines de la centrale électrique dans le but d'alimenter la ville de In Salah en électricité.
- Le projet a prévu le forage et la complétion de six puits. Ils sont reliés à l'unité de déshydratation d'une capacité de 700 000 m³/j qui a démarré en 1999 (voir schéma de procédé de l'unité de déshydratation de In Salah en annexe).

3.2- Composition du gaz brut

- La composition du gaz brut de la région d'In Salah est donnée dans le tableau 11.
- Le gaz est saturé en eau soit 2.5 g/m³ de gaz.

Composant	% mol
N ₂	0.23
CO ₂	5.23
C1	93.40
C2	1.02
C3	0.09
iC4	0.01
nC4	0.02
Total	100.00

Tableau 11 :
Composition du gaz brut In Salah
Octobre 1999

3.3- Paramètres opératoires

- **La température** du gaz en tête de puits (température flowing) :
 en hiver 40 à 45 °C
 en été 60 à 70 °C
- **Pressions et débits**
 Les pressions et débits sont donnés dans le tableau 12.

Année	Pression de tête (bars)	Pression de ligne (bars)	Débit (10 ³ m ³ /j)
1999	180	60	43
2000	150	58	73
2001	147	58	78
2002	143	58	70

Tableau 12 :
pressions et débits de la région de In Salah

3.4- Description du tubing et du réseau de collecte

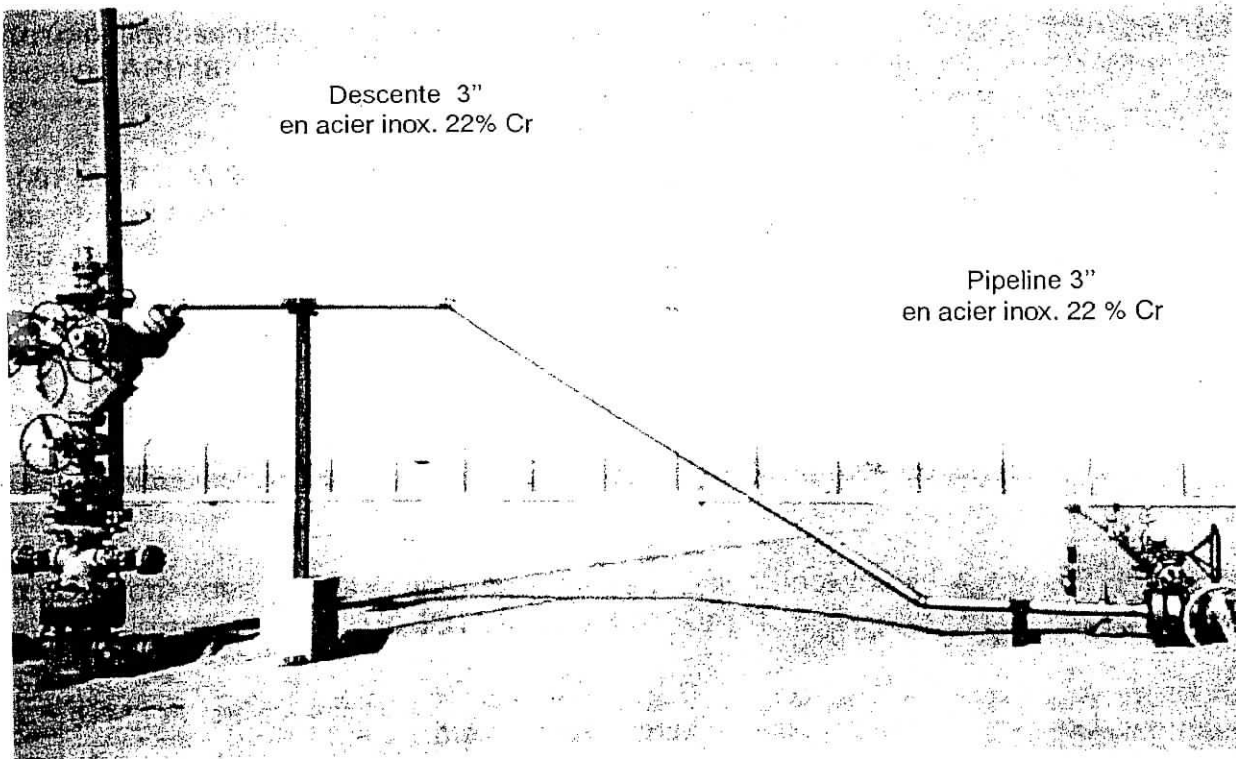
3.4.1- Tubing

- Le tubing est composé de plusieurs tubes sans soudure en acier inoxydable, de 10 à 12 m de longueur, filetés aux extrémités.
- La profondeur des puits est d'environ 2300 m.
- L'acier inoxydable est de spécification API 5AC grade L 80-13 Cr.
- Le diamètre du tubing est de 3 " ½.

3.4.2- Réseau de collectes

- La liaison entre la tête de puits et l'unité de déshydratation se fait au moyen d'une descente, un pipeline (photographie 2) et le collecteur principal.
- La descente en acier inoxydable à 22 % de chrome a un diamètre de 3". Elle est raccordée à un pipeline en acier inoxydable à 22 % Cr de diamètre 3". Le pipeline est raccordé au collecteur principal de 6" de diamètre qui achemine le gaz vers l'unité de déshydratation.
- Le gaz naturel déshydraté qui sort de cette unité est acheminé vers la centrale électrique via un pipe en acier au carbone qui est protégé cathodiquement par Sonelgaz.

(Voir plan de situation du réseau de collectes In Salah en annexe)



Photographie 2 : Descente en acier inoxydable 22 %Cr dans le champ de In Salah

4- Spécifications des aciers utilisés

Dans les installations de production de gaz, trois grands types d'aciers sont généralement utilisés :

- L'acier au carbone
- L'acier inoxydable à 13 % de chrome
- L'acier inoxydable austéno-ferritique (duplex) à 22 % de chrome

4.1- L'acier au carbone

Il existe deux nuances d'aciers au carbone selon qu'il s'agisse d'un tube de production ou d'un tube de conduite :

- Les **tubes de production** (tubing) sont en acier au carbone sans soudure de spécification **API 5CT Grade N80 [8]**.

API 5CT Grade N80	% C	%Mn	%P max	% S max	%Si	Limite élastique (MPa)	Résistance mini a la traction (MPa)
	-	-	0.03	0.03	-	552 - 758	669

- Les **tubes de conduite** (pipeline) sont des tubes sans soudure de nuance d'acier : **X 52 et X60** (en spécification API) [8]. La spécification API nous renseigne sur la limite élastique de ces tubes .

Nuance API	% C max	% Mn max	% P max	% S max	Limite élastique MPa (psi)	Résistance à la traction (MPa)
X52	0.31	1.35	0.03	0.03	358 (52 000)	489
X60	0.26	1.35	0.03	0.03	413 (60 000)	517

4.2- L' acier inoxydable à 13 % de chrome

Il existe deux nuances d'aciers inoxydables à 13 % de chrome selon qu'il s'agit d'un tube de production ou d'un tube de conduite :

- Les **tubes de production** sont des tubes sans soudure en acier inoxydable martensitiques à 13 % Cr de spécification **API 5CT Grade L80-13Cr** [8].

Grade L80-13 Cr	% C	% Mn	% Cr	% Ni max.	% Cu max.	% P max.	% S max.	% Si max.
	0.15 - 0.22	0.25 - 1.00	12-14	0.5	0.25	0.02	0.01	1.0

Limite élastique (MPa)	Résistance à la traction (MPa)
552	665

- Les tubes de conduite, utilisés pour **les manchettes et descentes**, sont des tubes sans soudure en acier inoxydable **Super martensitiques 13 Cr** , de spécification **API 5LC LC80-130M (13Cr- 5Ni- 0.7Mo)** [8].

% élément	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu max	Si	P max	S max
Grade LC80-130M	0.03	0.50	11.5 - 13.5	4 - 6	0.5 - 1.0	0.1 - 5.0	1.5	0.3	0.20	0.05

Limite élastique (MPa)	Résistance à la traction (MPa)
550	700

Le Super 13Cr a été développé à partir de l'acier inoxydable 13% Cr conventionnel dans le but d'améliorer sa soudabilité (structure martensitique à bas taux de carbone). Le soudage du Super 13 Cr peut être applicable pour les pipes sans traitement thermique après soudage, ce qui n'est pas le cas pour l'acier 13 Cr conventionnel.

4.3- L'acier inoxydable duplex à 22 % de chrome

Le tube sans soudure en acier inoxydable **duplex à 22 % de chrome** utilisé est de désignation ASTM **A790** UNS 31803. Selon la norme ASTM :

- L'acier doit être conforme à la composition chimique suivante :

Acier inox. A790	
C	0.03 max
Mn	2.00 max
P	0.03 max
S	0.02 max
Si	1.00 max
Ni	4.50 - 6.50
Cr	21.00 – 23.00
Mo	2.50-3.50
N	0.08-0.20

- Le produit doit être conforme aux propriétés mécaniques suivantes :

Désignation UNS	Résistance à La rupture (MPa)	Limite élastique (MPa)	Allongement en 50 mm, %	Dureté max.	
				Brinell	Rockwell C
S31803	620	450	25	290	30.5

- Ce tube doit être livré laminé à froid, hypertrempé et décapé blanc.

Désignation UNS	Température °C	Trempe
S31803	1020 - 1100	Refroidissement rapide à l'air ou à l'eau

- L'acier inoxydable 22% Cr possède une bonne soudabilité. Les procédés de soudage les plus appropriés sont le soudage manuel à l'arc métallique, à électrodes enrobées ou le soudage à l'arc sous gaz de protection. Un traitement thermique après soudage n'est pas nécessaire.

CHAPITRE C

PARTIE EXPERIMENTALE

1- Introduction	40
2- Caractérisation métallurgique	40
• Détermination de la composition chimique	
• Analyse métallographique	
• Etude de soudabilité	
3- Etude électrochimique	47

1- Introduction

La visite sur site à Hassi R'Mel et In Salah a permis d'orienter l'étude expérimentale.

Dans des conditions de pressions, températures et débits données, et pour une composition de gaz brut spécifique, le choix de la nuance d'acier est basé essentiellement sur :

- la résistance à la corrosion
- les propriétés mécaniques
- la soudabilité.

La partie expérimentale, objet du présent projet, consiste à caractériser les nuances d'aciers suivantes :

- l'acier inoxydable super martensitique à 13 % Cr
- l'acier inoxydable duplex à 22 % Cr

du point de vue soudabilité et propriétés mécaniques d'une part, et comportement électrochimique d'autre part.

2- Caractérisation métallurgique

La caractérisation métallurgique consiste à déterminer la composition chimique de chaque échantillon, à analyser la microstructure et à étudier la soudabilité.

2.1- Détermination de la composition chimique

Il s'agit d'abord de vérifier la conformité aux normes des aciers choisis; la composition chimique de chaque échantillon doit être déterminée.

Cette vérification se fait par spectrométrie à rayons x au Centre de Recherche et Développement de SONATRACH / Boumerdes (CRD).

Des échantillons de 15x15 mm² de surface sont prélevés au moyen d'une scie à ruban des tubes suivants :

- tube à 13 % Cr de diamètre 6", soit une épaisseur de 11.0 mm, de provenance de Hassi R'Mel et fourni par l'entreprise japonaise SUMITOMO METALS.
- tube à 22 % Cr de diamètre 6", soit une épaisseur de 11.0 mm, de provenance de In Salah et fourni par SUMITOMO METALS.

Chaque échantillon doit être circonscrit dans un porte-échantillon de diamètre 27 mm et de profondeur de 2 mm (figure 14).

• Principe de la spectrométrie à rayons x

Chaque composant présent dans le métal absorbe le rayonnement x qui arrive à sa surface ; les atomes déstabilisés (passage d'électrons à un niveau d'énergie supérieur) par cet apport d'énergie retrouvent leur état stable par émission de rayonnement x appelé rayonnement caractéristique. L'intensité de ce rayonnement est proportionnelle à la masse atomique des éléments en présence.

A partir du spectre de diffraction de l'échantillon (intensité en fonction de l'angle de diffraction), les paramètres cristallins sont obtenus ; et de ce fait, l'élément correspondant est identifié.

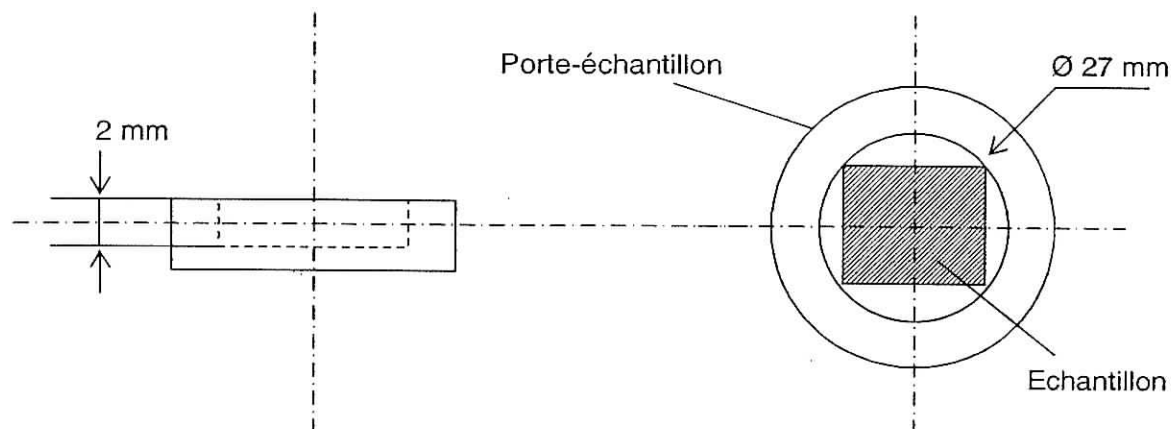


Figure 14 : dimensions du porte-échantillon destiné à la spectrométrie à rayons x

2.2- Analyse métallographique

L'analyse métallographique a pour but de définir la structure cristalline des échantillons. C'est une étude qualitative qui renseigne sur l'historique des aciers à étudier (traitements thermiques et déformations pendant la mise en forme).

Cette étude se fait à l'aide d'un microscope optique après une préparation adéquate des échantillons :

- Les échantillons qui ont servi à la spectrométrie à rayons x sont enrobés à froid dans une résine (aradlite) afin de faciliter leur maniement.
- Les échantillons enrobés doivent subir un polissage mécanique progressif :
 - polissage grossier à l'aide des disques de papiers abrasifs en carbure de silicium, selon une granulométrie décroissante des grains de SiC : 120, 180, 240, 400, 600, 800 et 1200 p.

- polissage fin avec une pâte diamantée d'une granulométrie de 6 μm , en suspension sur un tissu de polissage imbibé d'un diluant.
- Polissage de finition avec une poudre d'alumine (Al_2O_3) de granulométrie 0.05 μm , en suspension sur un tissu en soie imbibée d'eau distillée.
- la surface à observer doit être attaquée chimiquement pour pouvoir distinguer les joints de grains et les phases en présence :
 - l'acier inoxydable super martensitique est pendant 30 s par le réactif de Villela (1g d'acide picrique, 5 ml de HCl et 100 ml d'éthanol)
 - l'acier inoxydable duplex est attaqué pendant 2 mn par une solution de 50 ml HNO_3 , 100 ml HCl, et 450 ml éthanol [9].

2.3- Etude de soudabilité

Cette partie consiste à comparer la soudabilité de l'acier super martensitique et l'acier duplex. Il s'agit donc de caractériser la soudure au moyen d'une série d'essais mécaniques visant à s'assurer de la qualité du soudage et à vérifier la résistance des cordons de soudure. Le soudage s'effectue à l'entreprise GTP (Grands Travaux Pétroliers).

Pour chacune des deux nuances :

- le tube est découpé en deux tronçons de 150 mm de long (figure 15)
- les bords à souder sont préparés : un chanfrein en V est usiné selon la figure 15
- le procédé de soudage utilisé est le TIG
- lors de la soudure, le tube est horizontal fixe et le soudage est montant
- le soudage se fait sans préchauffage

Définition du procédé TIG [w].:

Le soudage TIG (Tungsten Inert Gas) ou GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) est un procédé à l'arc sous protection de gaz inerte avec une électrode infusible (tungstène).

Le soudage est réalisé à partir d'un arc électrique créé et entretenu entre l'électrode infusible de tungstène (de \varnothing 1,0 mm à \varnothing 8,0 mm) et la pièce à souder.

Le métal d'apport (baguette de fil dressé de \varnothing 0,8 mm à \varnothing 4,0 mm) est amené manuellement dans le bain de fusion.

L'énergie calorifique de l'arc fait fondre localement la pièce à assembler et le fil d'apport métallique pour constituer le bain de fusion et après refroidissement le cordon de soudure. Le bain de fusion est protégé de l'atmosphère externe par un cône invisible d'inertage de gaz (de 8 à 12 litres/minute) de protection (Argon).

Un générateur électrique fournit le courant continu ou alternatif avec une intensité variant de 5 à 300 ampères en fonction de différents paramètres comme le diamètre du fil, la position de soudage, le type d'assemblage, la dimension et la nuance des pièces à assembler. La polarité de l'électrode est toujours négative en courant continu (polarité directe).

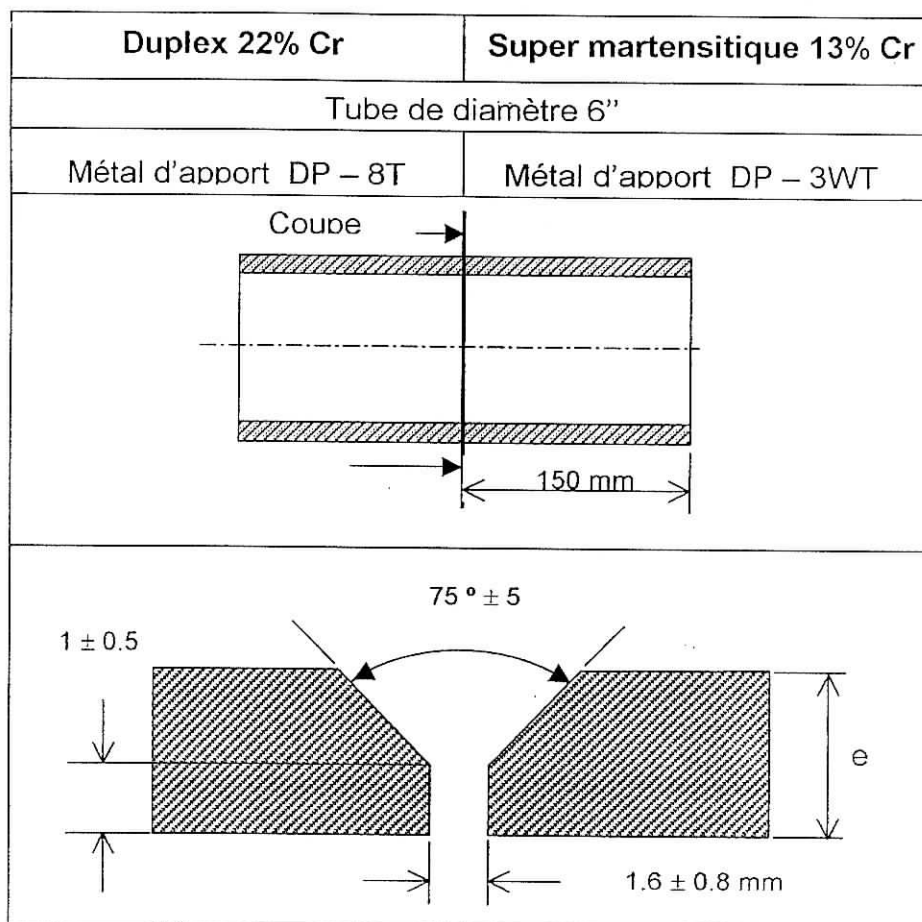


Figure 15 : Préparation des échantillons pour le soudage

Le métal d'apport DP-3WT choisi pour le soudage du super martensitique est en acier inoxydable super duplex à 25 % Cr. La composition de ce métal est donnée dans le tableau 13.

Le métal d'apport DP-8T choisi pour le soudage du duplex est en acier inoxydable duplex à 22 % Cr. La composition de ce métal est donnée dans le tableau 13.

composition chimique (%)	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N
DP- 3WT	0.017	0.31	0.51	0.018	0.001	0.52	9.3	25.7	3.18	2.03	0.26
DP- 8T	0.007	0.04	1.61	0.008	0.001	--	8.4	22.1	3.26	--	0.1

Tableau 13 : composition chimique des métaux d'apport

2.3.1- Essai de traction

L'essai de traction a pour but de déterminer la résistance à la rupture du cordon de soudure. Pour cela, des éprouvettes de traction sont usinées selon la figure 16.

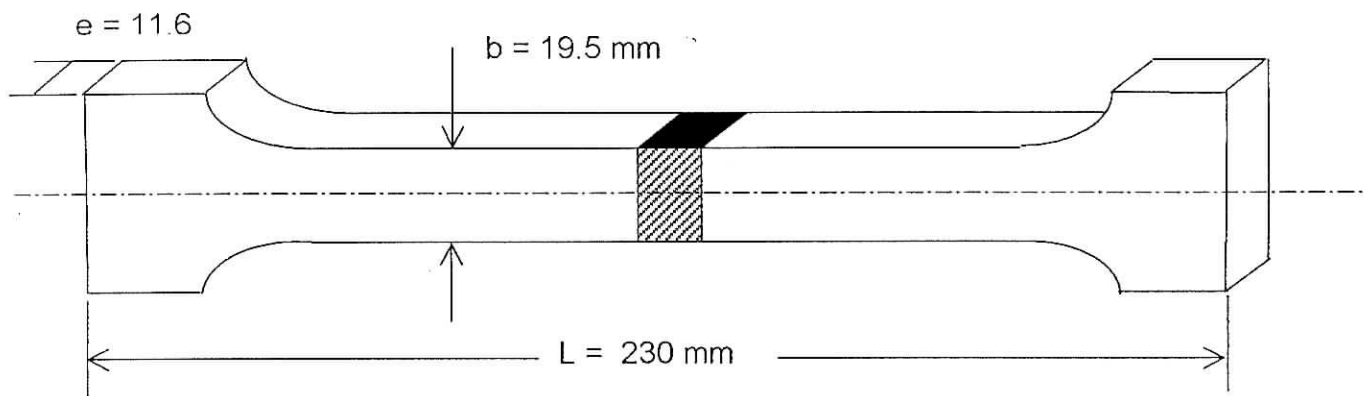


Figure 16 :
Dimensions d'éprouvette pour essai de traction

L'essai de traction permet de déterminer les différents paramètres qui caractérisent la résistance mécanique en appliquant une charge croissante aux deux extrémités de l'éprouvette et selon son axe longitudinal.

Dans le cas de caractérisation du cordon de soudure, le résultat recherché est une rupture hors soudure de l'éprouvette.

Deux tractions sont effectués afin de confirmer les valeurs de la résistance à la rupture.

2.3.2- Essai de résilience

La résilience caractérise la résistance au choc d'un matériau, et qui exprime l'énergie absorbée pour la rupture par choc d'un barreau, ramené à l'unité de section. On étudie la résistance au choc des organes sujets à des efforts violents et répétés.

Les essais au choc se font à l'aide d'appareils spéciaux, tels que le mouton-pendule de Charpy à déplacement angulaire. On mesure le travail absorbé pour causer la rupture, et on en déduit la résilience en faisant le quotient de cette quantité de travail exprimée en kg.m par la section en cm^2 .

Plus la résilience est grande, moins le métal est fragile. La trempe diminue la résilience et le recuit l'augmente.

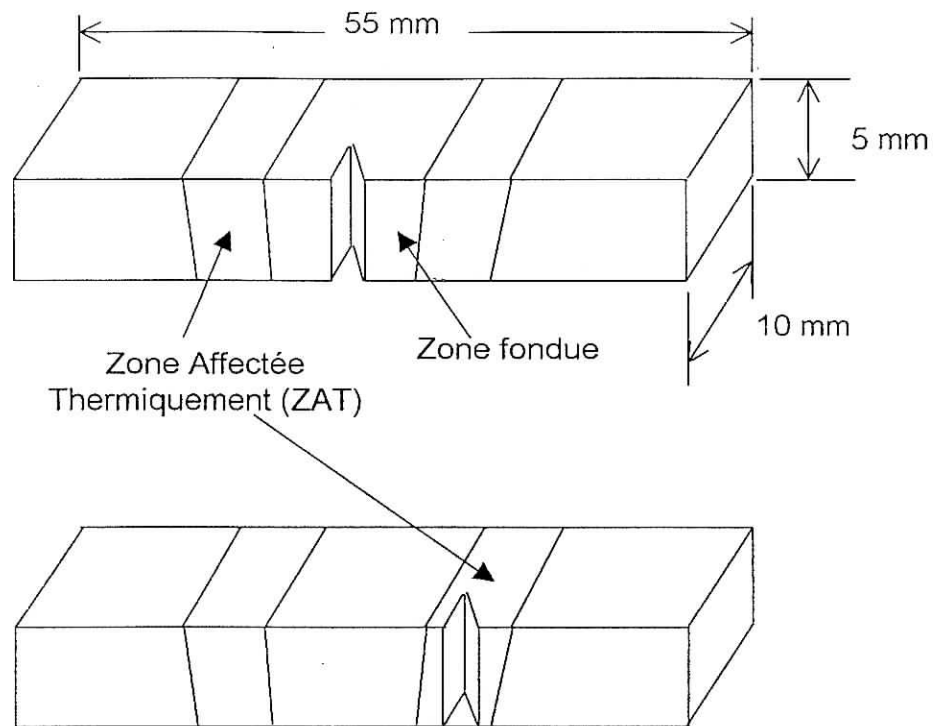


Figure 17 : Dimensions des éprouvettes pour essai de résilience

L'essai de résilience se fait sur le cordon de soudure appelé zone fondue puis sur la zone affectée thermiquement (ZAT) en changeant l'emplacement de l'entaille (figure 17).

La température d'essai est de -10°C .

Le nombre des essais est de trois pour chaque zone.

2.3.3- Essai de dureté Vickers

L'essai de dureté a pour but de déterminer la résistance qu'un matériau oppose à la pénétration d'un corps plus dur.

La dureté est souvent mesurée parce qu'elle est un repère commode, très sensible aux variations de structure et de composition chimique. Pour la mesurer, plusieurs méthodes sont classées selon la nature et la forme du poinçon, et la grandeur mesurée (profondeur ou diamètre de l'empreinte).

La méthode utilisée est la méthode Vickers qui consiste à appliquer sur l'échantillon à étudier une pyramide de diamant à base carrée, d'angle au sommet égal à 136° , soumise à une charge constante.

Le nombre de dureté Vickers HV est le rapport de la charge P à la surface S de l'empreinte. La grandeur mesurée après l'essai est la diagonale d de l'empreinte.

La dureté Vickers est égale à **[10]** :

$$HV = \frac{P}{\frac{\frac{1}{2} \cdot d^2}{\sin 136^\circ}} = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

La mesure de la dureté se fait suivant les repères donnés sur la figure 18.

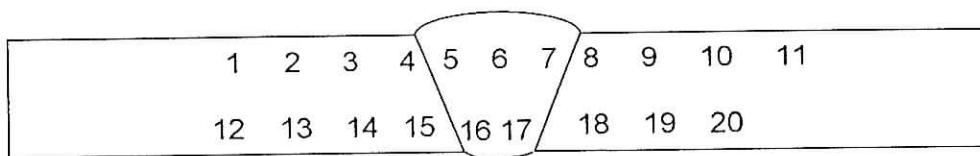


Figure 18 : Points de mesure de la dureté

2.3.4- Essai de pliage

Le pliage d'une tôle consiste en la réalisation d'une déformation permanente, rectiligne, caractérisée par un rayon de courbure et par un angle constants sur toute la longueur du pli.

L'opération est exécutée sur des presses- pileuses (figure 19) ou la tôle est fléchie entre appuis par un poinçon à déplacement vertical.

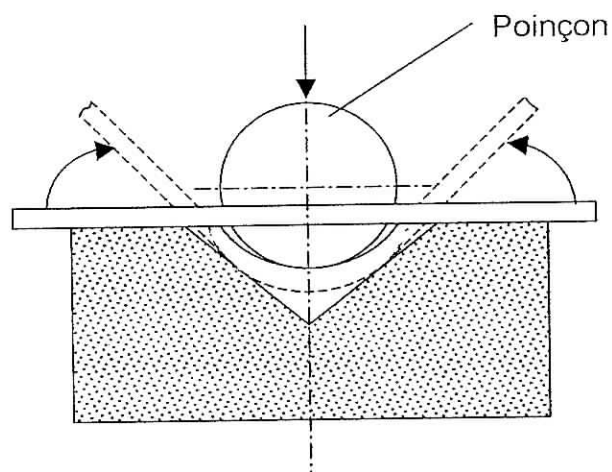


Figure 19 : Principe de la presse-pileuse

Pour mieux caractériser la soudure, on procède à un pliage à l'endroit (face bend) puis à un pliage à l'envers (Root bend) (figure 20).

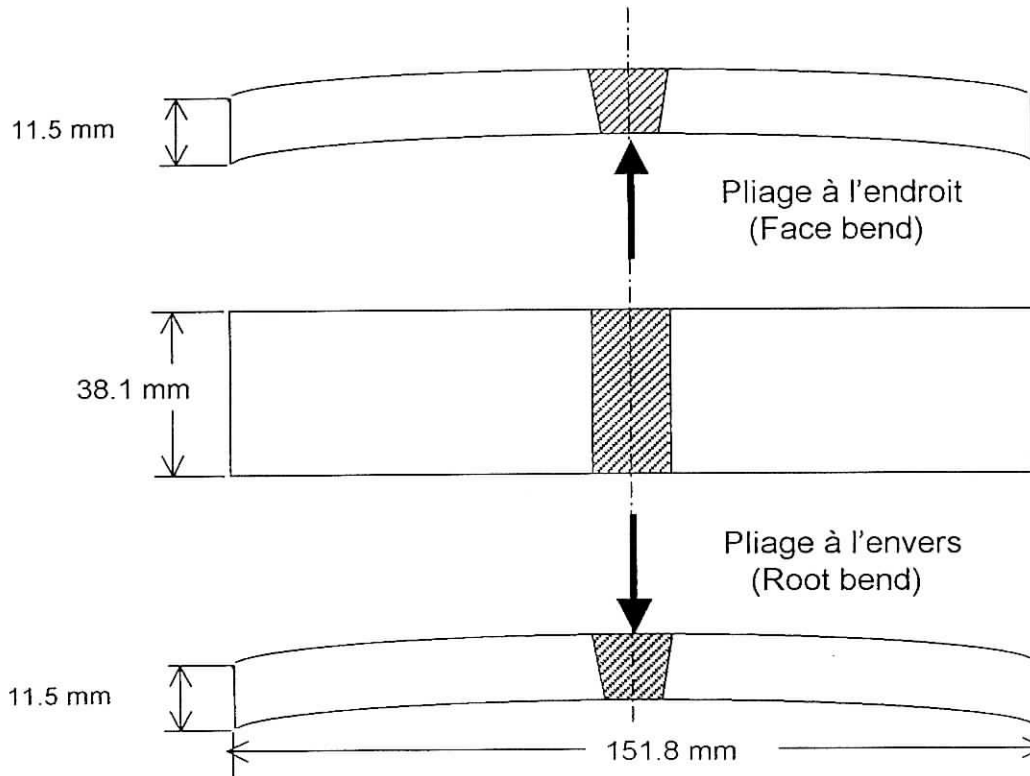


Figure 20 : Dimensions des éprouvettes pour pliage

3- Etude électrochimique

L'étude électrochimique a pour but de comparer la résistance à la corrosion des deux nuances d'aciers inoxydables dans un milieu acide en présence de chlorures et de CO_2 , en faisant varier la température d'essai (20 ° C et 60° C).

L'étude consiste à :

- tracer les courbes de polarisation des deux nuances d'aciers à l'aide d'un potentiostat
- observer par microscope optique la surface de l'électrode après chaque essai
- identifier les produits de corrosion par observation au microscope électronique à balayage suivie d'une diffraction à rayons x.

3.1- Préparation des échantillons

Les échantillons destinés aux essais électrochimiques de dimensions $15 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$.

La préparation de l'électrode de travail se fait comme suit :

- Un fil électrique inséré dans un étui en plastique est légèrement soudé à l'échantillon avec de l'étain.
- L'échantillon est enrobé à froid de sorte que la soudure fil électrique - échantillon soit recouverte.
- Après durcissement de la résine, la surface de l'électrode doit subir un polissage mécanique grossier à l'aide des disques de papiers abrasifs en carbure de silicium, selon une granulométrie décroissante des grains de SiC : 120, 180, 240, 400, 600, 800 et 1200 p.

3.2- Conduite des essais

L'essai électrochimique est conduit à l'aide d'un potentiostat par la méthode de polarisation potentiodynamique.

Le potentiostat fournit une différence de potentiel continue U entre les bornes «électrode de travail» et «contrôle» alimentant (intensité I) une résistance d'utilisation qui, en électrochimie, est une cellule d'électrolyse.

Lors du tracé potentiodynamique de la courbe de polarisation anodique d'un alliage plongé dans un électrolyte oxygéné, trois domaines peuvent être distingués si cet alliage est passivable [12] :

- Pour les tensions les plus faibles, la densité de courant croît avec la polarisation ; elle correspond à la dissolution anodique de l'alliage ;
- Pour des tensions supérieures à une valeur bien définie (tension de passivation), la densité de courant devient négligeable : elle correspond uniquement à l'entretien et à la croissance d'une couche de passivation ;
- Au-dessus de la tension minimale de dégagement de l'oxygène, la densité de courant croît à nouveau avec la polarisation.

3.2.1- Conditions opératoires

Une comparaison implique que les conditions opératoires soient les mêmes pour les deux acier inoxydables.

Le montage de l'expérience est schématisée dans la figure 21. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- L'électrolyte est une solution d'eau distillée acidifiée à $\text{pH} = 3.5$ par addition d'acide chlorhydrique HCl, et contenant 100 mg de NaCl par litre d'eau.
- L'électrode de travail (acier enrobé et relié à un fil électrique) est placée dans la solution électrolytique. L'électrode a une surface exposée à l'électrolyte de 2.25 mm^2 .

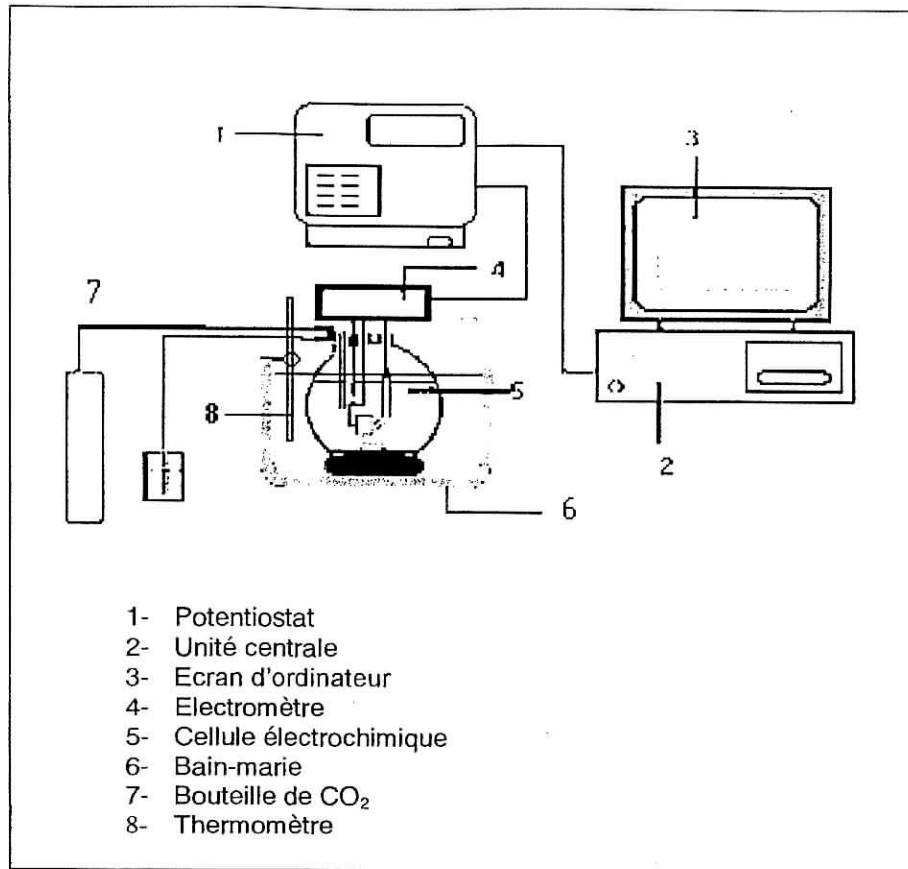


Figure 21 :
 Schéma du montage électrochimique

- L'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturée ($E_{ECS} = 0.246 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène).
- L'expérience est conduite à 20 °C et à 60 °C. Cette dernière température est atteinte par un bain-marie dans lequel baigne la cellule.
- Pour augmenter l'agressivité du milieu, la solution électrolytique est soumise, pendant toute la durée de l'expérience, à un barbotage de CO₂ de pression de sortie d'environ 2 bars.

3.2.2- Réglage du potentiostat

Le potentiostat est relié à un micro-ordinateur sur lequel un logiciel de mesure de corrosion est installé permettant de tracer les courbes potentiel en fonction de l'intensité du courant et de calculer plusieurs paramètres électrochimiques (potentiel d'équilibre, potentiel et courant de corrosion, vitesse de corrosion, pentes anodiques et cathodiques ...).

Le logiciel est le 352 Soft Corr III corrosion measurement software for windows, version 3.05, 1997.

Avant de lancer les manipulations, un réglage spécifique (setting up) du potentiostat s'impose. Certaines valeurs doivent être insérées :

Acier inox	Densité (g/cm ³)	Masse équivalente (g)	Surface de l'électrode (cm ²)	Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel min (V)	Potentiel max (V)
Duplex	7.85	28	1.5 x 1.5	1	- 0.25/ Ec *	1.6
Super martensitique	7.73	28	1.5 x 1.5	1	- 0.25/ Ec *	1.6

* Ec ... Potentiel d'équilibre

Tableau 14 : Réglage du potentiostat

3.2- Examen du film passif

3.2.1- Evaluation microscopique des piqûres

Après chaque essai de corrosion, les échantillons doivent être observés au microscope optique : mise en évidence de la corrosion par piqûres. Un grossissement $\times 100$ suffit à l'évaluation des piqûres.

On observe tous les échantillons après les essais de corrosion (à 20 °C comme à 60 °C).

3.2.2- Analyse des produits de corrosion

Les échantillons choisis sont issus de l'essai de corrosion à 60° C.

Pour mieux comprendre le processus de corrosion mis en jeu, un examen du film passif s'avère intéressant. Pour cela, une observation au microscope électronique à balayage (MEB) permet de distinguer les produits de corrosion, et la diffraction à rayon x permet de les identifier.

Le microscope électronique à balayage

Le principe général du microscope électronique à balayage consiste à focaliser, à l'aide d'une sonde électronique, un faisceau très fin d'électrons sur une aire réduite de la surface de l'échantillon, puis à balayer la surface.

L'interaction électrons- matière donne lieu à des rayonnements caractéristiques captés et transformés en signal électrique par un détecteur approprié. Le signal détecté est amplifié puis focalisé sur un tube à écran. Une image de l'échantillon est obtenue après balayage complet de l'écran.

Avec le MEB, on peut se concentrer sur une piqûre et observer la forme des dépôts de corrosion.

La diffraction à rayons X

A partir du spectre de diffraction de l'échantillon (rayonnement X caractéristique), sont obtenus les indices cristallins hkl déterminés par la relation de Bragg qui traduit la condition de réflexion du rayon incident par les plans réticulaires :

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Avec :

- n : l'ordre de réflexion
- λ : longueur d'onde du rayon
- d_{hkl} : distance inter-réticulaire
- θ : l'angle de Bragg, angle formé par le plan hkl et le rayon incident ou de réflexion

la diffraction à rayons x est complémentaire à la microscopie électronique à balayage, car elle permet de connaître la nature des dépôts.

CHAPITRE D

RESULTATS ET ETUDE COMPARATIVE

1-Résultats de la caractérisation métallurgique	53
2-Résultats de l'étude électrochimique	60
3-Aspect économique	72

1- Résultats de la caractérisation métallurgique

1.1- Composition chimique

La fluorescence x a donné les résultats suivants :

Elément %	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Co	V
Duplex	66.934	21.333	6.233	1.377	0.652	0.073	0.007	0.077
	S	P	Ti	Al	Mo	Nb	W	C
	0.015	0.027	0.005	0.042	3.155	0.010	0.017	0.039

Elément %	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Co	V
Super martensitique	79.44	13.55	5.228	0.606	0.206	0.013	<0.001	0.031
	S	P	Ti	Al	Mo	Nb	W	C
	0.003	0.009	0.065	0.028	0.749	0.002	<0.001	0.085

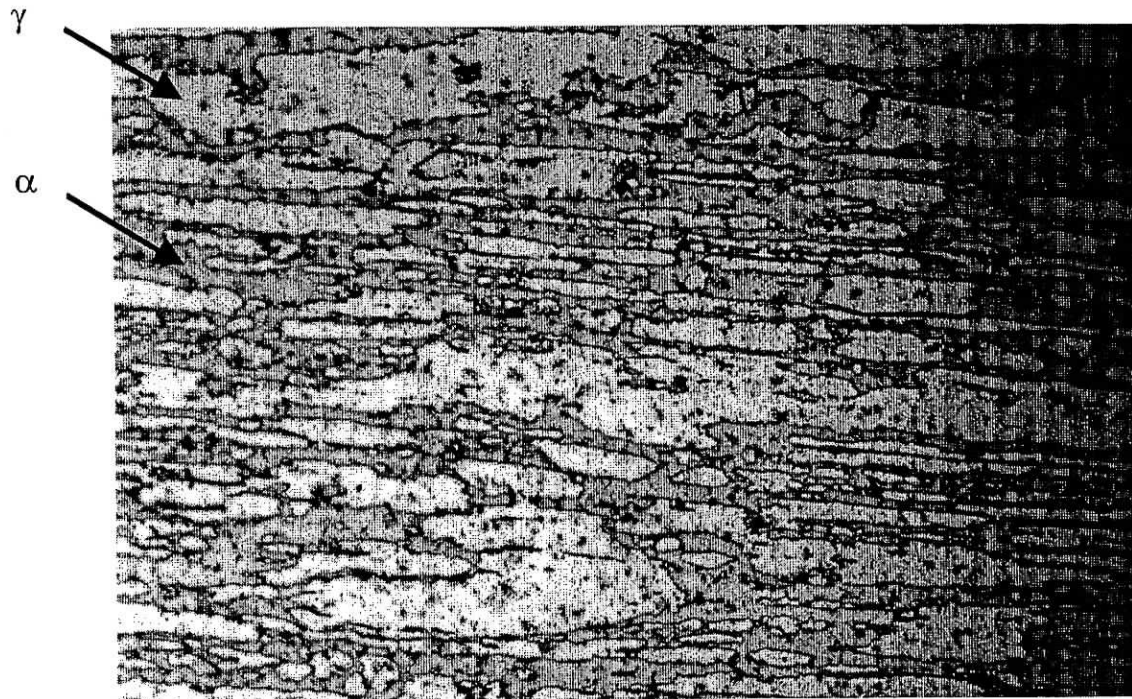
Les compositions chimiques sont conformes aux normes (voir Chapitre B, spécification des aciers).

1.2- Analyse métallographique

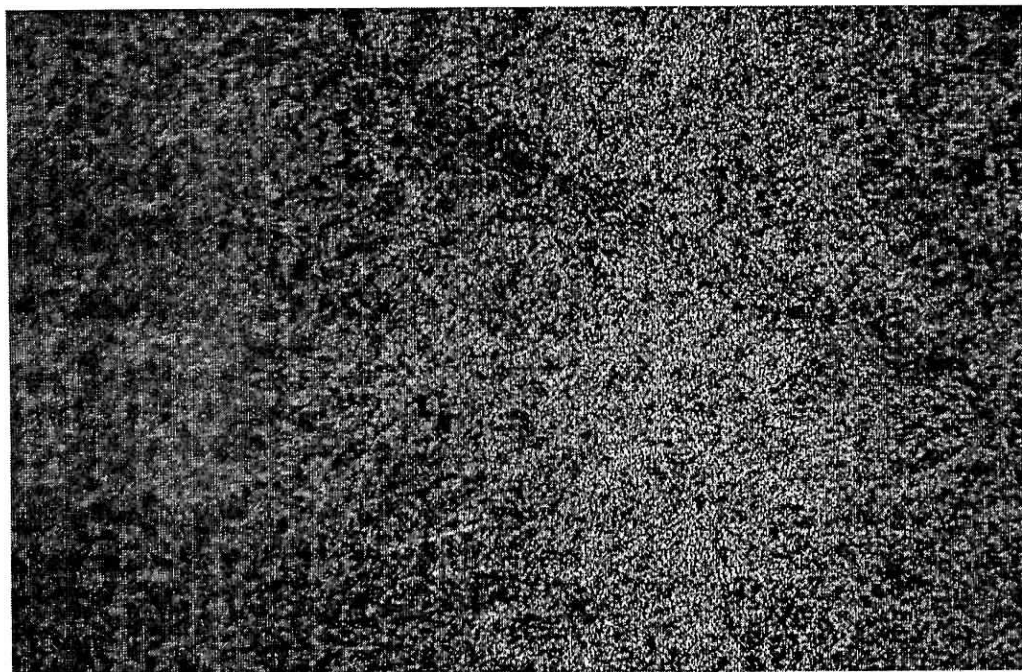
Chacune des nuances d'acier observée au microscope optique a la structure attendue, à savoir une structure austéno-ferritique pour l'acier inoxydable à 22 % Cr et une structure martensitique pour l'acier inoxydable à 13 % Cr.

La micrographie 1 permet de distinguer les deux phases ferritique (en gris foncé) et austénitique (en gris clair). C'est une structure en bandes, expliquée par la déformation plastique subie pendant le laminage à froid (tubes sans soudure).

La micrographie 2 même si elle est légèrement floue, montre une structure martensitique homogène obtenue par chauffage et maintien au-dessus de 950°C suivi d'un refroidissement rapide de l'alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ .



Micrographie 1 : *Microstructure de l'acier inoxydable duplex . 100x*



Micrographie 2 : *Microstructure de l'acier inoxydable supermartensitique. 200x*

1.3- Etude de soudabilité

Avant d'analyser les résultats des essais mécaniques, il est intéressant de se rapporter au diagramme WRC (voir Chapitre A, § 2.5.3) pour positionner les deux nuances de métal d'apport à partir du nickel équivalent et du chrome équivalent :

Super Duplex DP-3WT :

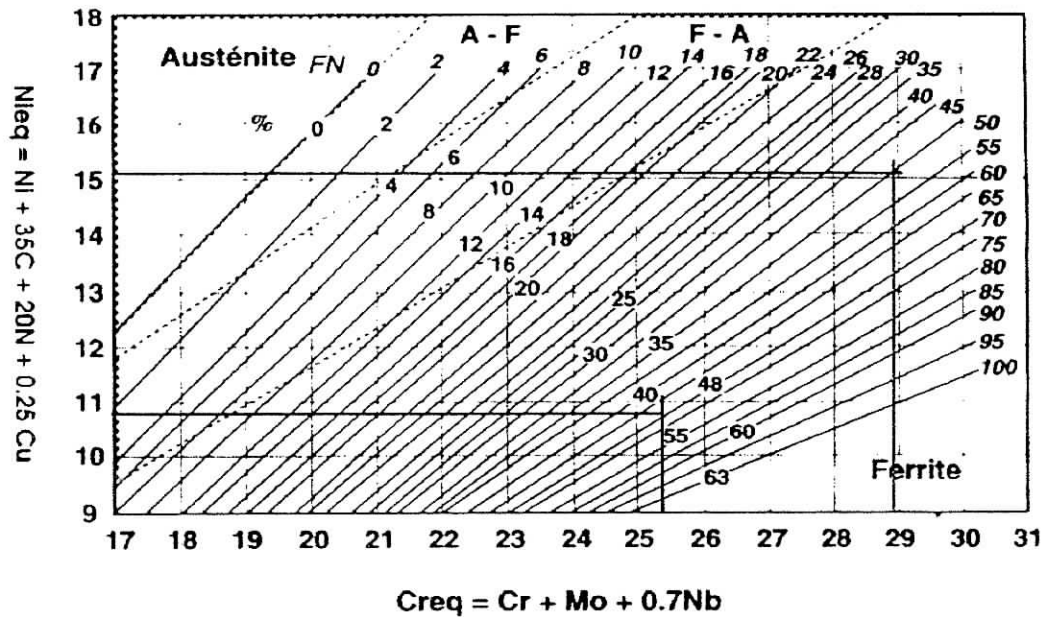
$$\text{Ni eq} = 9.3 + 35 \times 0.017 + 20 \times 0.26 + 0.25 \times 0.52 = 15.22$$

$$\text{Cr eq} = 25.7 + 3.18 + 0.7 \times 0.01 = 28.88$$

Duplex DP-8T:

$$\text{Ni eq} = 8.4 + 35 \times 0.007 + 20 \times 0.1 = 10.65$$

$$\text{Cr eq} = 22.1 + 3.26 + 0.7 \times 0.01 = 25.37$$



Ce diagramme permet de prévoir la structure des joints soudés après solidification rapide. On remarque que les deux métaux d'apport fondus (après soudage) ont un **taux de ferrite d'environ 50 %**, ce qui est appréciable car offrant de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion.

1.3.1- Essai de traction

Les résultats des essais de traction sur les deux nuances d'acier inoxydable sont les suivants :

a) Acier inoxydable supermartensitique

Pour les deux essais de traction effectués sur cet acier, la rupture s'est produite hors soudure. Le tableau suivant donne la charge de rupture de l'éprouvette :

Essai	Eprouvette			Charge de rupture (daN)	Résistance rupture (daN/mm ²)	Résistance moyenne
	b (mm)	e (mm)	Section (mm)			
Traction 1	19.07	11.3	215.49	17 400	80.74	80.17
Traction 2	19.60	11.6	227.36	18 100	79.60	

b) Acier inoxydable duplex

Pour les deux essais de traction effectués sur cet acier, la rupture s'est produite hors soudure. Le tableau suivant donne la charge de rupture de l'éprouvette :

Essai	Eprouvette			Charge de rupture (daN)	Résistance rupture (daN/mm ²)	Résistance moyenne
	b (mm)	e (mm)	Section (mm)			
Traction 1	19.05	11.1	211.45	16 200	76.61	76.84
Traction 2	19.05	11.1	211.45	16 300	77.08	

La charge de rupture de l'acier duplex est légèrement inférieure à celle de l'acier supermartensitique. Cette différence peut être due aux petites variations des dimensions des éprouvette à traction.

Ces résultats supposent que le soudage a été correctement effectué pour les deux nuances d'acier. Cependant, si l'un des essais qui suivent (résilience, dureté et pliage) ne donne pas des résultats conformes aux normes, le soudage n'est pas homologué et il doit être revu et refait.

1.3.2- Essai de résilience

Les résultats des trois essais de résilience pour chaque zone (fondue et affectée thermiquement) sont les suivants :

a) Acier inoxydable supermartensitique

Entaille	Essai	Eprouvette	T° essai	Energie de rupture(daJ)	Moyenne des mesures
Zone fondue	1	50x10x10	- 10° C	9.0	13.6
	2			14.8	
	3			17.2	
Zone affectée thermiquement	1			17.6	19.8
	2			19.4	
	3			22.6	

b) Acier inoxydable duplex

Entaille	Essai	Eprouvette	T° essai	Energie de rupture(daJ)	Moyenne des mesures
Zone fondue	1	50x10x10	- 10° C	14.2	10.83
	2			7.1	
	3			11.2	
Zone affectée thermiquement	1			26.2	25.33
	2			24.7	
	3			25.1	

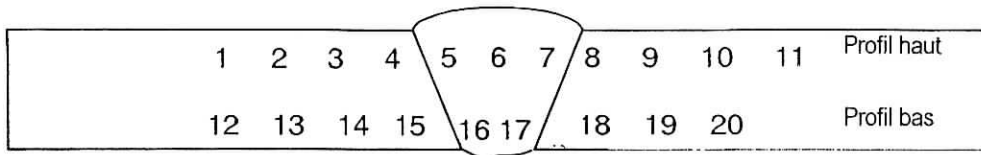
La variation sur les valeurs de l'énergie de rupture de la zone fondue des deux aciers est probablement liée à la nature du métal d'apport : duplex pour le soudage du duplex et super duplex pour le soudage du supermartensitique (voir chapitre C, §2.3).

Après soudage, le super duplex fondu a une charge de rupture de 960 N/mm^2 et le duplex fondu de 780 N/mm^2 ; le super duplex nécessite donc une plus grande énergie de rupture que le duplex.

Selon l'ASME (American Standard Mechanical Engineering) section IX, les valeurs d'énergie de rupture mesurées sont acceptables pour les deux aciers.

1.3.3- Essai de dureté

Les résultats de l'essai de dureté sont :

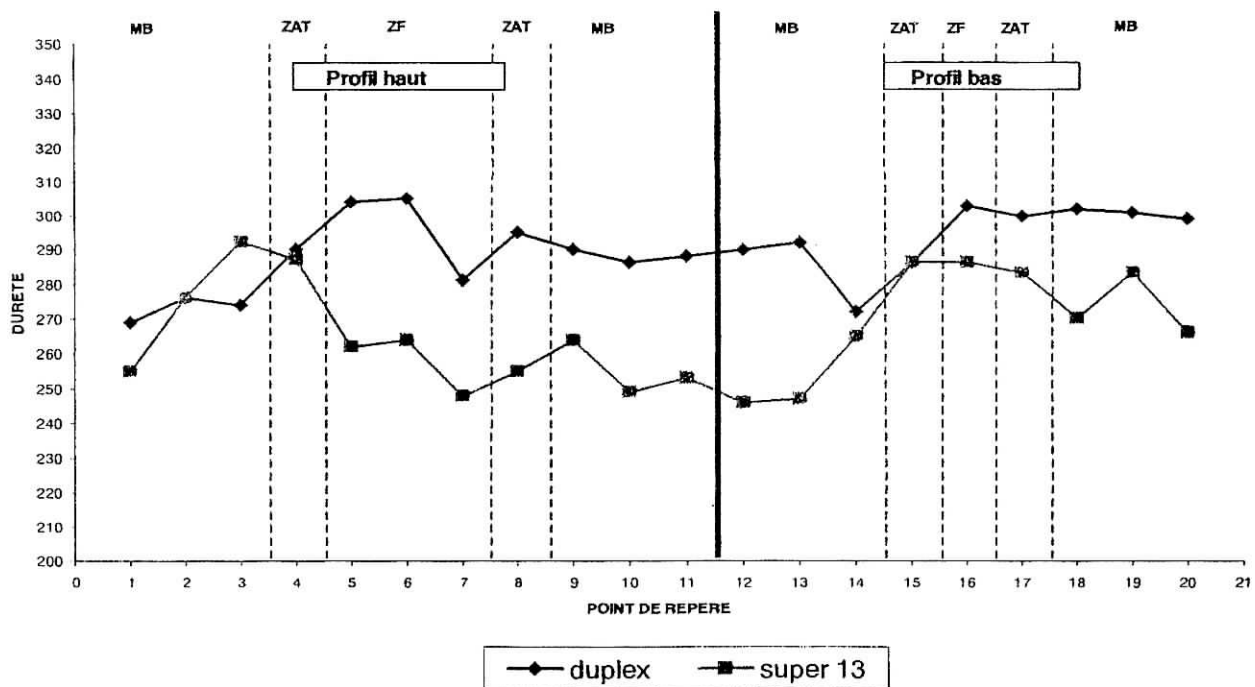


a) Acier inoxydable supermartensitique

Repère	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Dureté HV	255	276	292	287	262	264	248	255	264	249	253	246	247	265	286	286	283	270	283	266

b) Acier inoxydable duplex

Repère	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Dureté HV	269	276	274	290	304	305	281	295	290	286	288	290	292	272	286	303	300	302	301	299



MB : Métal de base

Courbe 1 :

Dureté Vickers (HV10Kg) en fonction du point de repère pour le super martensitique et le duplex ; profil haut et profil bas

La courbe 1 met en évidence :

- L'évolution de la dureté du super martensitique par rapport au duplex : on constate que cette évolution est la même mais à deux niveaux différents ($\Delta HV = 40$ pour le profil haut).
- Une similarité concernant l'évolution de la dureté dans le profil bas pour les deux nuances ($\Delta HV < 20$), ainsi qu'une dureté assez homogène entre la zone fondue et la ZAT.
- La différence entre le profil haut et le profil bas qui est due à la forme trapézoïdale du cordon de soudure : la zone fondue n'est pas aussi importante en terme de volume au niveau du talon que dans la partie haute du chanfrein ; les changements structuraux ne sont donc pas suffisamment importants dans cette basse partie pour faire varier sensiblement la dureté.
- la différence de dureté entre la zone fondue et la ZAT. Cette différence est de l'ordre de 15 HV, ce qui est largement acceptable.

1.3.4- Essai de pliage

Les essais de pliage effectués sur les deux aciers n'ont signalé aucun défaut structurel (fissuration, déchirures, inclusions importantes) .

Selon le code ASME section IX, les deux nuances d'acier ont été correctement soudés et tous les essais sont conformes à ce code.

2- Résultats de l'étude électrochimique

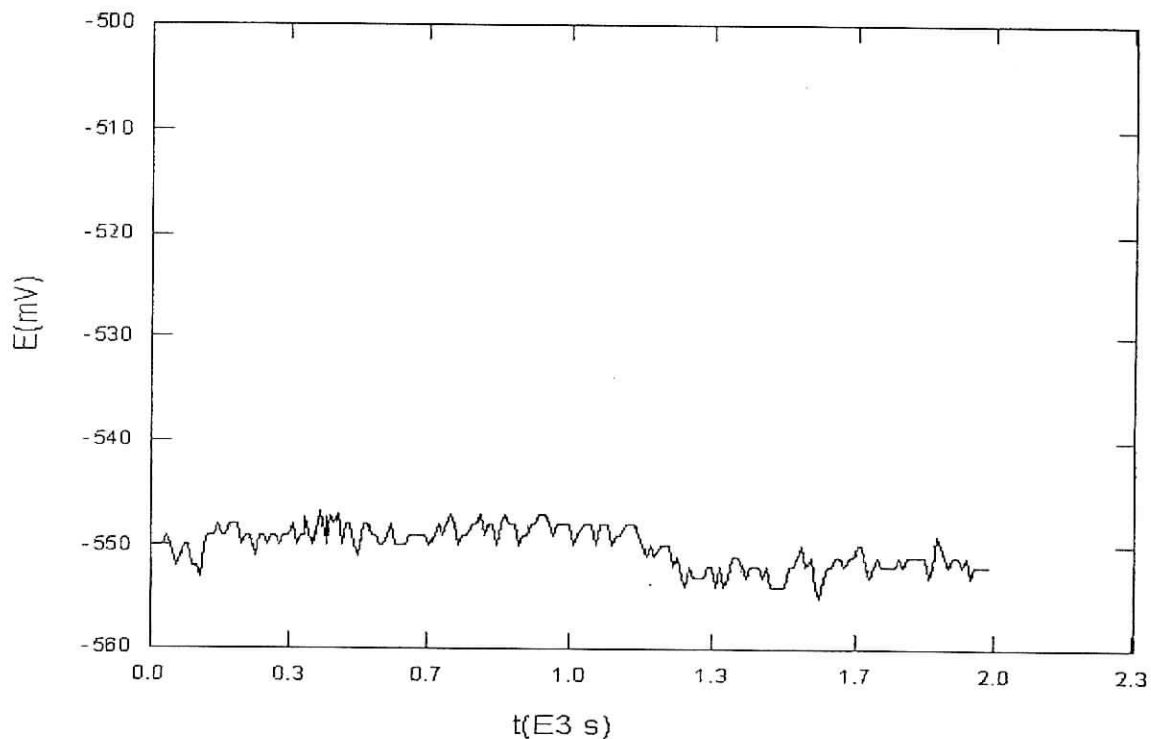
2.1- Courbes de polarisations

Pour obtenir une courbe de polarisation, le système doit d'abord être stabilisé pour fixer le potentiel d'équilibre (potentiel à l'abandon) qui correspond à un courant nul. Ce potentiel est obtenu par la méthode ECORR (voir Chapitre A, §4.2.4).

2.1.1- Essais électrochimiques à 20 ° C

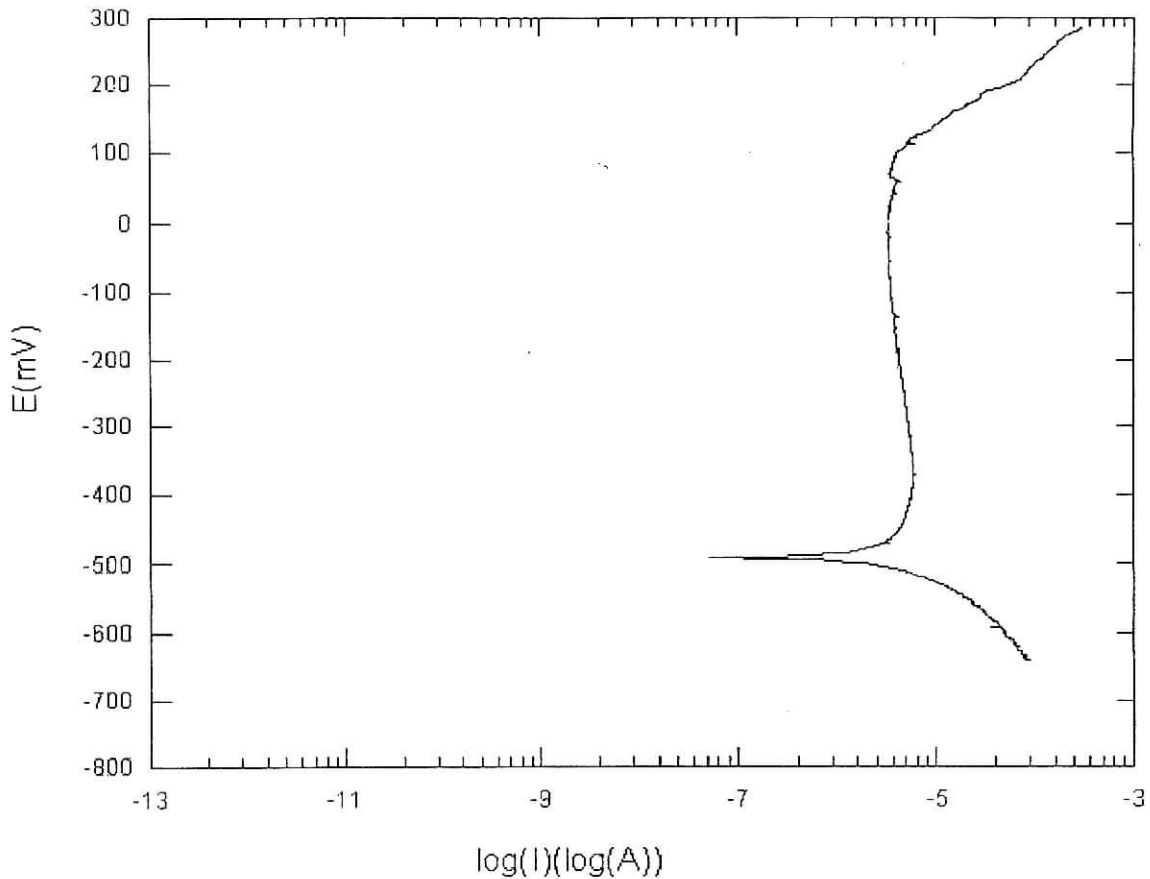
a) Résultats sur l'acier inoxydable supermartensitique

- **Potentiel de stabilisation**



Courbe 2 : Potentiel à l'abandon de l'acier inoxydable supermartensitique à 20 °C

- Courbe de polarisation



Courbe 3 : Courbe de polarisation de l'acier inoxydable supermartensitique à 20 °C

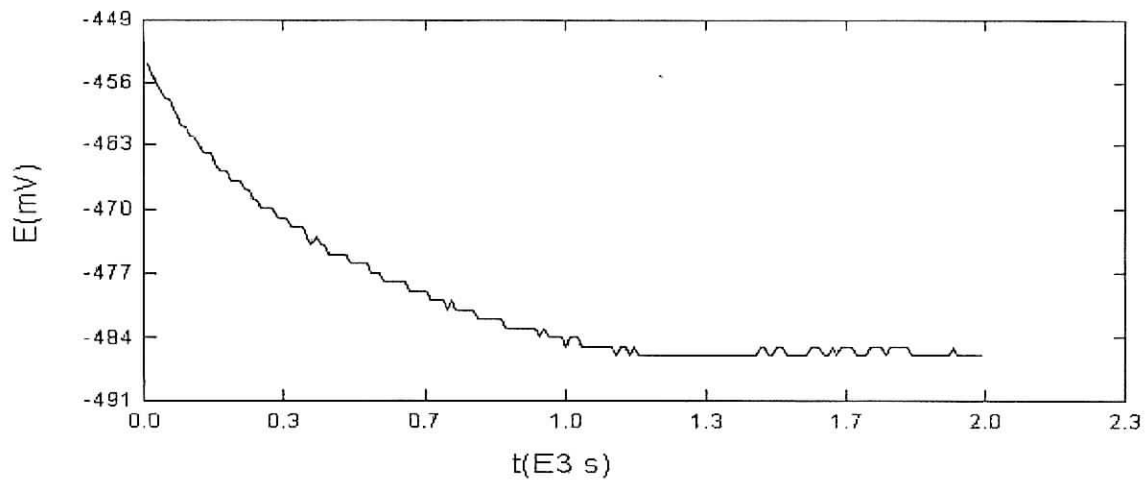
Le logiciel Soft Corr III permet d'obtenir à l'aide du programme QuickCalculation , la vitesse de corrosion, et le potentiel d'équilibre :

Vitesse de corrosion = $68.60 \cdot 10^{-3}$ mm/an
 $E(I=0)$ = - 554.4 mV
 I_{corr} = 5.9 μ A

Un dégagement d'oxygène (oxydation de l'eau) à partir de 100 Mv : limite du palier de passivation du super martensitique à 20 ° C.

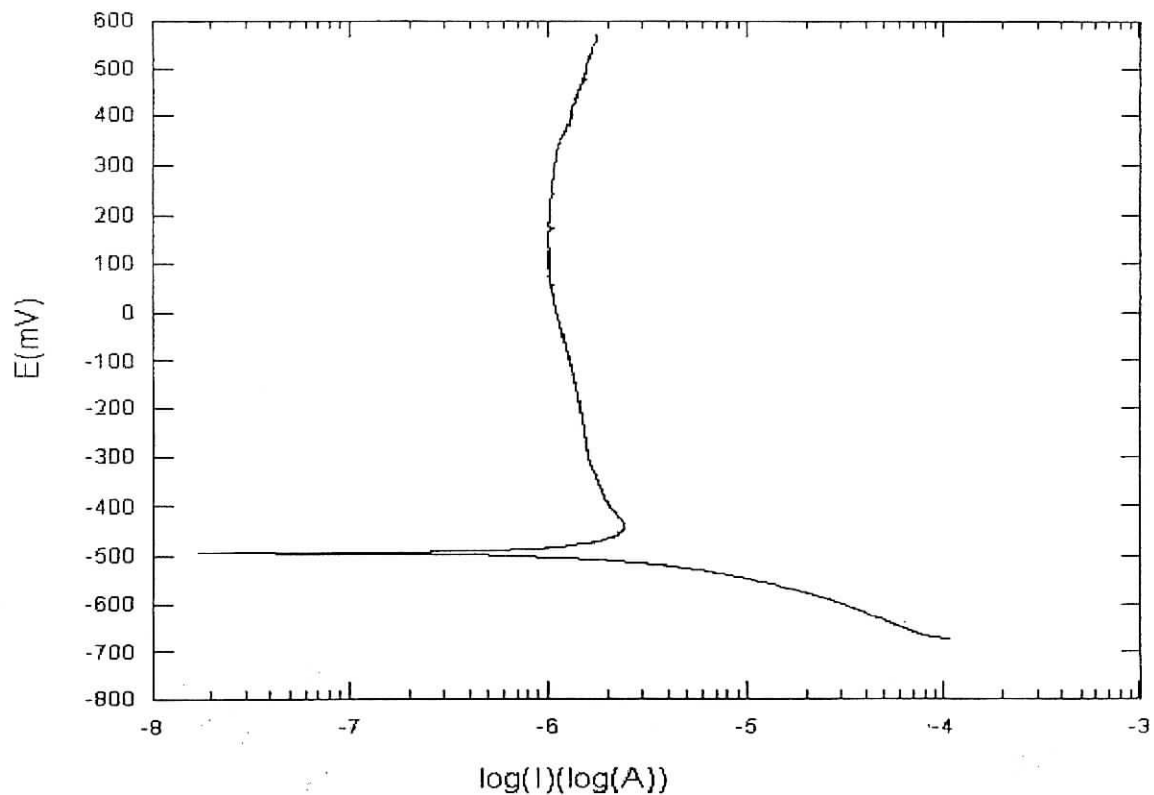
b) Résultats sur l'acier inoxydable duplex

- Potentiel de stabilisation (à l'abandon)



Courbe 4 : Potentiel à l'abandon de l'acier inoxydable duplex à 20 °C

- Courbe de polarisation



Courbe 5 : Courbe de polarisation de l'acier inoxydable duplex à 20 °C

Le programme QuickCalc donne les constantes suivantes :

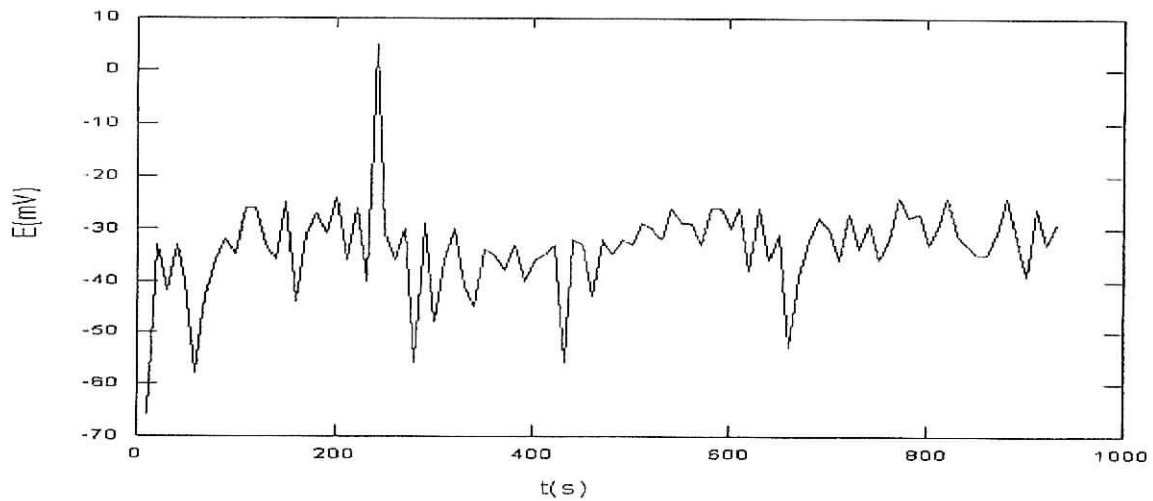
Vitesse de corrosion = $47.36 \cdot 10^{-3}$ mm/an
 $E(I=0)$ = - 490 mV
 I_{corr} = 4.016 μ A

Le palier de passivation du duplex est très large (> 500 mV) comparé à celui du super martensitique.

2.1.2- Essais électrochimiques à 60 ° C

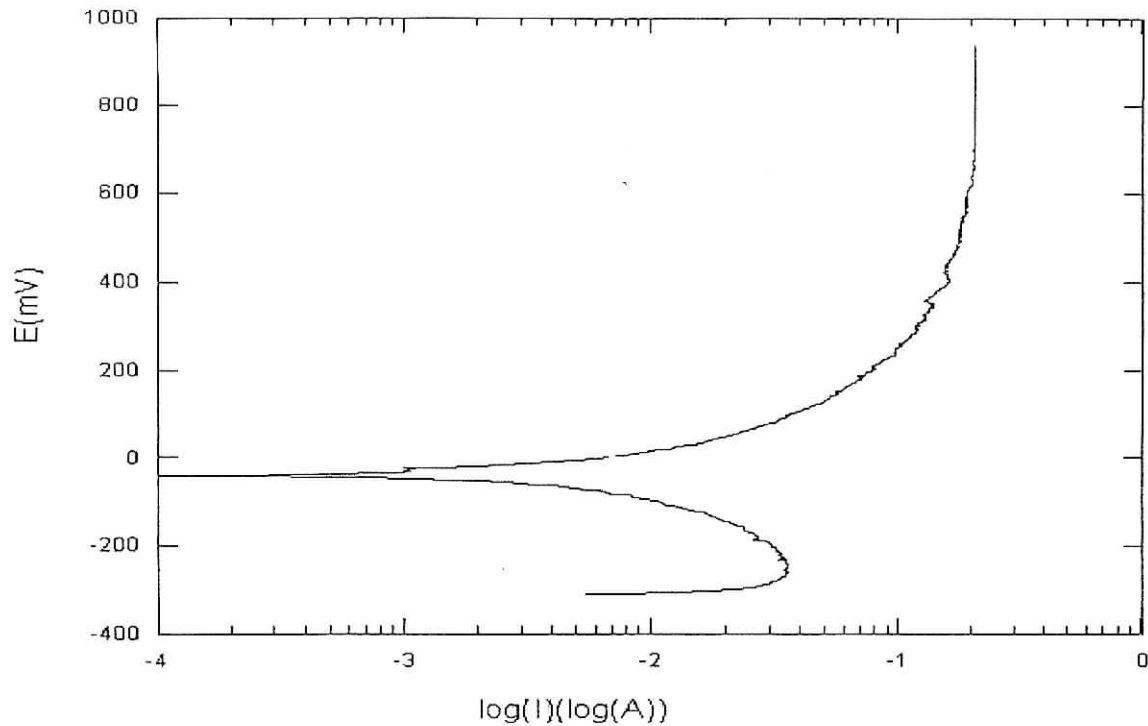
a) Résultats sur l'acier inoxydable supermartensitique

- Potentiel de stabilisation



Courbe 6 : Potentiel à l'abandon de l'acier inoxydable supermartensitique à 60 °C

- courbe de polarisation

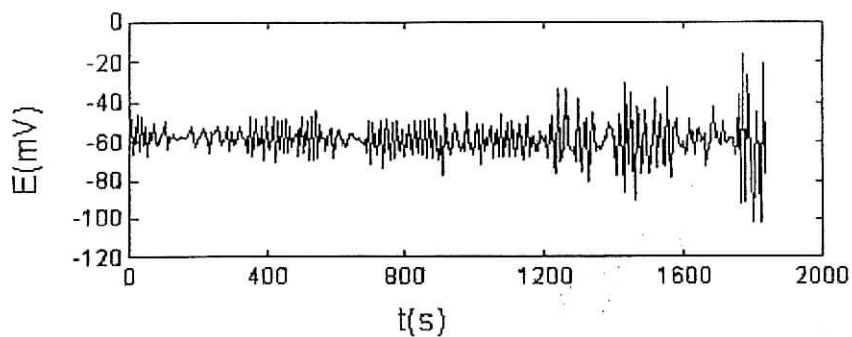


Courbe 7 : Courbe de polarisation de l'acier inoxydable supermartensitique à 60 °C

Vitesse de corrosion = 14.10 mm/an
 $E(I=0)$ = -70.4 mV
 I_{corr} = 1.793 mA

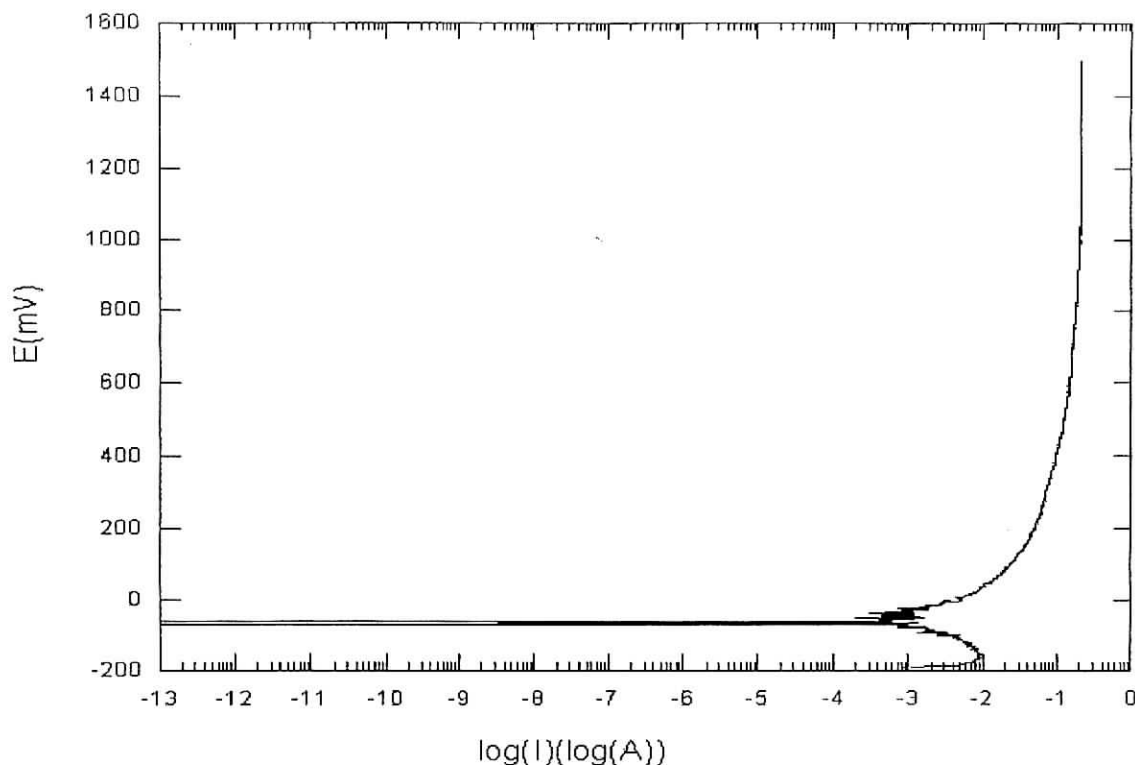
b) Résultats sur l'acier inoxydable duplex

- Potentiel de stabilisation



Courbe 8 : Potentiel à l'abandon de l'acier inoxydable duplex à 60 °C

- courbe de polarisation



Courbe 10 : Courbe de polarisation de l'acier inoxydable duplex à 60 °C

Vitesse de corrosion = 13.92 mm/an
 $E(I=0)$ = -60.10 mV
 I_{corr} = 1.19 mA

2.1.3- Interprétation des résultats

Pendant le déroulement des essais de corrosion, l'électrode de travail était observée de telle sorte de pouvoir arrêter les manipulations dès que les premiers signes de dissolution, s'il y a, de l'alliage apparaissent (dégagement de bulles et changement dans la couleur de la solution électrolytique) et ce pour ne pas complètement abîmer la surface de l'électrode.

Il fallait également éviter une surcharge de courant engendrée par un mauvais branchement du dispositif. Si la surcharge est indiquée sur le potentiostat, il faut arrêter la manipulation et la reprendre en prenant soin de repolir l'échantillon et changer la solution.

Les valeurs obtenues pendant les essais électrochimiques sont résumées dans le tableau suivant :

Essai	Nuance d'acier	Vcorr (mm/an)	E (I =0)	I corr
A 20 ° C	Super martensitique	0.068	- 554.4 mV	5.90 μ A
	Duplex	0.047	- 490 mV	4.02 μ A
A 60 ° C	Super martensitique	14.10	-70.40 mV	1.79 mA
	Duplex	13.92	- 60.10 mV	1.19 mA

- Les vitesses de corrosion à 60 ° C sont beaucoup plus élevées que celles à 20 ° C, ce qui était prévisible, puisque la vitesse de corrosion est proportionnelle à la température jusqu'à une certaine valeur : lorsque la température est supérieure à 100° C, l'eau contenue dans le gaz qui circule dans les tubes, ne se condense pas, l'acide carbonique ne peut donc pas se former. Cependant, dans un milieu fortement chloruré, la cinétique de corrosion augmente.
- La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la nuance d'acier (supermartensitique et duplex) est négligeable aux deux températures.
- Les potentiels de stabilisation pour chacun des aciers sont proches à chacune des deux températures. Il en est de même pour le courant de corrosion.
- La différence notable entre les deux nuance est la longueur du palier de passivation qui se trouve être beaucoup plus grand pour le duplex. Il semblerait que la couche de passivation du duplex se forme plus vite et résiste mieux à la corrosion par piqûres que le super martensitique.
- D'après les valeurs de potentiel à l'abandon aux deux températures, la vitesse de formation de la couche passive (pour les deux nuances) est très grande à 60 °C.

2.2- Examination du film passif

2.2-1- Evaluation microscopique des piqûres

A 20°C

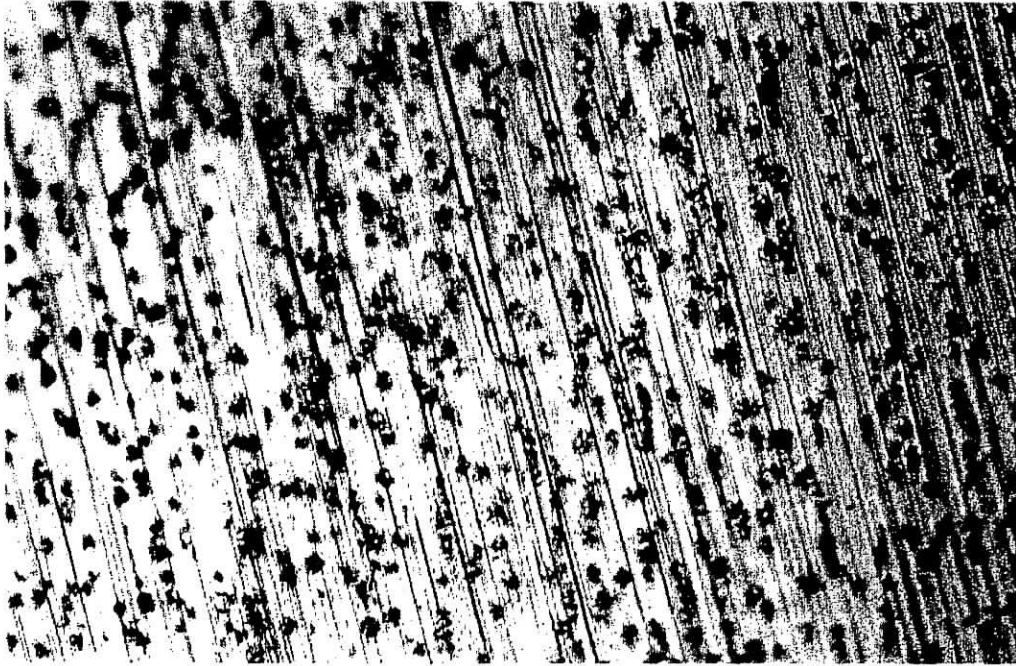


Photo 1 : *Observation du super martensitique au microscope optique; X 100*

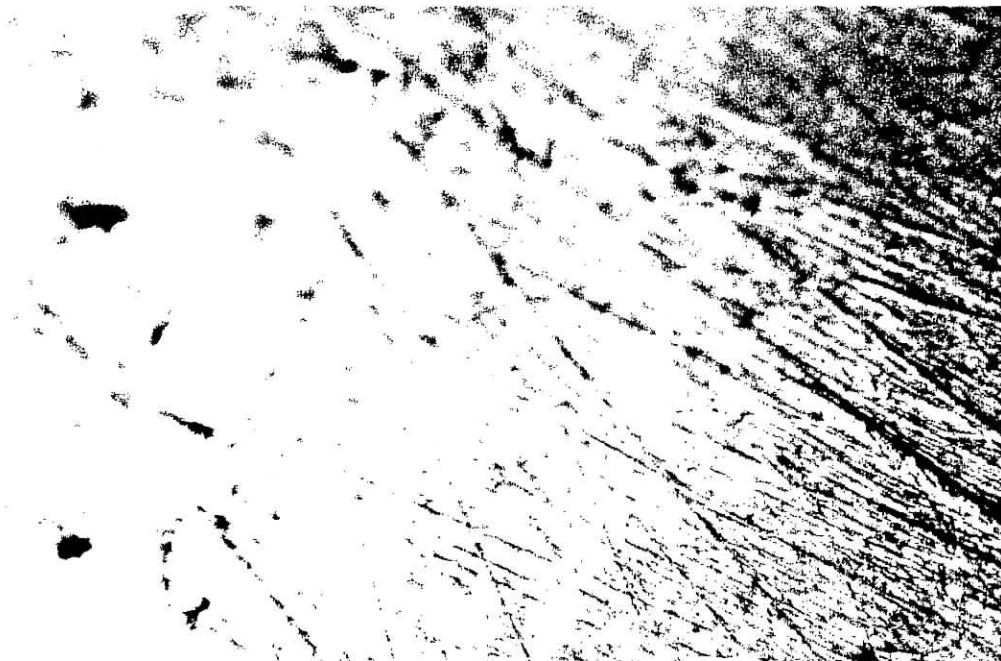


Photo 2 : *Observation du duplex au microscope optique; X 100*

A 60 °C

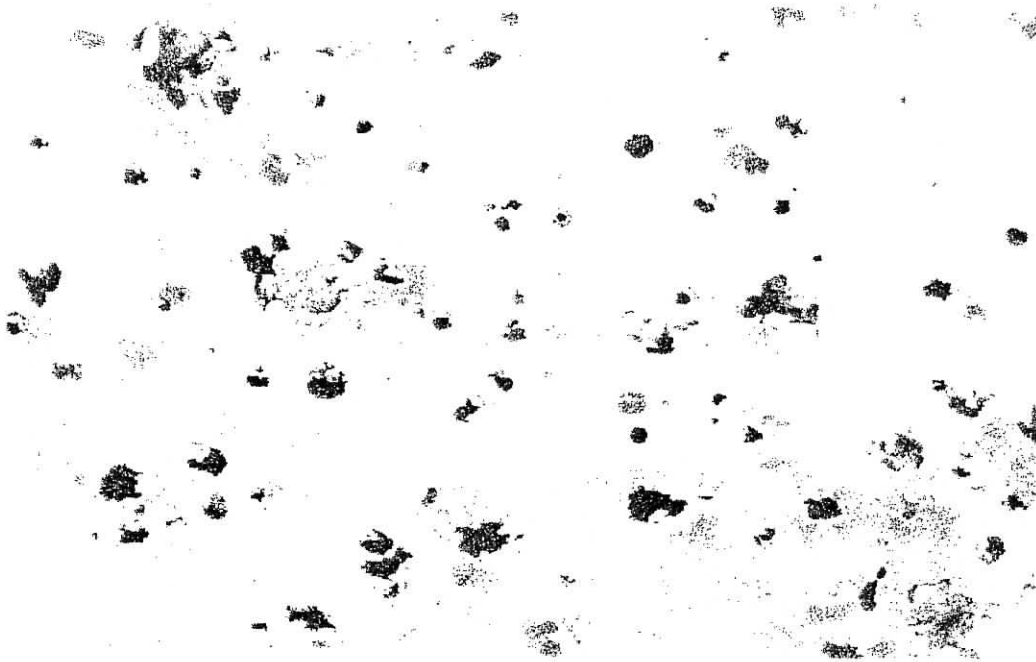


Photo 3 : *Observation du super martensitique au MEB ; X 96*

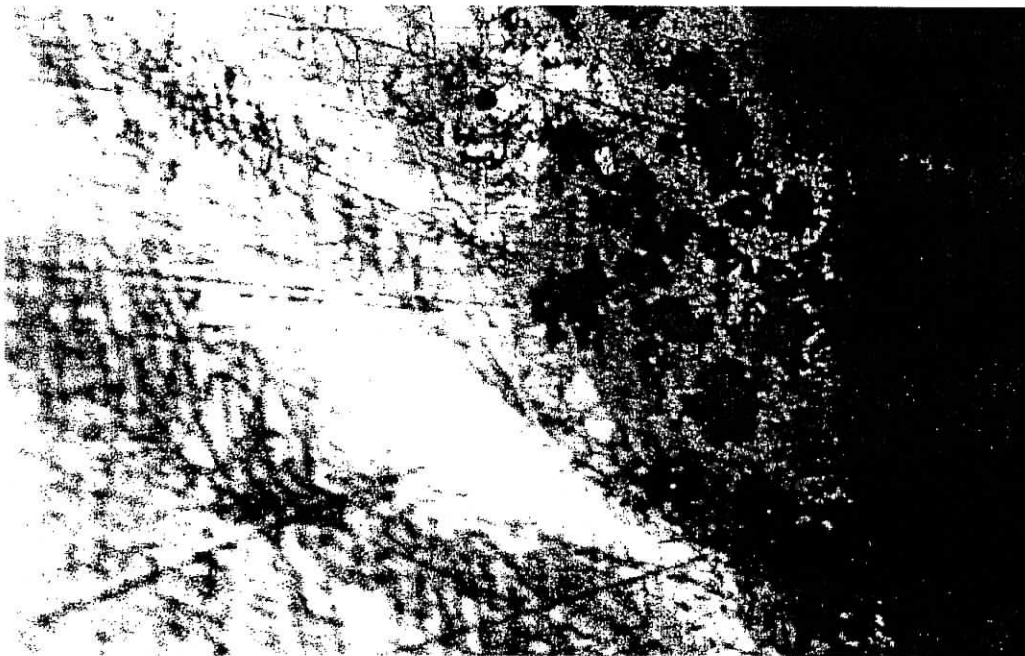


Photo 4 : *Observation du duplex à l'interface résine – métal au microscope optique; X 100*

2.2-2- Observation par microscope électronique à balayage (Echantillons issus de l'essai électrochimique à 60 °C)

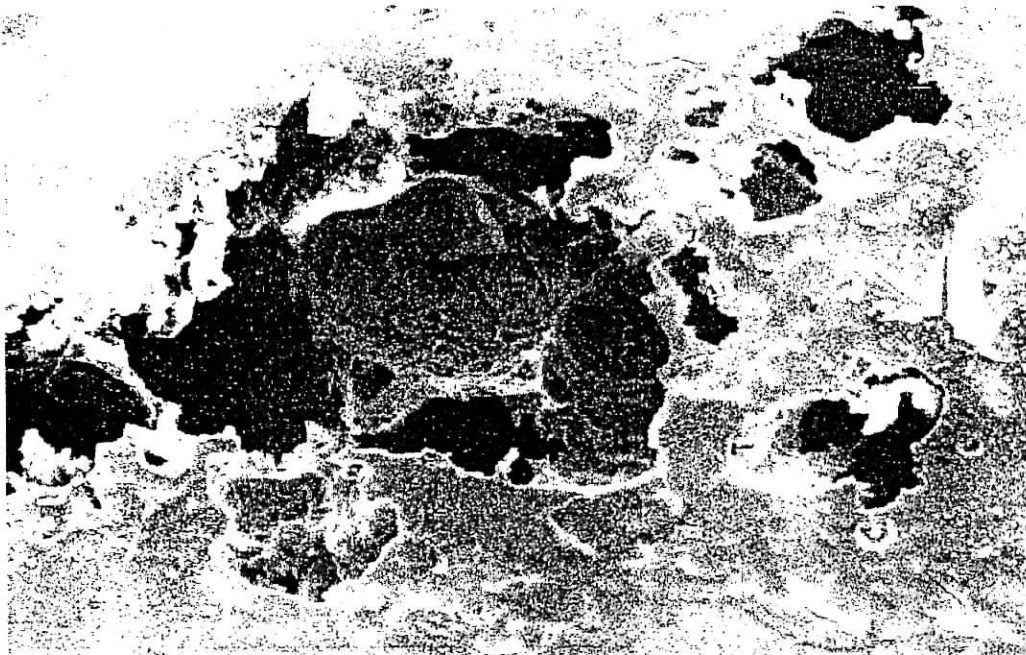


Photo 5 : Observation du super martensitique au MEB ; X 341 (piqûre)

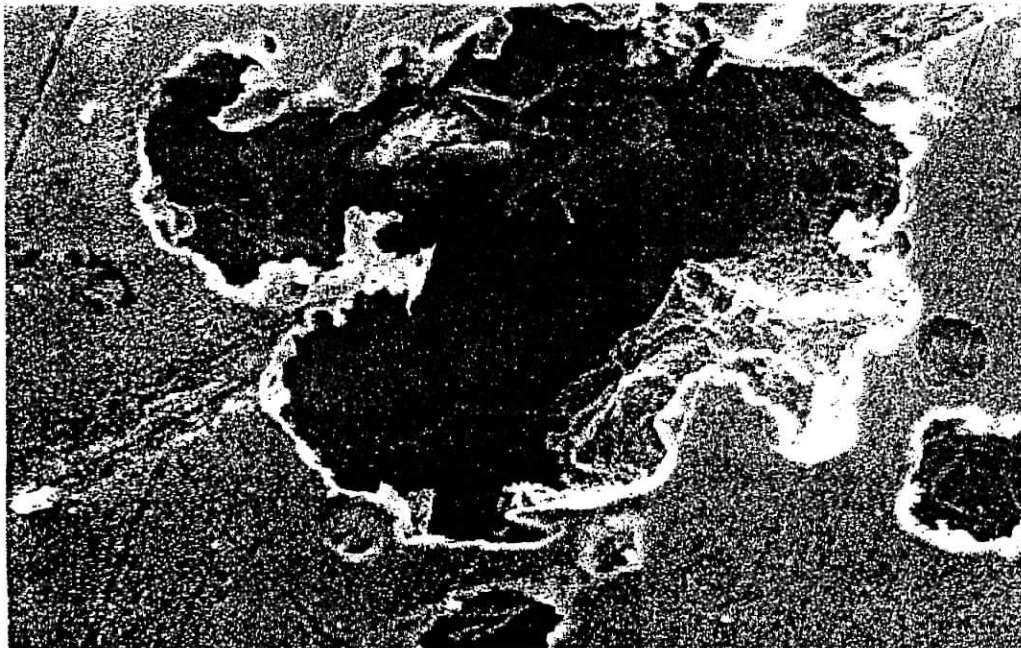


Photo 6 : Observation du super martensitique au MEB ; X 639 (intérieur d'une piqûre)



Photo 7 : Observation du duplex au MEB ; X 341 (au centre de l'échantillon)

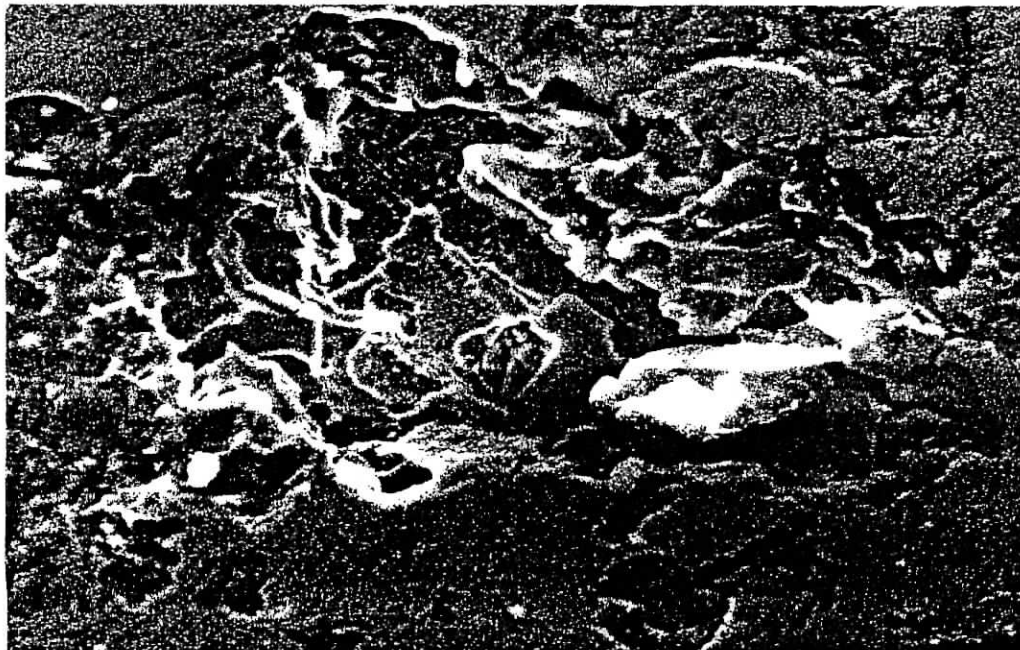


Photo 8 : Observation du duplex au MEB ; X 1000 (intérieur d'une piqûre)

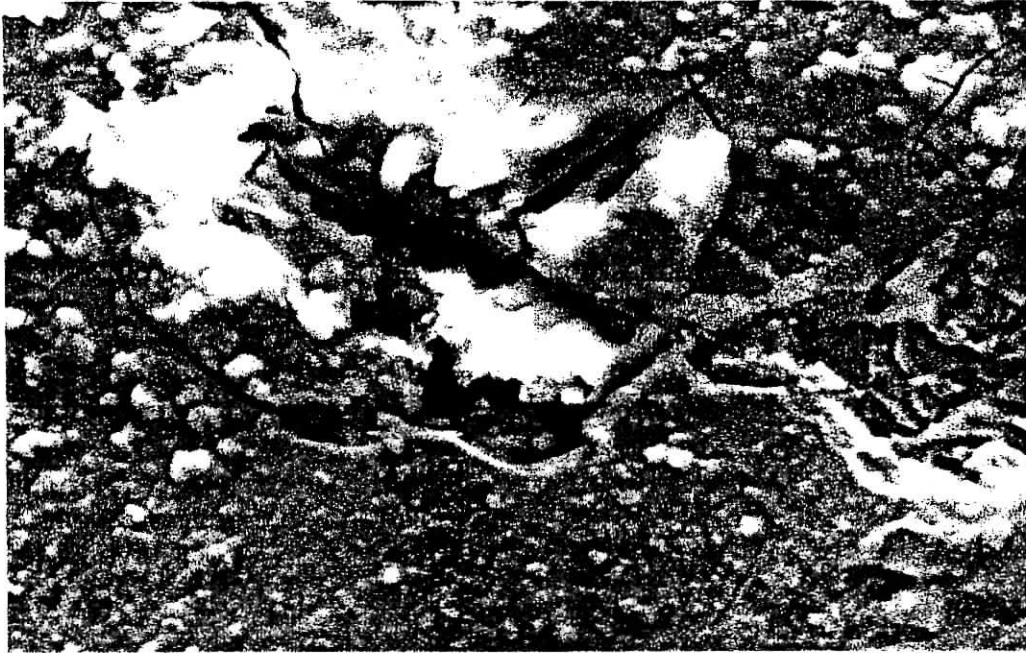


Photo 9 : Observation du duplex au MEB ; X 1278
(intérieur d'une piqûre)

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage viennent conforter celles obtenues par microscopie optique, et ce pour affirmer le déroulement du processus de corrosion par piqûres. L'acier super martensitique a été fortement atteint : piqûres évidentes, profondes et de diamètre élevé.

La piquration dans l'acier duplex était moins évidente à observer au microscope optique (sauf au niveau de l'interface métal - résine , voir photo 4).

A l'aide du MEB, est observé un phénomène de fissuration intergranulaire et d'érosion - corrosion (photo 9) probablement dû à l'impact (barbotage) des bulles de CO_2 sur la surface du métal, qui de plus se trouvant dans un milieu agressif (présence de Cl^- et $\text{pH} = 3.5$ à 4) : effet de synergisme.

Des dépôts de corrosion sont clairement visibles par le MEB pour les deux nuances (photo 5 et photo 8). Ces produits de corrosion sont ,sans doute, le FeCl_2 et le FeCO_3 selon les réactions suivantes :



2.2-3- Résultats de la diffraction X

La diffraction qui été faite n'a pas pu déceler la présence d'oxydes de chrome, de carbures de chromes, d'oxydes de fer et de produits des corrosion (FeCl_2 et le FeCO_3). ce qui est complètement incohérent et laisse supposer un mauvais réglage du diffractomètre. Il est à signaler que la diffraction x a été lancée juste après la réparation (bricolée) de l'appareil suite à une panne. Il est donc préférable de refaire cette analyse diffractométrique.

3- Aspect économique

In Salah est une importante ville du point de vue isolement et stratégique, de ce fait, l'unité de déshydratation doit lui assurer une alimentation en gaz sans faille. Un choix adéquat des nuances d'acier y contribue fortement.

Le **coût élevé** des aciers choisis pour les puits et le réseau de collectes (22 % Cr) du gisement de In Salah est largement compensé par :

- une maintenance très faible,
- l'inexistence de consommation d'inhibiteur de corrosion,
- et un taux d'exploitation proche du 100 %.

Coût de Réalisation
Unité de Déshydratation d'In Salah

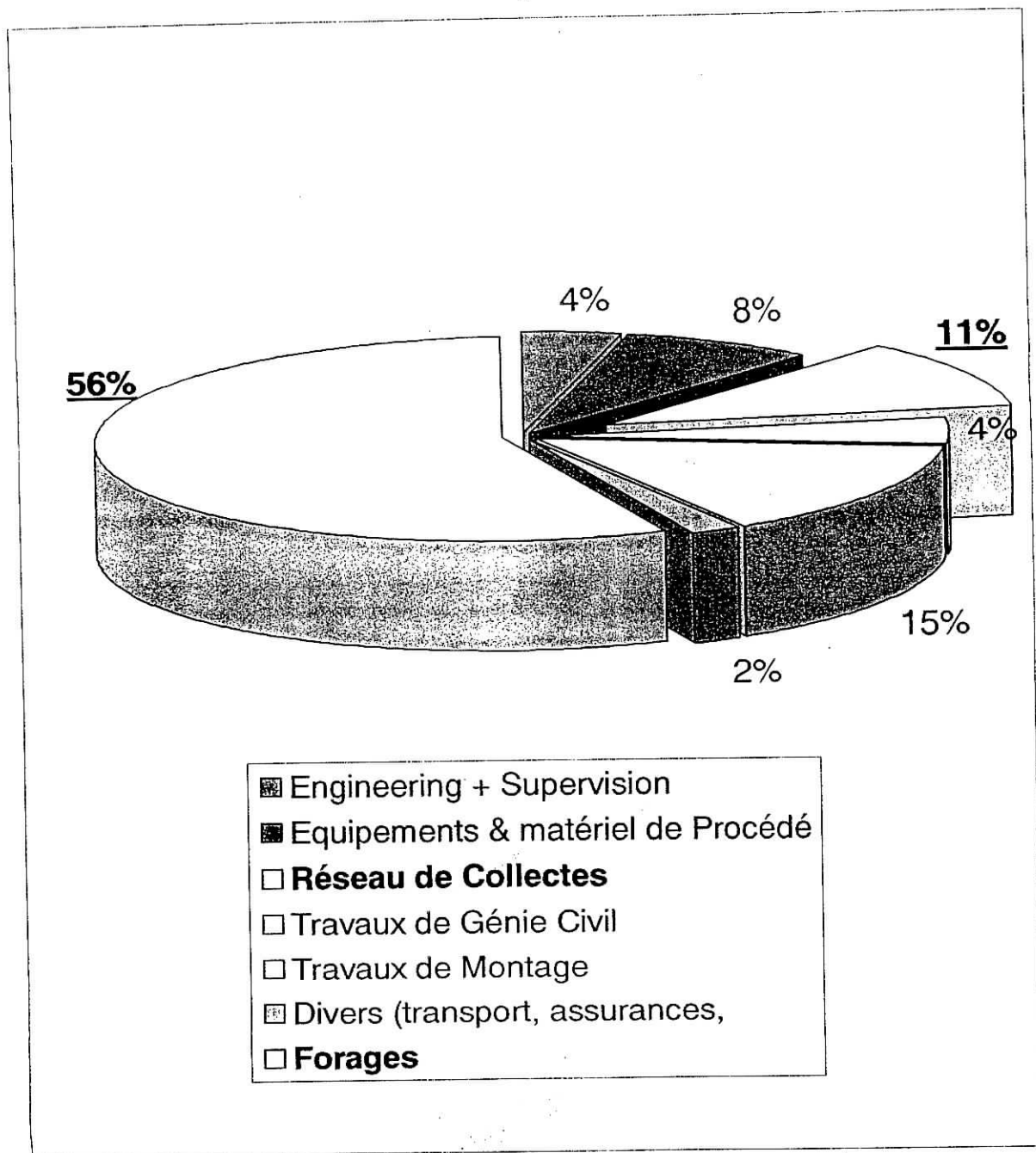
Exprimé en millions \$ US

Désignations	Réseau de Collectes		
	En 22 % Cr	En Super 13 % Cr	En acier au Carbone
Engineering + Supervision	1,00	1,00	1,00
Equipements & matériel de Procédé	2,10	2,10	2,10
Matériel Réseau de collectes	2,96	1,25	0,57
Travaux de Génie Civil	1,14	1,14	1,14
Travaux de Montage	3,88	3,88	3,50
Divers (transport, assurances, taxes, produits chimiques...)	0,55	0,52	0,49
Sous-Total	11,63	9,89	8,80
Forages *	15,00	15,00	15,00
Total Général	26,63	24,89	23,80

* puits complétés en 13% de Cr martensitique standard

Coût de réalisation exprimé en pourcentage

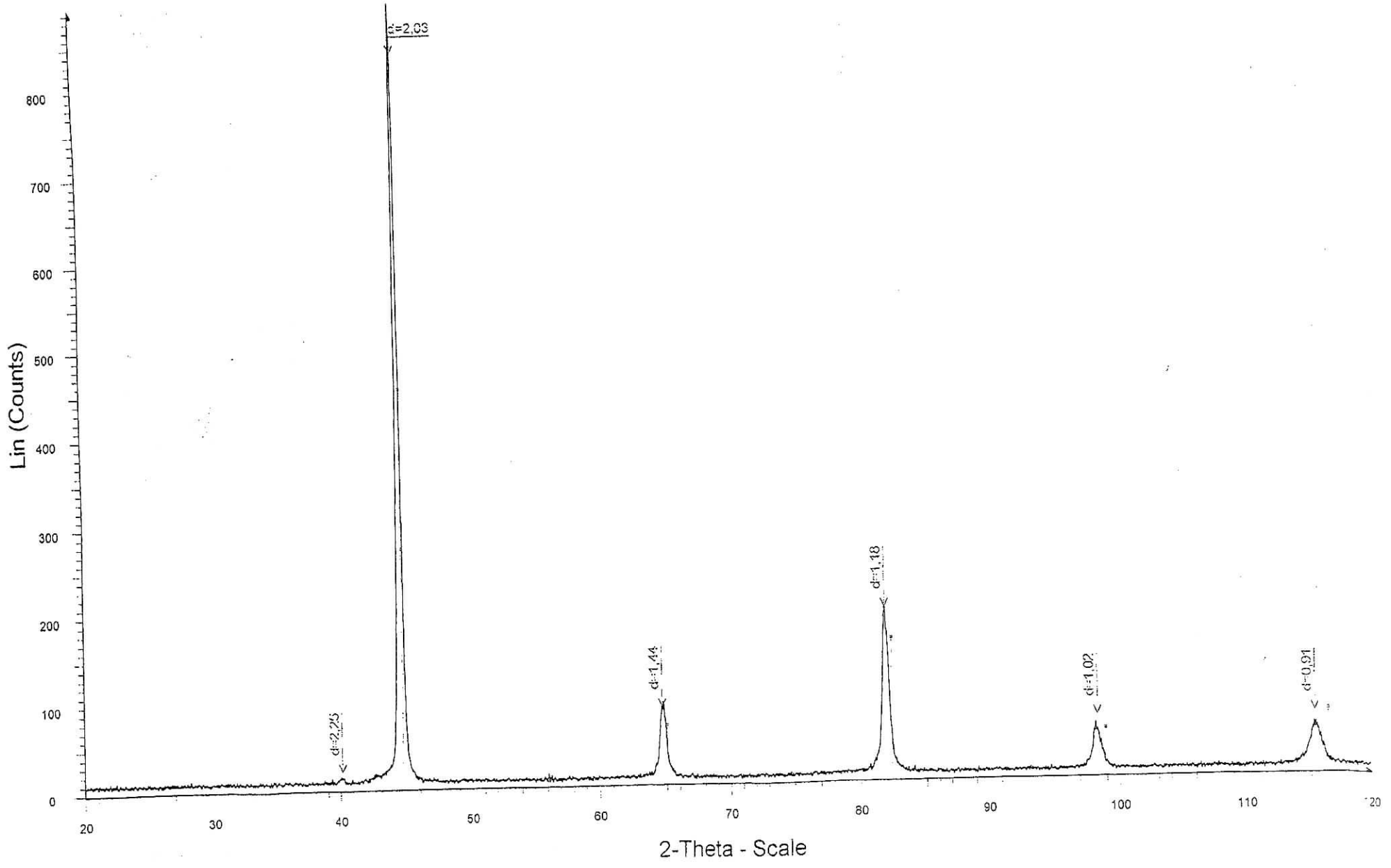
Réseau de collectes en 22 % Cr



- Engineering + Supervision
- Equipements & matériel de Procédé
- **Réseau de Collectes**
- Travaux de Génie Civil
- Travaux de Montage
- Divers (transport, assurances, ...)
- **Forages**

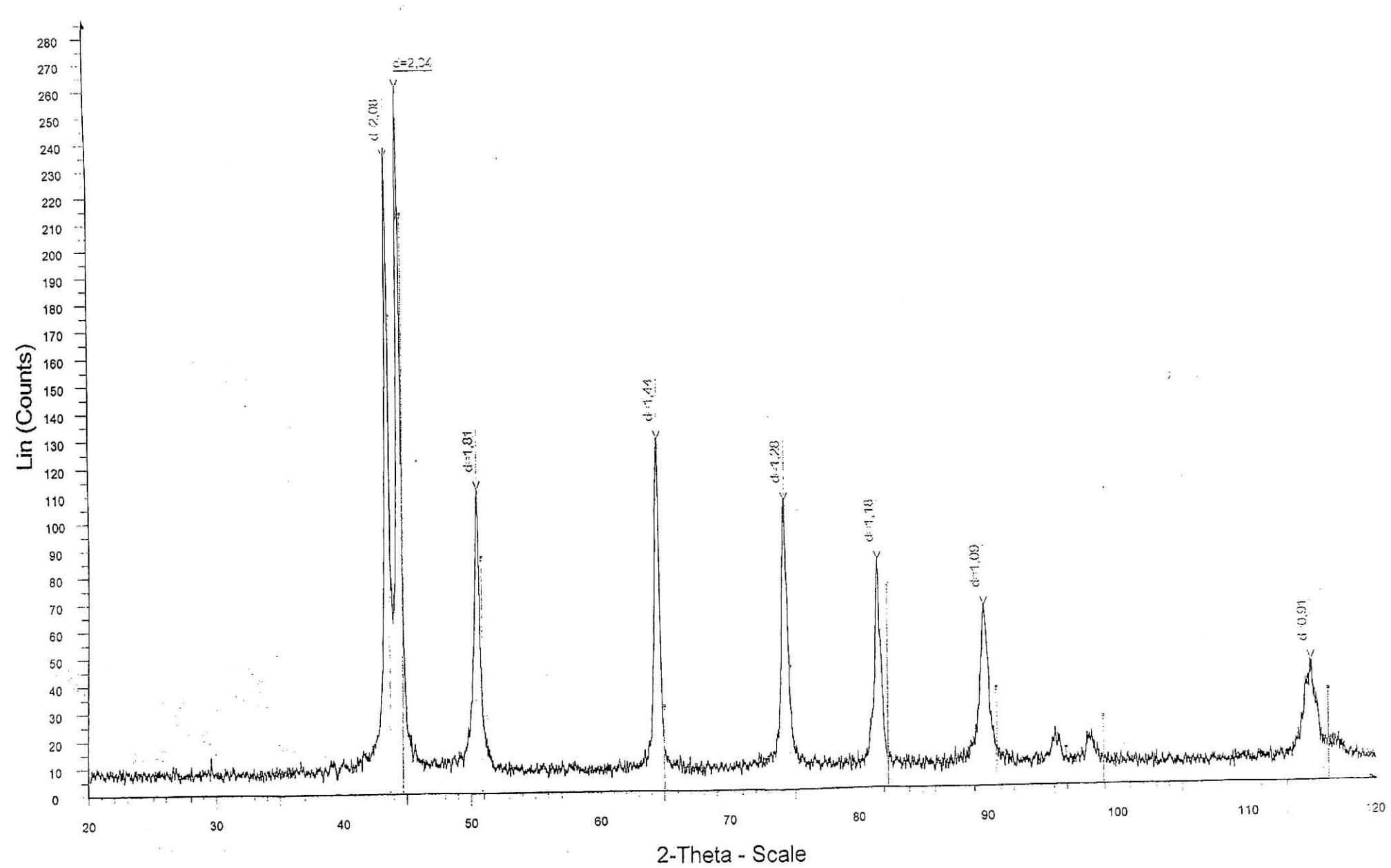
Acier CR 13

NSUPER13 ACIER CR13 NAOUI D5MEAS - Program:LD120.DQL D5MEAS - Program:LD120.DQL - File: Nsuper13.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 120.000 ° - Step: 0.010 ° - Step ti
35-1375 (*) - Chromium Iron Nickel - Ni-Cr-Fe - Pdf 0.4 -



Duplex

NDUPLEX D5MEAS - Program:LD120.DQL D5MEAS - Program:LD120.DQL - File: Nduplex.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 120.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Tem
35-1375 (*) - Chromium Iron Nickel - Ni-Cr-Fe
47-1405 (i) - Iron Nickel - FeO.84NiO.36



CONCLUSION

Le thème choisi pour le projet de fin d'étude a permis à plus d'un titre de mettre en relief l'importance du choix de la nuance d'acier pour des utilisations dans un milieu agressif.

Il est prouvé et constaté que les effluents contenant du gaz carbonique en présence d'eau figurent parmi les plus corrosifs, ce qui est le cas d'In Salah.

L'analyse et les essais effectués sur les aciers inoxydables super martensitique à 13% de chrome et duplex à 22% de chrome ont permis de s'informer et de se familiariser avec une technologie de pointe tant pour celle concernant la métallurgie que pour celle relative à l'exploitation des hydrocarbures.

Pour les deux types d'aciers inoxydables, la partie étude de soudabilité a permis de constater une similarité des résultats des différents essais mécaniques visant à caractériser la résistance du cordon de soudure.

Cependant, pour pouvoir se prononcer sur l'éventualité de remplacer l'acier duplex par l'acier super martensitique, il serait appréciable de procéder à une étude comparative de caractérisation des joints de soudure du point de vue microstructure et d'établir la relation entre la microstructure et la soudabilité ; en bref, rechercher les critères de bonne soudabilité.

La partie étude électrochimique, a mis en évidence la meilleure résistance à la corrosion du duplex par rapport au super martensitique, qui, en dépit du fait qu'il remplace peu à peu l'acier inoxydable martensitique à 13 % Cr standard, doit être amélioré (en augmentant par exemple la teneur en éléments stabilisants tels que le molybdène).

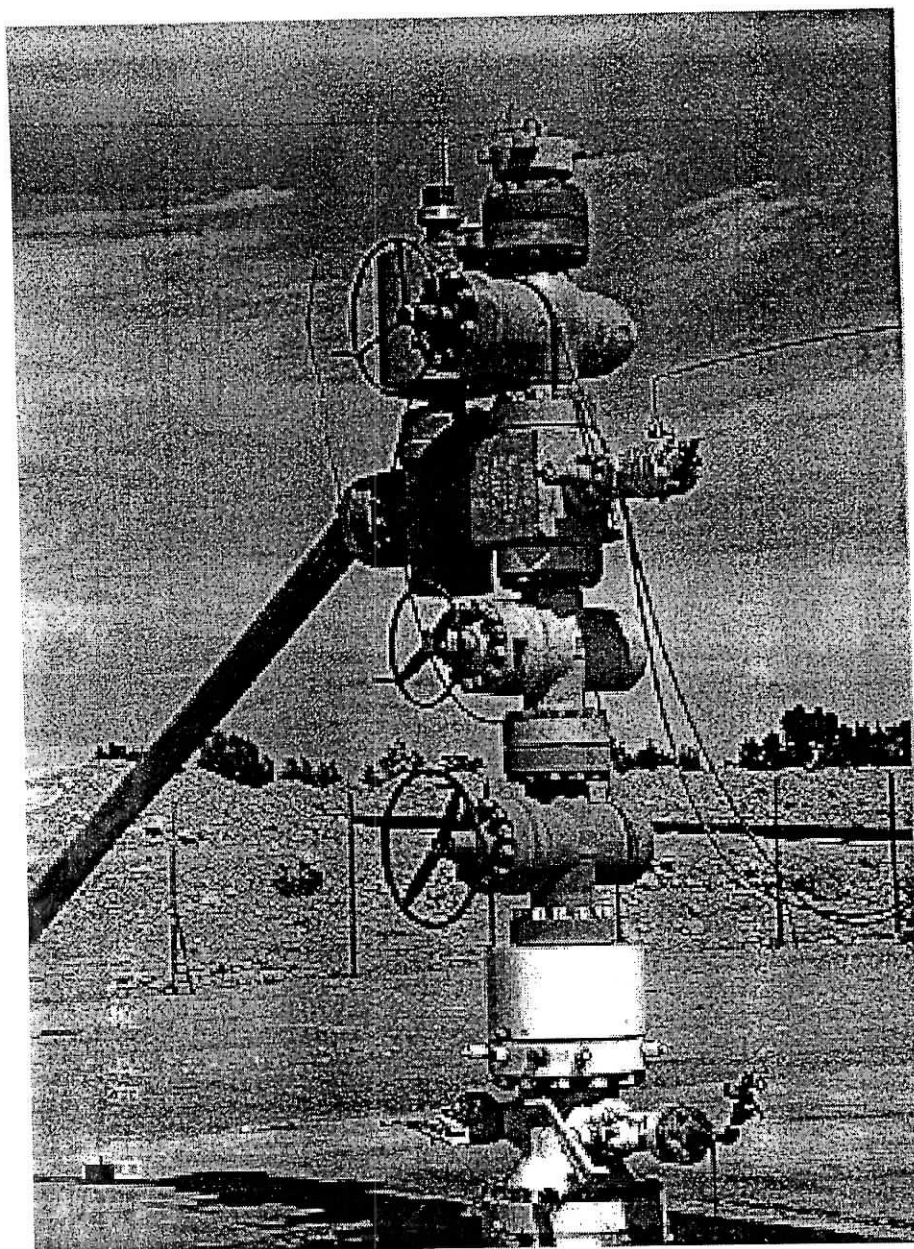
Une analyse microstructurale plus approfondie sur ces deux aciers inoxydables après essais électrochimiques aurait permis de déceler les zones fragiles (joints de grains, limite de deux phases, inclusions,...) pouvant amorcer le processus de corrosion.

Un point important est que les conditions opératoires des essais électrochimiques sont très sévères (présence de chlorures, pH =3.5 à 4), il faudrait, pour déterminer la durée de vie de ces aciers, extrapoler les résultats (vitesse de corrosion par exemple) à une échelle réelle.

Enfin, il y a lieu d'affirmer que les nuances d'acier choisies pour les deux gisements visités (Hassi R'Mel et In Salah) sont, malgré leur coût élevé, les plus adaptées aux caractéristiques du gaz transporté.

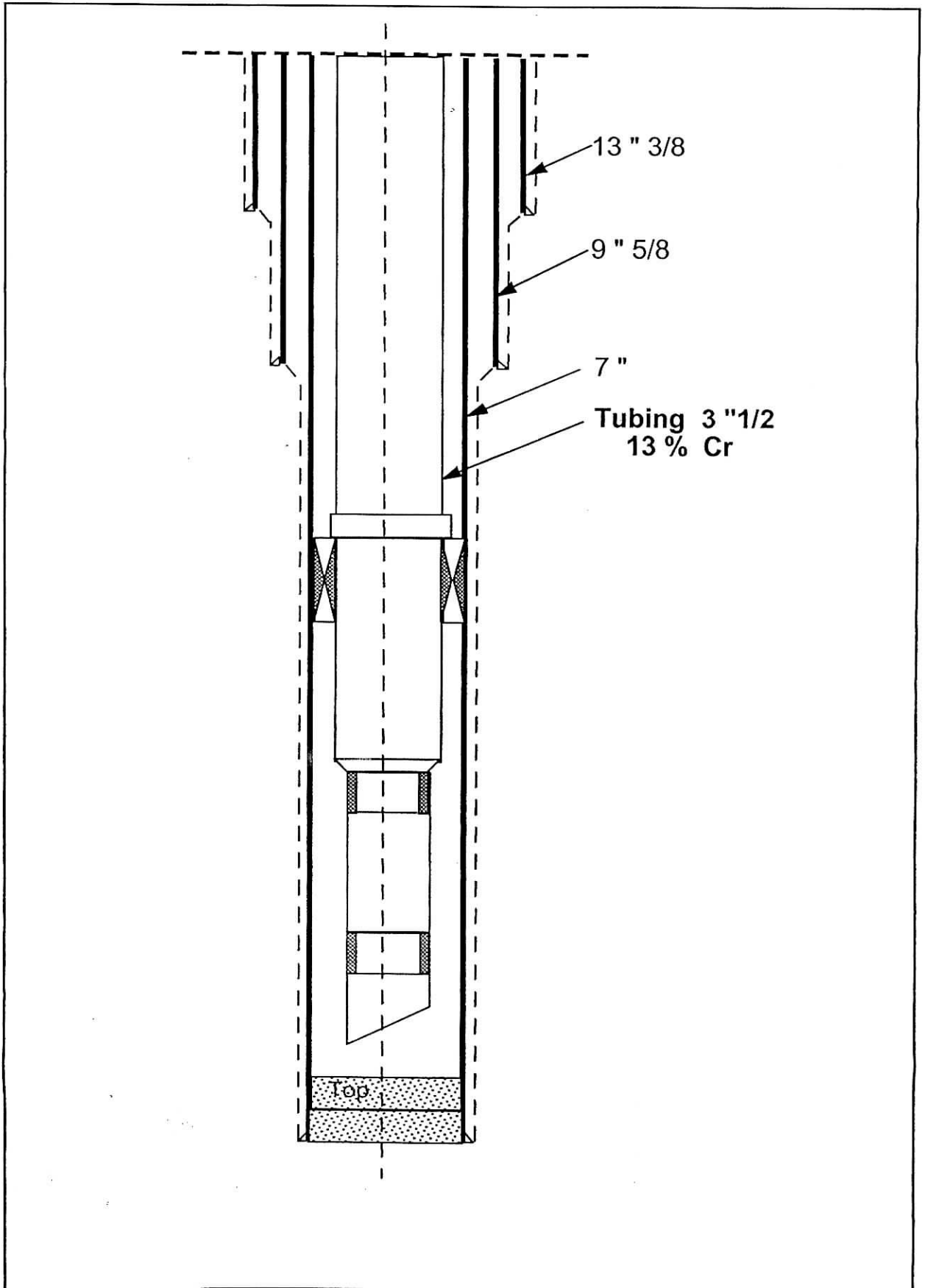
ANNEXES

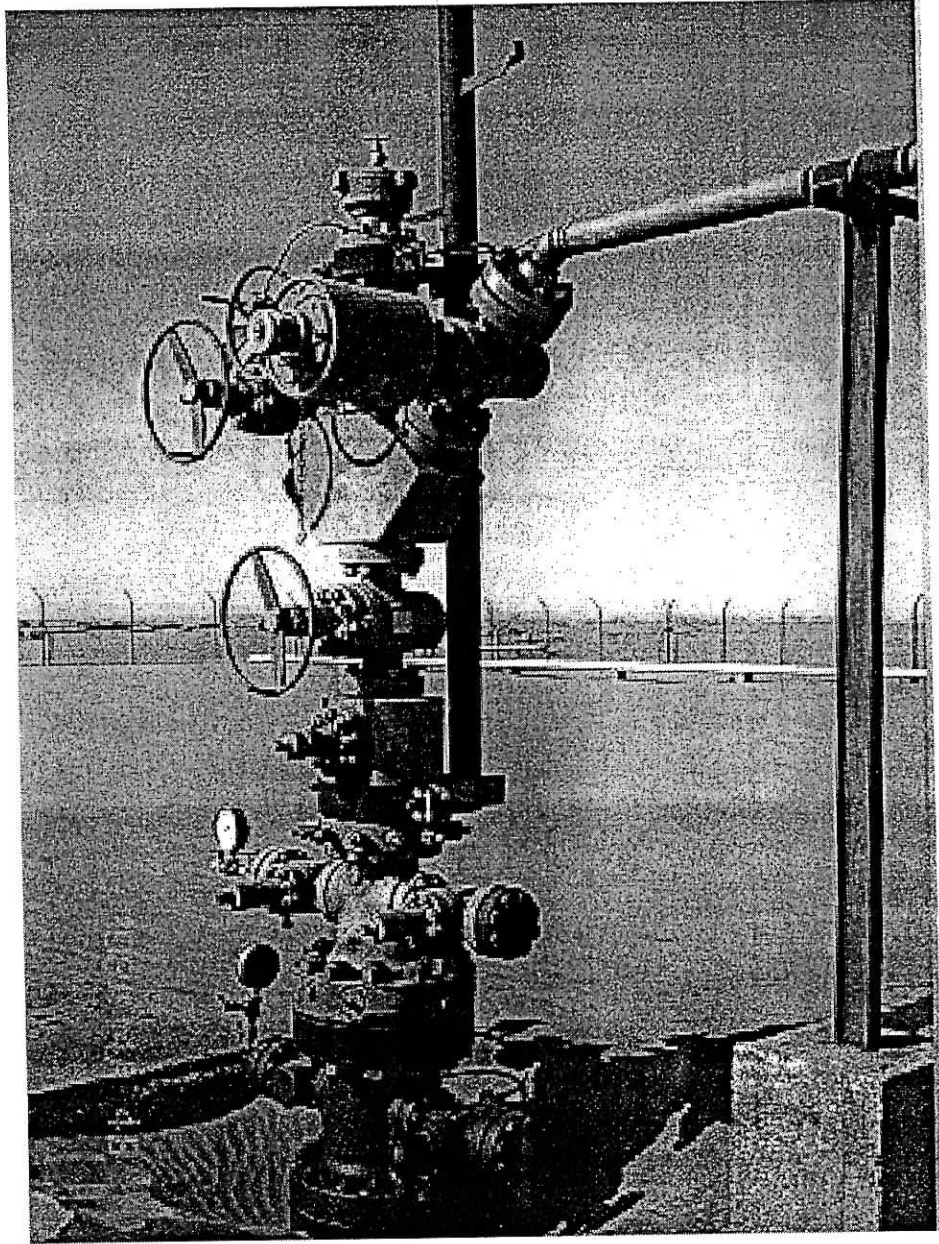
- Tête de puits de Hassi R'Mel
- schéma de complétion d'un puits
- Tête de puits de In Salah
- Plan de situation du réseau de collecte In Salah
- vue de l'unité de déshydratation de In Salah
- Schéma de procédé de l'unité de déshydratation de In Salah



Tête de puits de HASSI R'MEL

**Schéma de complétion d'un puits
In Salah**





Tête de puits de IN SALAH

Plan de Situation
du Réseau de Collectes
In Salah

Alimentation
des foyers

SONELGAZ

Centrale
électrique

Ligne (6" / 1.500 m)
en acier au carbone

SONATRACH

Unité de
Déshydratation

Collecteur Principal
(6" / 10.000 m)

Légende

- Puits Producteur
- Collecte (3")

IS - 2

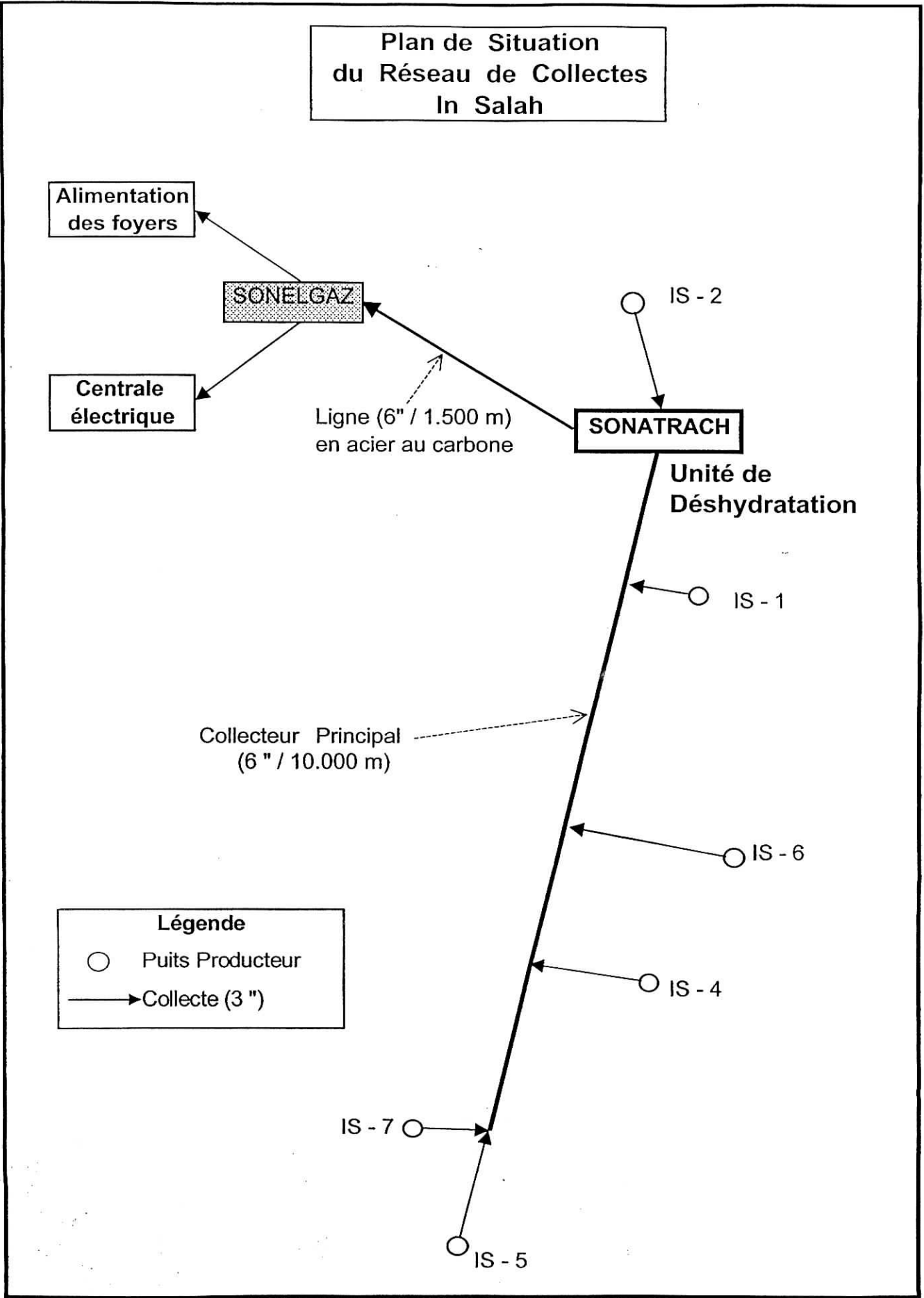
IS - 1

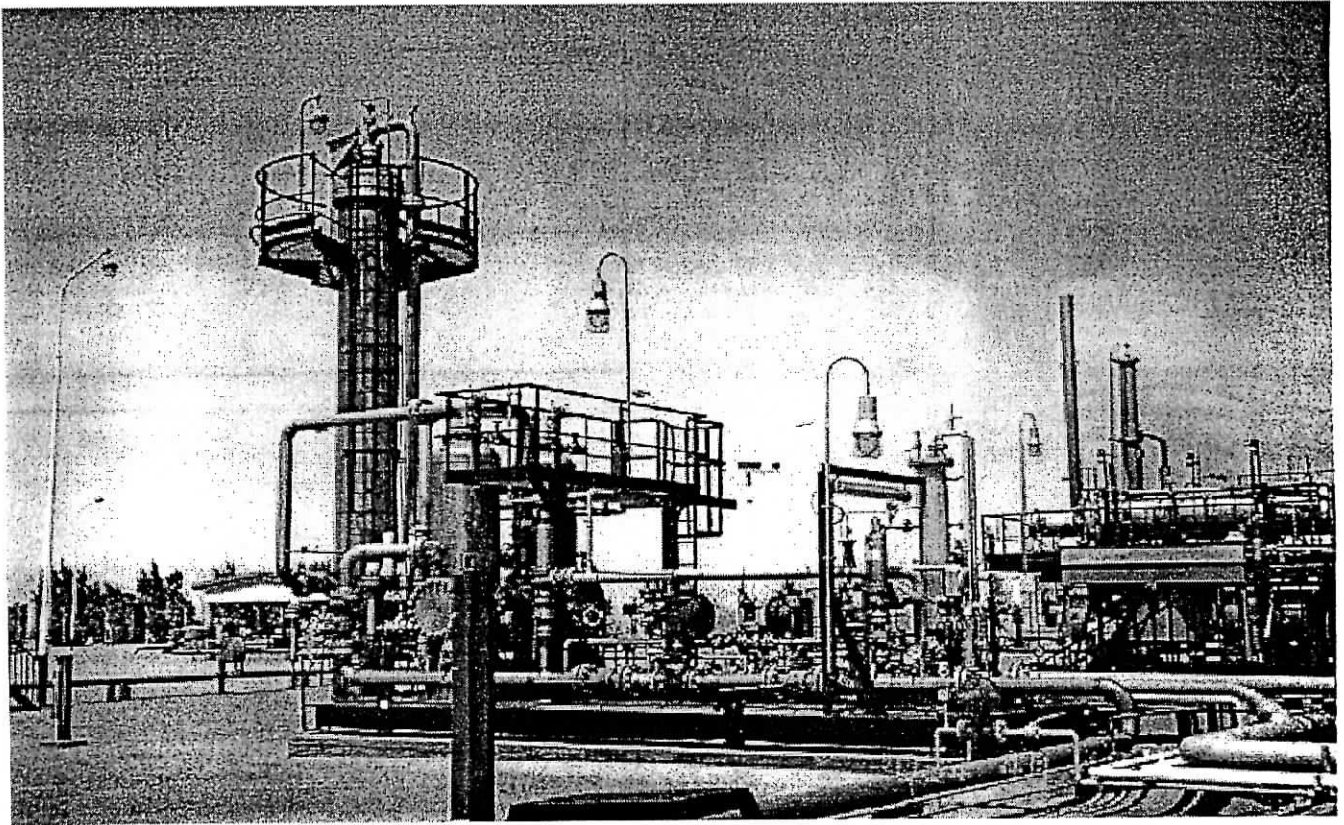
IS - 6

IS - 4

IS - 7

IS - 5





**Vue de l'unité de déshydratation
de IN SALAH**

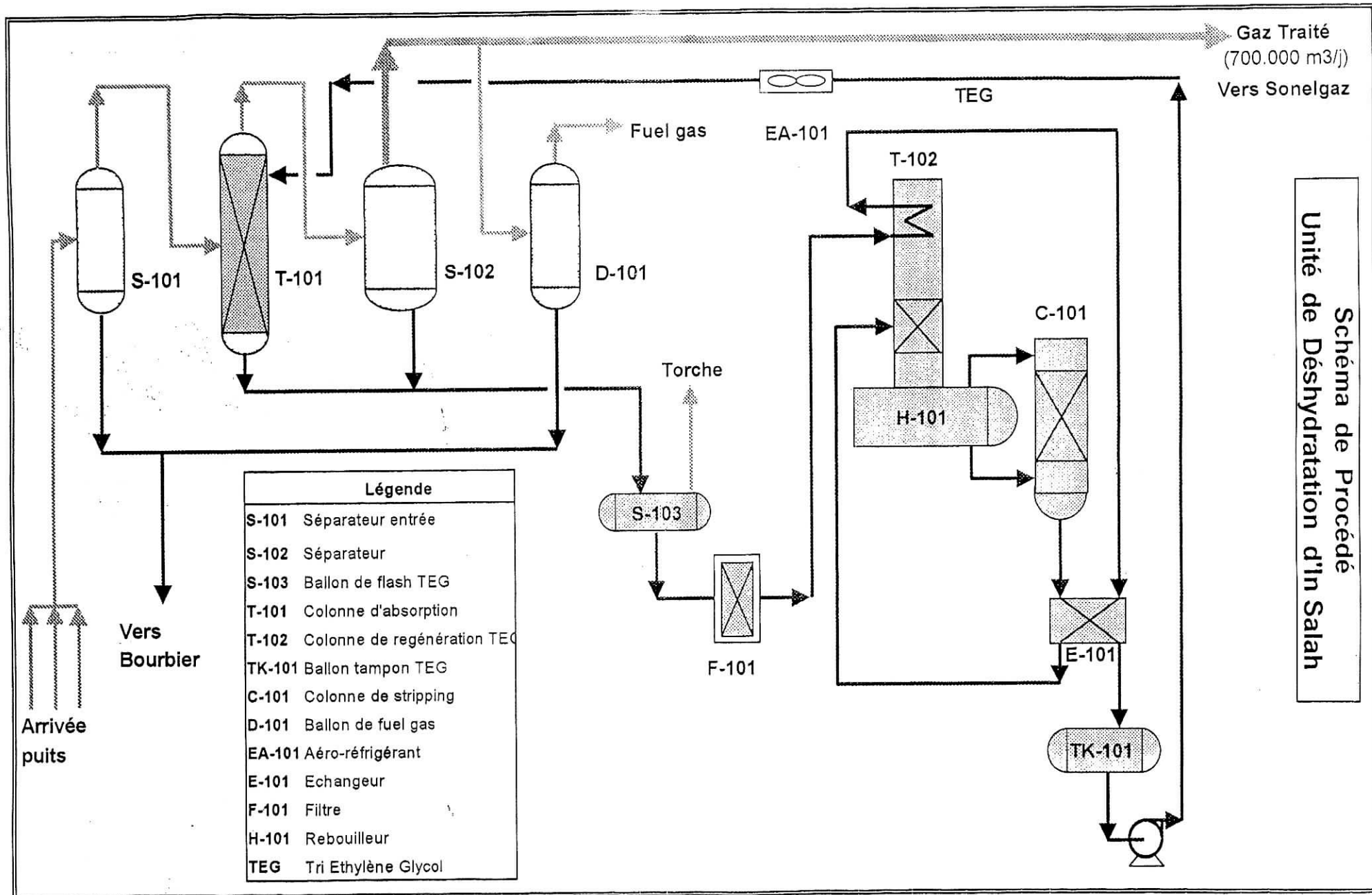


Schéma de Procédé
Unité de Déshydratation d'In Salah

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HERBERT H. UHLIG & R. WINSTON REVIE **Corrosion and corrosion control** 1985 third edition / *An introduction to corrosion science and Engineering*, pages 299 et 300
- [2] P. LEFEVRE, M. POUPARD, L. PRIMOT, Y. VENDEVILLE & A. VIEU ; **Choix et mise en œuvre des aciers inoxydables dans les industries agro-alimentaires et connexes/ principes généraux** (Vol.1)/ Publications CETIM (Centre Technique des Industries Mécaniques)... 2^{ème} édition 1996.
- [3] **Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques M 4 540/ Aciers inoxydables**
- [4] **Guide des produits consommables de soudage** *Pour les procédés Arc, TIG, MIG, Plasma et à la flamme* ; édition 1996
- [5] Mars G. FONTANA; **Corrosion engineering** third edition 1988
- [6] Allen J. BARD & Larry R. FAULKNER; **Electrochimie** *Principes, méthodes et applications* 1983
- [7] J. SARRAZIN & M. VERDAGUER ; **L'oxydoréduction** *Concepts et expériences* 1991
- [8] **Piping equipment** Trouvay & Cauvin 1998
- [9] **Metals Handbook** / Volume 10 ; Materials Characterisation ; Ninth edition 1986
- [10] **Encyclopédie des sciences industrielles Quillet** / *Mécanique Généralités- Applications* 1974
- [11] **Annual book of ASTM standards** / *Section : metals test methods and analytical procedures*, 1974
- [12] J. BESSON & J. GUITTON ; **Manipulations d'électrochimie** *Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique* 1972
- [w] www.Soudage2000.com