

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

11/98

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire

*En vue d'obtenir le diplôme
D'Ingénieur d'Etat en METALLURGIE*

Thème

**ETUDE DU COMPORTEMENT
ELECTROCHIMIQUE, EN MILIEUX ACIDE
ET BASIQUE, DE DEUX ACIERS
(P110 et J55, NORME API)
UTILISES DANS L'INDUSTRIE PETROLIERE.**

Proposé par :

Mr D. DAIMELLAH
Mr F. HELLAL

Etudier par :

Mr MADI YUCEF

Dirigé par :

Mr D. DAIMELLAH
Mr F. HELLAL

Promotion 1998

E.N.P. 10 avenue Hassen Badi EL-HARRACH ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire

*En vue d'obtenir le diplôme
D'Ingénieur d'Etat en METALLURGIE*

Thème

**ETUDE DU COMPORTEMENT
ELECTROCHIMIQUE, EN MILIEUX ACIDE
ET BASIQUE, DE DEUX ACIERS
(P110 et J55, NORME API)
UTILISES DANS L'INDUSTRIE PETROLIERE.**

Proposé par :

Mr D. DAIMELLAH
Mr F. HELLAL

Etudier par :

Mr MADI YOUCEF

Dirigé par :

Mr D. DAIMELLAH
Mr F. HELLAL

Promotion 1998

E.N.P. 10 avenue Hassen Badi EL-HARRACH ALGER

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail
A mes chers parents ;
A mes frères et sœurs ;
A la mémoire de ma chère grand-mère
et grand-père ;
A tous ceux qui me sont chers .*

Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Avant tout, j'ai senti le devoir et l'obligation de remercier dieu de sa bonté et sa clémence d'avoir bien mener ce travail à terme.

Je remercie mes promoteurs Mr A. DAIMELLAH et Mr F. HELLAL qui ont été à l'origine de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements pour m'avoir orienté, dirigé et aidé tout au long de la réalisation de ce travail. Sans oublier leurs conseils qui ont été pour moi un apport capital.

Mes vifs remerciements vont également à Mme N. KECHOUD, Mr A. KASSER, Mr K. ABADLI pour leur judicieux conseils ainsi que pour l'ambiance de travail très chaleureuse.

Je tiens à remercier vivement mes professeurs sans exception, qui se sont dévoués pour nous faire apprendre ces connaissances très utiles.

Je témoigne ici mes chaleureuses salutations à mes deux très cher amis Mr B. KANOUN et T. MADANI d'avoir mis à ma disponibilité l'outil informatique et de m'avoir aidé et consacré leur temps pour effectuer la frappe de ce mémoire.

Pour cette occasion, je tiens à exprimer ma sincère gratitude aux membres du jury d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Enfin, que tous ceux et celles qui ont contribués à un moment donné par leur aide morale et matériel trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Métallurgie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

Intitulé du projet:

**ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE, EN MILIEUX
ACIDE ET BASIQUE, DE DEUX ACIERS (P110 et J55, NORME API)
UTILISES DANS L' INDUSTRIE PETROLIERE**

ملخص:

المشكلة العويصة الذي تعاني منه القنوات المصنوعة من الصلب في الصناعات البتروكيماوية، هو التآكل و الإنحلال. انطلاقا من هذا المشكل، كان هدفنا دراسة السلوك الإيكتروكيميائي لنوعين من الصلب في سائلين مختلفين تحت مختلف الشروط من درجة الحرارة و الرجة و ذلك باستعمال طريقة التوتر الديناميكية. و بهدف تحسين مقاومة هذه المعادن لعملية التآكل قمنا بمعالجتها حراريا للحصول على سمنتيت كروية، و رغم عدم حصولنا على السمنتيت الكروية بعد هذه المعالجة الحرارية إلا أننا سجلنا إنخفاضا محسوسا في سرعة التآكل.

Abstract:

Corrosion is the main problem for the pipelines used in the petroleum Industry.
Our goal is to study the electrochemical behavior of two grades of steel in different environments and under different conditions using the potentiodynamic method.
In order to improve the corrosion resistance of these steels, they underwent a heat treatment namely, spheroidizing.
We couldn't reach complete spheroidizing, we notice that the steel becomes have resistant to corrosion.

Résumé:

Le problème majeur que rencontrent les pipelines en aciers dans l'industries pétrolière est la corrosion.
Notre objectif c'est d'étudier le comportement électrochimique de deux nuances d'aciers dans des milieux différents et sous différentes conditions à l'aide de la méthode potentiodynamique.
Et dans le but d'améliorer la résistance de ces aciers vis à vis de la corrosion, on a proposé de faire subir à ces aciers un traitement de globulisation.
Malgré que la globulisation est incomplète, nous constatons que la globulisation de la cémentite rend l'acier plus résistant à la corrosion.

Dirigé par: :Mr D.DAIMELLAH
Mr F. HELLAL

Présenté par: MADI Youcef

Sommaire

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction Générale	1
Chapitre I. Revue Bibliographique.	3
I.1 – Introduction	3
I.2 – Définition de la corrosion	3
I.3 – Introduction au problème et mécanisme de corrosion dans l'industrie pétrolière ..	3
I.4 – Aspect morphologique de la corrosion	5
I.5 – Les aciers utilisés dans l'industrie pétrolière	8
I.6 – Traitement thermique des aciers	10
I.7 – Influence des facteurs métallurgiques sur la corrosion	11
I.7.1 – Influence de la composition chimique	11
I.7.2 – Influence des traitements thermique	12
I.8 – Influence des facteurs de la solution sur la corrosion des aciers.....	13
I.8.1 – Influence de l'acide sulfurique	13
I.8.2 - Influence du pH	14
I.8.3 – Influence de l'agitation.....	15
I.8.4 – Influence de la température.....	15
I.9 – Méthode d'étude du comportement électrochimique des aciers	16
I.9.1 – Introduction	16
I.9.2 – Méthode thermodynamique	16
I.9.2.1 –Diagramme de Pourbaix	16
I.9.2.2 – Les limites des considérations thermodynamiques	18
I.9.3 – Méthode potentiocinétique	18
I.9.3.1 – La vitesse de dissolution.....	18
I.9.3.2 – Courbes de polarisation	19
I.9.3.3 – Détermination du courant de corrosion	20
I.9.3.4 – Passivation des métaux	22
Chapitre II. Méthode Expérimentale.	24
II.1 – Introduction	24
II.2 – Présentation du matériau à étudier	24
II.3 – Etude métallographique	24
II.3.1 – Prélèvement des échantillons	24
II.3.2 – Traitement thermiques effectués	25
II.3.3 – Caractérisation de la microstructure	26
II.3.4 – Essai de la dureté	26
II.4 – Etude du comportement électrochimique	27
II.4.1 – Appareillages utilisés	27
II.4.2 – Elaboration des électrodes de travail	28
II.4.3 – Préparation de l'électrolyte	30
II.4.4 – Montage utilisé pour la réalisation des essais électrochimiques	30
II.4.5 – Technique expérimentale	31

II.4.6 – Conditions et conduite des essais.....	31
---	----

Chapitre III. Présentation et Analyse des Résultats Expérimentaux. 34

III.1 – Introduction	34
III.2 – Analyse chimique des matériaux	34
III.3 – Examen métallographique	35
III.3.1 – Analyse micrographique	35
III.3.2 – Mesure des duretés	43
III.4 – Etude électrochimique	44
III.4.1 – Présentation des courbes de polarisation obtenues par les méthodes potentiocinétique	44
III.4.1.1 – Courbes de polarisation potentiocinétique dans une solution tampon de Borate de sodium pH = 8.26.....	46
III.4.1.2 – Courbes de polarisation potentiocinétique dans les bains d'acides sulfuriques.....	47
III.4.1.3 – Courbes de polarisation potentiocinétique dans une solution d'acide sulfurique (1N) avec les agitation de 400 et 750 tr/min à T=25°C.....	49
III.4.1.4 – Courbes de polarisation potentiocinétique dans un milieu d'acide sulfurique (1N) à la température de 75°C solution et sans agitation.....	51
III.5 – Discussions	52
III.5.1 – Effet de la microstructure.....	52
III.5.2 – Effet du milieu.....	55
III.5.3 – Effet de la concentration	56
III.5.4 – Effet de l'agitation.....	58
III.5.5 – Effet de la température.....	60
Conclusion Générale et Perspectives	63

Annexe.

Références Bibliographiques.



INTRODUCTION

GENERALE

Introduction Générale

Depuis que l'homme a commencé à employer les métaux dans sa vie quotidienne, il a connu un problème conduisant à la détérioration de ces instruments métalliques. Ce problème est connu sous le nom de corrosion.

La corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne, ainsi que la production et l'utilisation des produits chimiques très agressifs. Un tel problème peut conduire à des dégâts immenses. Un exemple est la corrosion métallique par H_2SO_4 qui peut être la cause d'un dégagement d'hydrogène inflammable et explosible.

Pour les raisons ci-dessus citées, le matériau utilisé doit avoir une bonne résistance contre la corrosion.

Bien que les matériaux nobles ou les aciers inoxydables aient une parfaite résistance à la corrosion, leur emploi dans l'industrie à grande échelle revient très cher pour les sociétés.

Pour cette raison, les aciers au carbone sont les plus utilisés, vu leur faible coût et la maîtrise des techniques d'élaboration et de production.

Le problème majeur qui se pose lors de l'utilisation de ces aciers, est leur faible résistance à la corrosion, d'où la nécessité de travailler dans le sens d'une amélioration progressive du comportement de ces aciers vis-à-vis de cette insuffisance.

Partant de ces considérations, l'objet de notre étude repose principalement sur le comportement électrochimique de deux nuances d'aciers utilisées dans l'industrie pétrolière vis-à-vis de l'acide sulfurique qui peut exister dans les eaux de pétrole ou peut même être produit par des micro-organismes, en mettant en considération les travaux expérimentaux suivants :

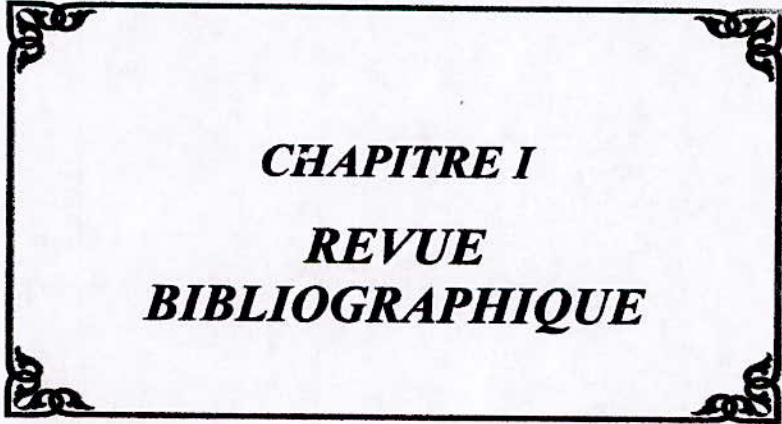
- ❖ Faire subir à ces aciers un traitement thermique de globulisation, et mesurer la dureté de chaque nuance avant et après traitement.
- ❖ Faire une étude potentiocinétique en jouant sur les facteurs suivants :
 - ◆ La microstructure du matériau.
 - ◆ La concentration de l'acide sulfurique.
 - ◆ L'agitation du milieu.
 - ◆ La température du milieu.

Notre mémoire sera présenté sous forme de trois chapitres qui sont :

Le premier est une revue bibliographique illustrant une synthèse des études antérieures portant sur les aciers au carbone et leur comportement électrochimique.

Le second chapitre, comprend les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Le dernier chapitre, est consacré à la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux, suivi d'une conclusion et de quelques recommandations.



CHAPITRE I
REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Revue Bibliographique

I.1. Introduction

Ce premier chapitre est consacré à la revue bibliographique, et qui est divisé en quatre parties :

La première partie donne un aperçu sur la notion de corrosion ainsi que les différentes formes que présente cette dernière.

La seconde partie consiste à donner un aperçu sur les aciers utilisés dans l'industrie pétrochimique ainsi que le traitement thermique de globulisation.

La troisième partie est une synthèse des études antérieures portant sur l'influence d'une part, des facteurs métallurgiques (la composition chimique et la microstructure), et d'autre part des facteurs du milieu (concentration de l'acide sulfurique, l'agitation, la température et l'aération).

La dernière partie décrit la méthode d'étude du comportement électrochimique des métaux, et met en évidence la méthode thermodynamique et la méthode potentiocinétique.

I.2. Définition de la corrosion.

Le phénomène de corrosion correspond à l'attaque des matériaux par les agents chimiques qui les environnent.

Du point de vue étymologique, le terme «corrosion» vient du mot Latin «corrodere» qui signifie «ronger» [1].

Donc on peut dire que la corrosion est la dégradation du métal par action du milieu environnant, ce phénomène est en réalité très complexe, lié au milieu d'attaque, à la nature du métal, aux conditions d'utilisation et au temps.

Pour cette raison, la corrosion présente un intérêt technique d'une part, et un intérêt scientifique d'autre part [2].

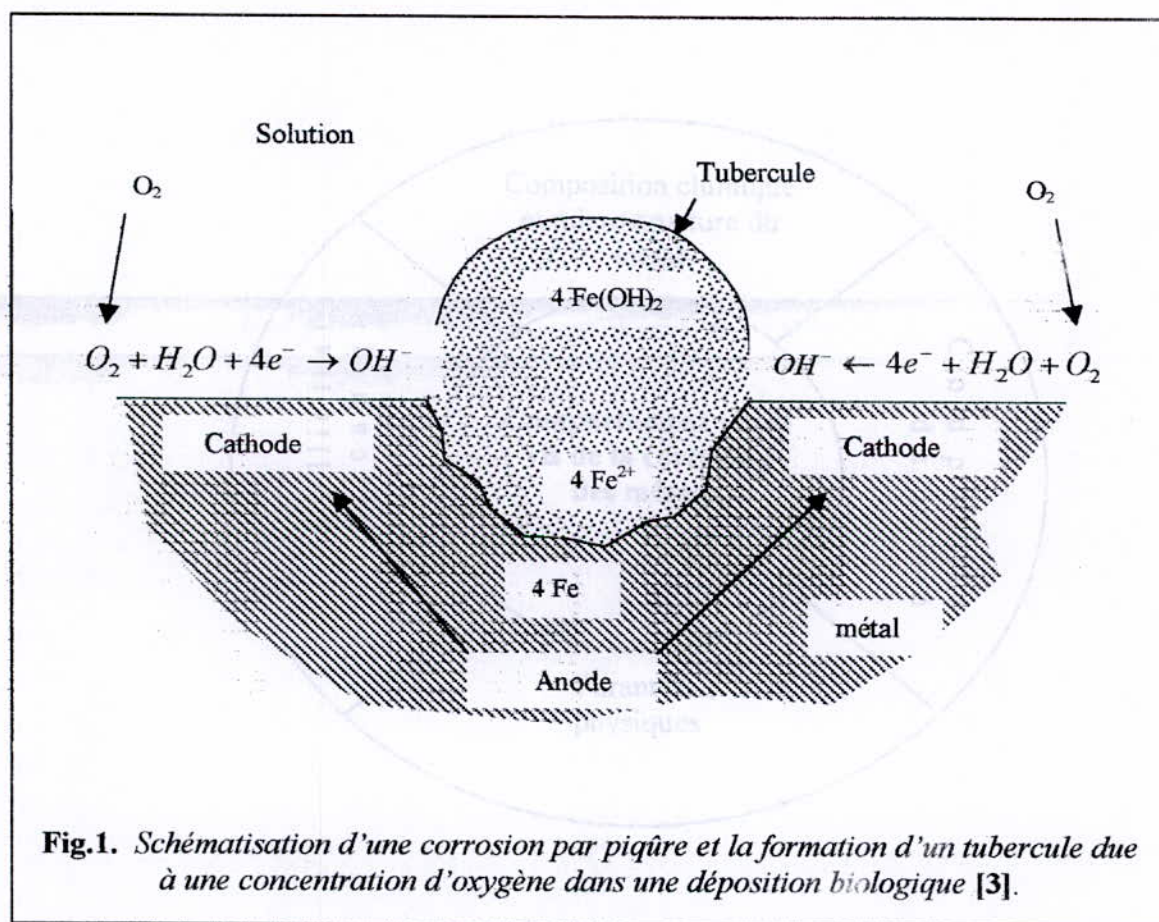
I.3. Introduction au problème et mécanismes de corrosion.

De nombreuses études faites sur la corrosion des tubes d'aciers dans les puits de pétrole, montrent que la nature du matériau, des eaux de production ainsi que celle des sols où les

canalisations sont enterrées, jouent un rôle déterminant vis-à-vis des mécanismes et des cinétiques de corrosion ainsi que de son aspect morphologique.

L'analyse de la nature des eaux de production et des sols a révélé l'existence d'espèces micro-organismes qui peuvent être dans la plupart des cas, la source d'amorçage de la détérioration de ces canalisations. Ce genre de corrosion est connu sous le nom de « corrosion microbienne » [3].

Cette dernière se manifeste par la formation d'un film biologique sur la surface du métal, conduisant à une corrosion par piqûre, causée par la formation des sites de concentration d'oxygène (Fig.1).



Ces micro-organismes, tels que la bactérie qui oxyde le soufre, conduisent à la production d'acide sulfurique (H_2SO_4), jusqu'à 10 % [3].

❖ Corrosion uniforme.

C'est une corrosion qui se développe sur toute la surface du métal à une vitesse presque identique en tous ses points ; les propriétés mécaniques intrinsèques du métal ne sont pas modifiées (Fig.3-a).

❖ Corrosion galvanique.

C'est la corrosion qui découle de la présence de deux métaux en contact, et qui provoque la formation d'une pile électrochimique. La dégradation se manifeste sur le métal le moins résistant (celui qui possède le potentiel le plus bas). Cette corrosion est aussi appelée corrosion bimétallique (Fig.3-b).

❖ Corrosion caverneuse.

Cette corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure ce qui provoque la formation d'une pile électrochimique (Fig.3-c).

❖ Corrosion par piqûres.

Il s'agit d'une corrosion localisée, caractérisée par une très grande vitesse d'attaque des sites préférentiels de la surface. Il y a alors une formation de piqûres. Ce type de corrosion est très dangereux, car il peut aboutir à la perforation du métal (Fig.3-d).

❖ Corrosion inter granulaire.

Cette corrosion se caractérise par une dissolution préférentielle d'éléments dissous au niveau des joints des grains du métal. Pratiquement invisible à l'œil nu, elle conduit à des modifications considérables des propriétés mécaniques (Fig.3-e).

❖ Corrosion sélective.

Il s'agit d'une oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse (Fig.3-f).

❖ Corrosion érosion.

Cette corrosion est due essentiellement à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique, dû à la vitesse d'écoulement du fluide (Fig.3.g).

❖ Corrosion sous contraintes.

Elle est appelée aussi corrosion transgranulaire. Elle se manifeste par la propagation ou la progression de fines fissures dans une direction perpendiculaire à celles des contraintes principales de tensions. Cette corrosion est pratiquement invisible à l'œil nu. Elle affecte très dangereusement les propriétés mécaniques du métal et peut se développer d'une manière extrêmement rapide (Fig.3-h).

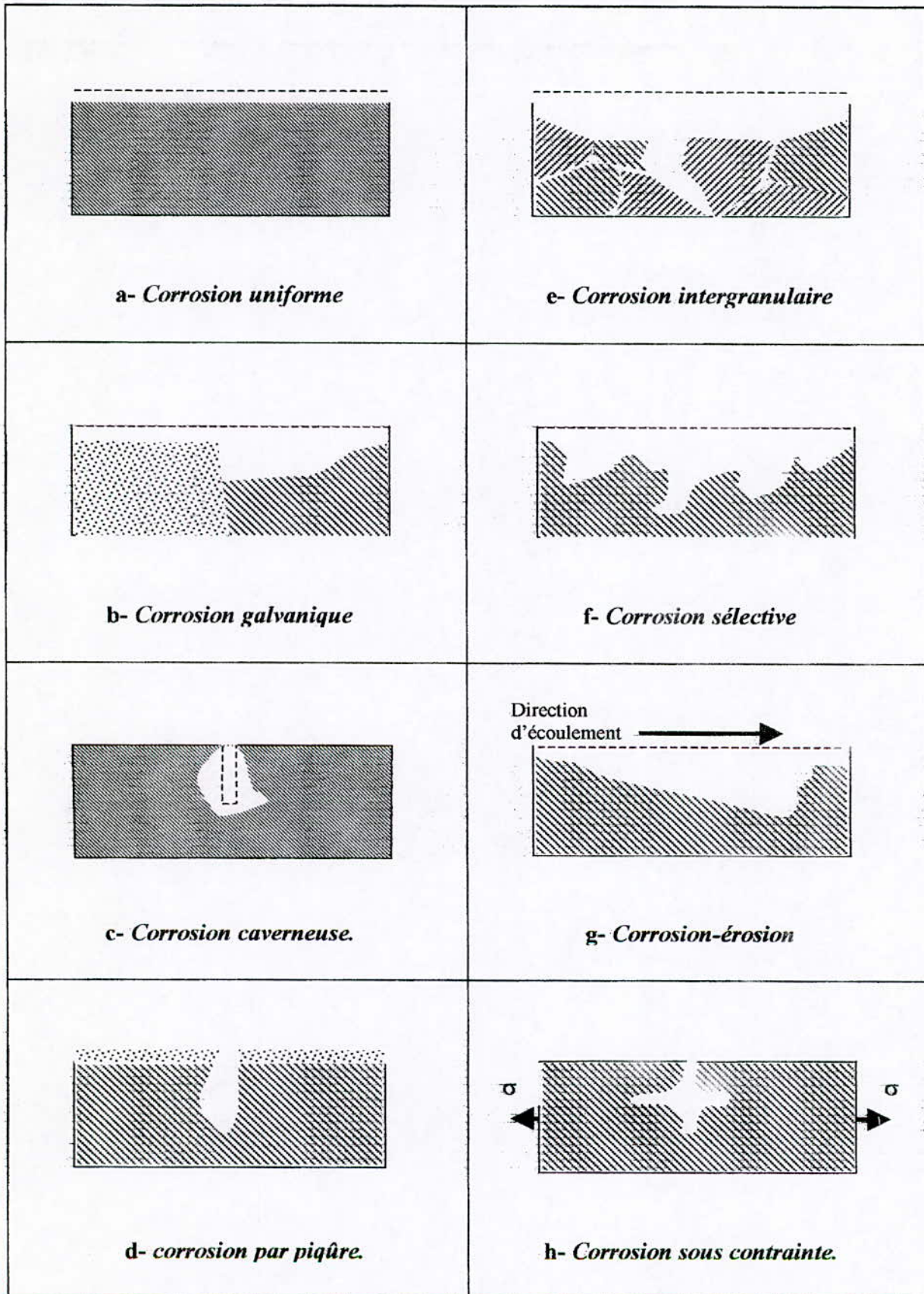


Fig.3. Les principaux types de corrosion [4].

I.5. Les aciers utilisés dans le transport du pétrole brut.

L'industrie pétrolière utilise les aciers au carbone pour la production, le transport et le stockage du pétrole brut, d'eau ou des gaz.

La société SONATRACH utilise ces aciers sous forme des tubes (pipelines), pour transporter le pétrole brut à partir des puits vers les bacs de stockage et les stations industrielles.

Ces aciers font l'objet d'une spécification dite A.P.I (American Petroleum Institute) régissant la qualité et les propriétés de ces tubes.

Les grades de cette spécification sont désignés par une lettre alphabétique suivie d'un chiffre représentant la limite minimale d'élasticité en (ksi) [3,6].

De façon générale, les aciers au carbone sont des alliages de fer et de carbone seulement. En raison des additions d'affinage et des impuretés contenues dans les matières premières utilisées, les aciers au carbone contiennent presque toujours, en plus du fer et du carbone d'autres éléments avec les teneurs limites suivantes [7, 8] :

$Si \leq 1\%$, $Mn \leq 1.2\%$, $S \leq 0.10\%$, $P \leq 0.12\%$, $S + P \leq 0.2\%$, $Cu \leq 0.3\%$,

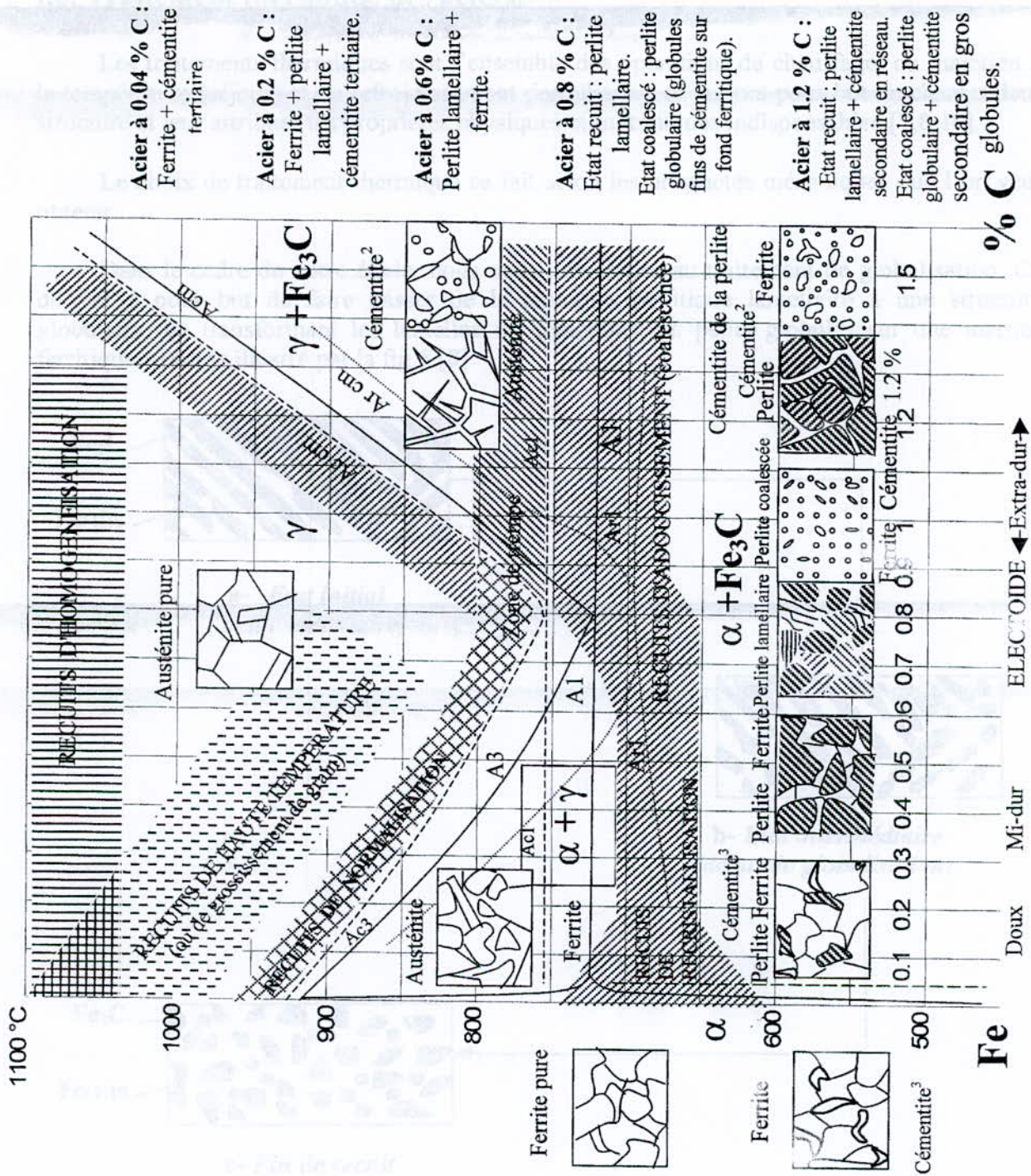
$Ni \leq 0.5\%$, W , CO , Ti , Al , Chacun $\leq 0.3\%$, $Cr \leq 0.25\%$, $V \leq 0.05\%$,

et d'autres éléments, chacun $\leq 0.1\%$.

La Fig.4 représente le diagramme fer-carbone [9], illustrant les différentes phases de structures en fonction de la température et du taux de carbone dans les conditions d'équilibre.

Pour des teneurs en carbone inférieur à 0.8%C on a les aciers hypoeutectoïdes avec une structure ferrito-perlitique, au-delà de 0.8%C on a les aciers hypereutectoïdes ayant une structure perlite plus cémentite, et pour une teneur égale à 0.8%C on a l'acier eutectoïde de structure perlitique.

Ce présent diagramme va nous servir ultérieurement pour la caractérisation des différentes structures et domaines des traitements thermiques applicables à ces aciers.



Acier à 0.04 % C :
Ferrite + cémentite
ferfiaire

Acier à 0.2 % C :
Ferrite + perlite
lamellaire +
cémentite tertiaire.

Acier à 0.6% C :
Perlite lamellaire +
ferrite.

Acier à 0.8 % C :
Etat recuit : perlite
lamellaire.

Etat coalescé : perlite
globulaire (globules
fins de cémentite sur
fond ferritique).

Acier à 1.2 % C :
Etat recuit : perlite
lamellaire + cémentite
secondaire en réseau.
Etat coalescé : perlite
globulaire + cémentite
secondaire en gros
globules.

Fig.4. Aciers au carbone. Point de transformation [9].

1.6. Traitement thermique des aciers.

Les traitements thermiques sont l'ensemble des opérations de chauffage, du maintien à la température (séjour) et du refroidissement des alliages, et qui ont pour but de changer leur structure et leur attribuer les propriétés physiques et mécaniques indispensables [7,8,10].

Le choix de traitement thermique se fait selon les propriétés mécaniques que l'on veut obtenir.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons au traitement de globulisation. Ce dernier a pour but de faire passer de la structure perlitique lamellaire à une structure globulaire, en transformant les lamelles de cémentites en petits globules sur une matrice ferritique, comme illustré par la fig.5 [8].

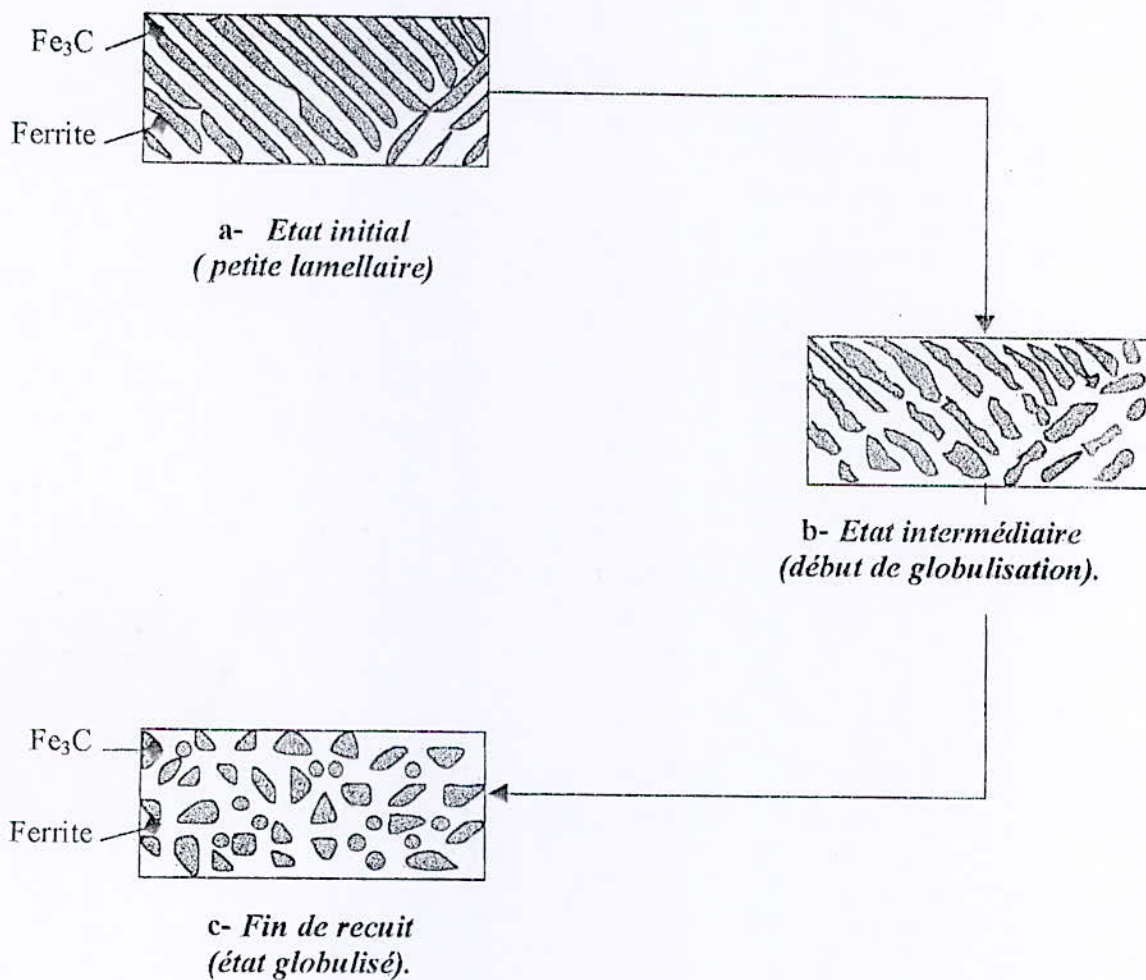


Fig.5 Représentation schématique de la globulisation de Fe_3C lamellaire [8].

L'apparition de cémentite sous forme globulaire, dont l'énergie de surface est inférieure à celle des lamelles, est due simultanément à la dissolution des lamelles et à une recristallisation à des endroits privilégiés.

Ce type de traitement peut être obtenu par trois méthodes [8, 10] :

- Un maintien prolongé à une température juste au-dessous de A_{C1} , puis un refroidissement lent pour permettre la coalescence des lamelles de cémentite.
- Une seconde technique consiste à faire osciller la température du maintien entre deux températures voisines situées de part et d'autre de A_{C1} . Ce recuit est nommé recuit oscillant.
- Une troisième technique peut être adoptée. Elle consiste à obtenir une structure martensitique après une austénitisation puis faire un revenu prolongé au-dessous de A_{C1} .

En résumé, le traitement thermique a pour but d'homogénéiser la structure afin d'éviter les ségrégations des structures entraînant une forte corrosion du matériau considéré.

L'effet du traitement thermique sur la corrosion sera détaillé ultérieurement ainsi que l'effet de la composition chimique.

1.7. Influence des facteurs métallurgiques sur la corrosion des aciers.

1.7.1. Influence de la composition chimique.

L'effet du Carbone sur la corrosion des aciers dans les acides est complexe. Cette complexité dépend des traitements thermiques et de la présence de quelques éléments dans la structure, tels que le Cuivre et d'autres éléments.

En général, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration en Carbone dans l'acier [11,12].

La présence du Manganèse, du Soufre et du Phosphore dans les aciers en faibles teneurs, a un effet défavorable vis-à-vis de la corrosion des aciers dans les acides.

Le Silicium en faible quantité, n'affecte pas trop la corrosion des aciers dans les acides, comme illustré dans la Fig.6.

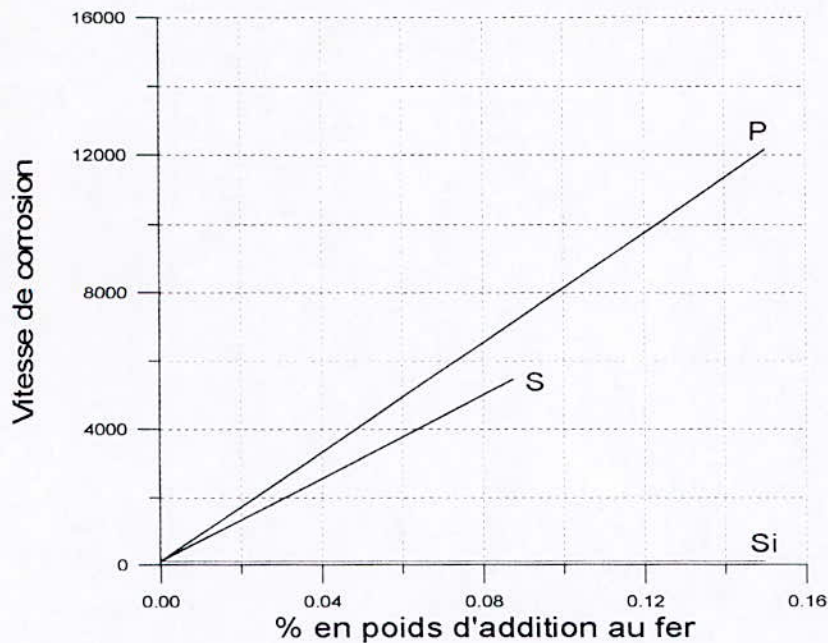


Fig.6. Influence du P, S et Si contenus dans le fer sur la corrosion dans HCl 0.1 N désaéré (Fourolis) (Echantillon recuit, 25°) [12].

Le Cuivre allié au fer pur, augmente considérablement la vitesse de corrosion. Cette augmentation est due à la corrosion galvanique causée par la formation d'une pile électrique. Par contre, s'il se trouve allié en présence du Phosphore et du Soufre, il diminue la vitesse de corrosion de cet alliage. Cette diminution est due à la neutralisation de l'effet du Phosphore et du Soufre par le Cuivre [11, 12].

1.7.2. Influence des traitements thermiques.

Une étude faite par Heyn et Bauer [12] sur l'influence du traitement thermique d'un acier au Carbone sur la corrosion dans l'acide sulfurique à 1%, montre qu'une structure martensitique caractérisée par une phase unique avec des atomes de Carbone en position interstitielle dans le réseau atomique du fer (tétraédrique à corps centré) possède une vitesse de corrosion relativement faible (Fig-7-). Cette faible vitesse est due généralement à l'interaction électrique des atomes de Carbone et de Fer qui diminue leur effet comme cathode des piles locales.

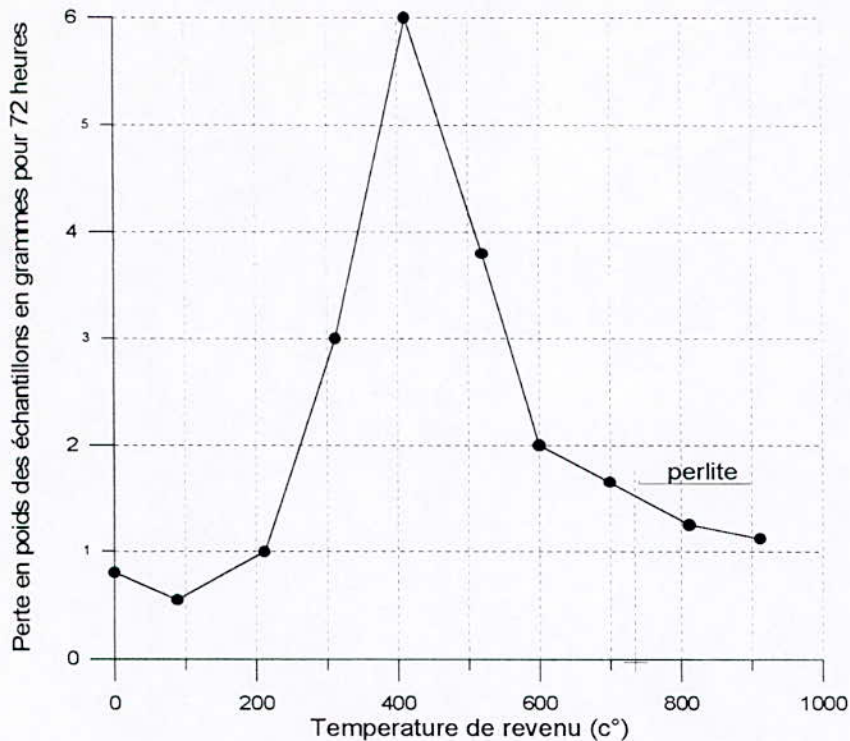


Fig. 7. Influence du traitement thermique sur la corrosion d'un acier à 0,90% C dans H_2SO_4 à 1%. Echantillon poli $2.5 \times 2.5 \times 0.6$ cm temps de revenu 2 heures (Heyn et Bauer) [12].

Le chauffage de la martensite à basse température suivi d'un refroidissement à l'air produit une décomposition de la phase mère conduisant à un carbure de fer ϵ de composition inconnue, qui engendre une structure biphasée. Cette dernière produit des piles électriques qui accélèrent la réaction de corrosion [3,11,12].

Pour un acier à 0.95% C, un revenu à 400°C décompose cette phase epsilon en cémentite (Fe_3C) finement divisée.

Cette cémentite en agissant comme cathode donne une surface périphérique maximale au contact de la ferrite, l'action galvanique est aussi maximale.

Un revenu au-dessus de cette température (400°C), permet à la cémentite de coalescer en particules de grandes dimensions ce qui diminue la vitesse de corrosion [12].

I.8. Influence des facteurs de la solution sur la corrosion des aciers.

I.8.1. Influence de l'acide sulfurique.

Dans une solution d'acide sulfurique, la vitesse de corrosion est approximativement la même que dans une solution d'acide chlorhydrique de même concentration. La vitesse de corrosion augmente avec la concentration de l'acide, jusqu'à atteindre le maximum à 13N d'acide sulfurique. Au-delà de cette concentration la vitesse de corrosion diminue [11].

L'augmentation de la température jusqu'à 50°C accroît la vitesse de corrosion jusqu'à 5mm de profondeur par année dans une solution à 95.5% d'acide sulfurique, donc une augmentation de la température augmente considérablement la vitesse de corrosion des aciers [11].

I.8.2. Influence du pH.

Bien que la corrosion dépende de la nature du matériau, elle dépend aussi de la nature du milieu ou de la solution, qui est caractérisée par son pH.

Whitman, Russel et Altieri ont illustré l'influence du pH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée à température ambiante (Fig.9).

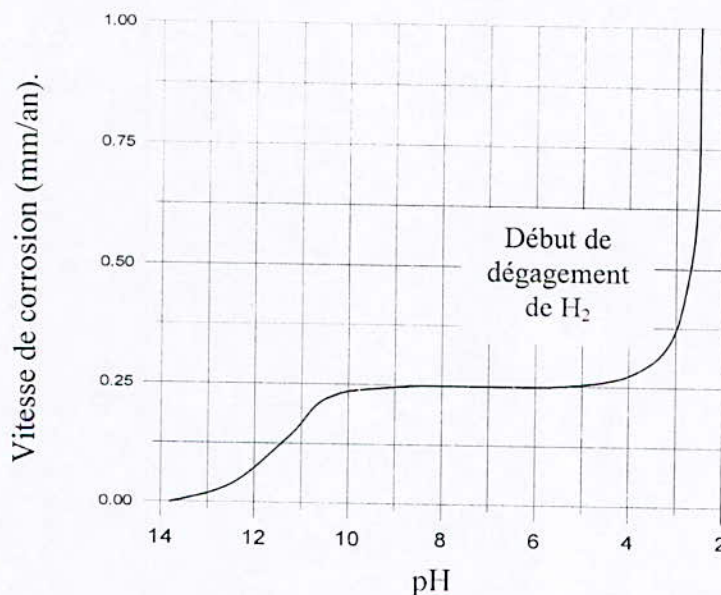


Fig.9. Influence du pH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée, à température ambiante [12].

D'après la Fig.9 on constate que pour un intervalle de pH compris entre 4 et 10, la vitesse de corrosion est stable et ne dépend pas du pH de la solution. Cela est dû à la barrière d'hydroxyde ferreux. La corrosion dans ce domaine dépend seulement de la vitesse de diffusion de l'oxygène vers la surface du métal.

Au-delà de pH = 10, la vitesse de corrosion diminue à cause de la passivation du fer.

Pour des valeurs de pH < 4, on observe une augmentation considérable de la vitesse de corrosion. Cela est dû à la dissolution du film d'oxyde ferreux par le dégagement d'hydrogène et de la dépolarisation par l'oxygène.

I.8.3. Influence de l'agitation.

Dans une solution diluée d'acide sulfurique aéré, la vitesse de corrosion diminue en premier lieu quand l'agitation est faible (Fig.10), puis elle augmente très rapidement [11].

Pour des agitations plus élevées, il a été noté que pour les différentes concentrations d'acide sulfurique, les aciers se corrodent à la même vitesse.

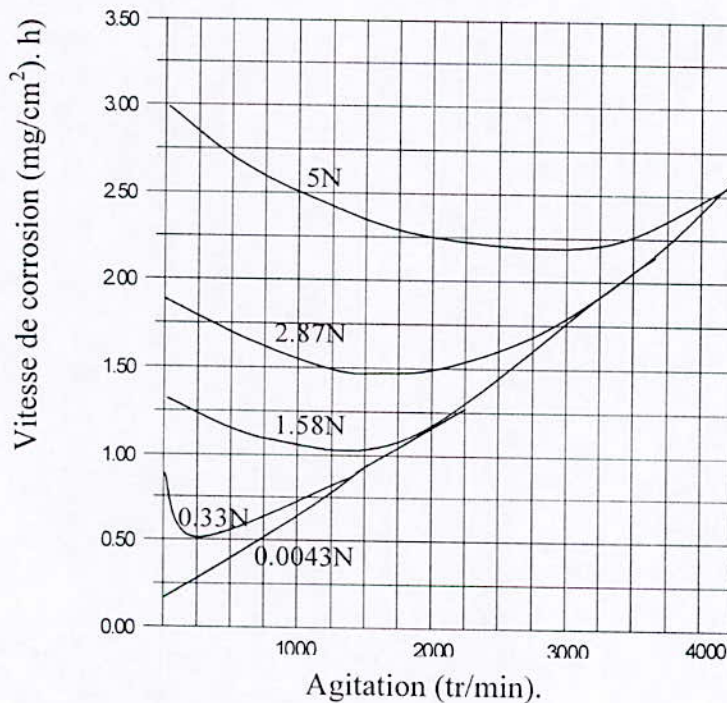


Fig.10. Effet de l'agitation sur la vitesse de corrosion d'un acier doux (0.12%C) dans l'acide sulfurique aéré [11].

I.8.4. Influence de la température.

Vu les conditions de travail des canalisations de pétrole, on remarque que la température exerce un effet très complexe vis-à-vis de la corrosion des aciers.

Quand la corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène, la vitesse de corrosion pour une concentration donnée double pour chaque augmentation de 30°C de la température [11].

Il a été remarqué aussi que pour un système ouvert, la vitesse de corrosion augmente avec la température jusqu'à 80°C puis elle chute à une très faible valeur vers la température

d'ébullition (Fig.11). Pour ce système, l'oxygène s'échappe, ce qui fait diminuer sa solubilité dans la solution aqueuse.

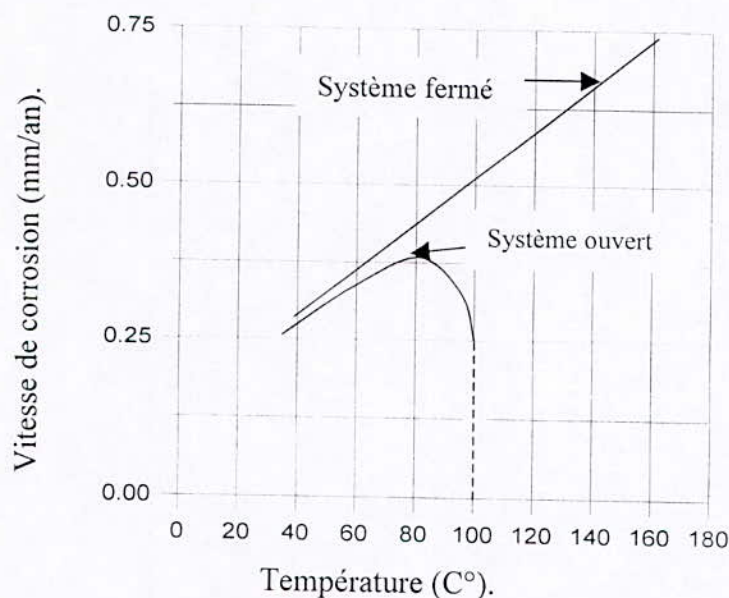


Fig. 11. Influence de la température sur la corrosion du fer dans l'eau contenant de l'oxygène dissous [12].

Dans un système clos, l'oxygène ne peut pas s'échapper et la vitesse de corrosion continue à augmenter avec la température jusqu'à ce que tout l'oxygène soit consommé. A ce moment là, la corrosion double pour chaque 30°C d'augmentation de la température.

I.9. Méthode d'étude du comportement électrochimique des aciers.

I.9.1. Introduction.

Bien que la corrosion soit considérée comme étant un phénomène très complexe, elle nécessite plusieurs méthodes pour l'étudier, permettant ainsi de nous prévenir sur l'évolution de notre matériau et de la quantifier.

Pour cette raison, il existe plusieurs méthodes d'études de la corrosion. Parmi ces derniers, on distingue la méthode thermodynamique et la méthode potentiocinétique.

I.9.2. Méthode thermodynamique.

I.9.2.1. Diagramme de Pourbaix.

Sur la base des équilibres thermodynamiques entre tous les constituants considérés deux à deux, Pourbaix a établi des diagrammes $E(\text{pH})$ en se basant sur la tension des électrodes qui est donnée par l'équation de Nernst comme suit [8,14] :

$$\varepsilon_{M/M^{n+}} = \varepsilon_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nf} \ln a_{M^{n+}} \quad (1)$$

avec

$\varepsilon_{M/M^{n+}}$: la tension relative d'électrode ;

$\varepsilon_{M/M^{n+}}^0$: la tension standard d'électrode ;

R : la constante universelle égale à 8.314 J K^{-1} ;

F : le faraday égale à 96485 C/mol ;

T : la température en Kelvin ;

$a_{M^{n+}}$: l'activité des ions M^{n+} en solution ;

n : le nombre de charge, addimensionnel, qui exprime le coefficient stœchiométrique des électrodes dans l'équation de la réaction ;

Ces diagrammes donnent une représentation isotherme de l'évolution $\varepsilon(\text{pH})$ d'un système donné et délimitent les domaines de prédominance des différentes espèces (Fig.12) [8, 13, 14].

Ces courbes nous renseignent sur les régions où le métal est sous forme d'ions, et où le métal est stable sous forme d'une phase solide. On distinguera trois régions comme le montre le diagramme simplifié du fer dans la Fig. 12.

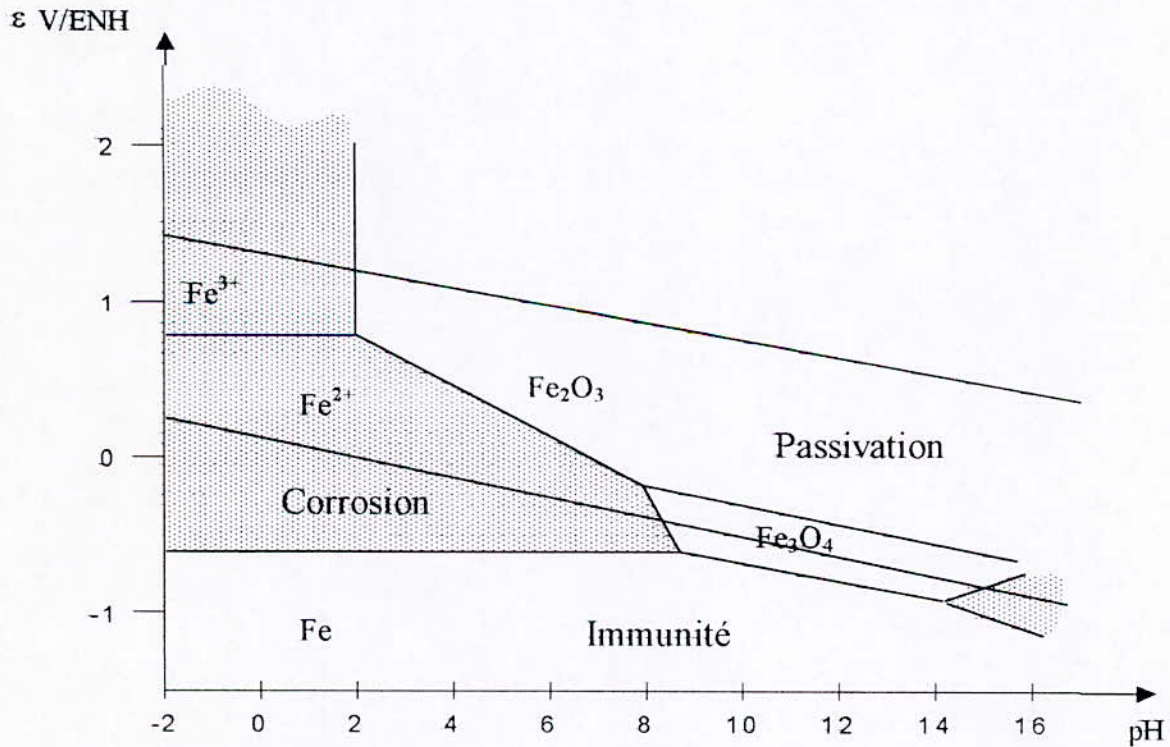


Fig.12. Diagramme $E(\text{pH})$ du fer [8].

1. Région de corrosion, domaine où la corrosion est possible et le métal passe en solution sous forme d'ions.
2. Région d'immunité, domaine où la corrosion n'est pas possible et le métal reste sous sa forme initiale.
3. Région de passivation, domaine où le métal est sous forme d'oxyde, d'hydroxyde, d'hydrure ou de sel, et le composé obtenu recouvre le métal et le protège plus ou moins bien.

I.9.2.2. Les limites des considérations thermodynamique.

Comme nous avons vu précédemment, les diagrammes de Pourbaix expriment essentiellement ce qui est possible ou impossible thermodynamiquement ; or de nombreuses réactions électriques ne se produisent pas nécessairement lorsqu'elles sont thermodynamiquement possibles. D'autre part, si ce type de diagramme précise les conditions d'équilibre thermodynamique entre les divers produits de réactions possibles, il ne peut en aucun cas fournir une indication sur la cinématique de formation de ces produits et sur leur aptitude à protéger le métal contre la poursuite d'une réaction. D'où la nécessité des études expérimentales cinétiques [14, 15, 16].

I.9.3. Méthode potentiocinétique.

I.9.3.1. La vitesse de dissolution.

La détermination de la vitesse d'une réaction sert essentiellement à connaître le comportement d'un métal dans des conditions spécifiques.

Selon la loi de Faraday, lorsque « n_i » mole d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle « Q » passe à travers l'interface électrode- électrolyte [4].

$$Q = n F n_i \quad (2)$$

Sachant que la vitesse d'une réaction électrique est associée à l'intensité « I » du courant électrique, défini comme étant la quantité d'électricité transférée par unité de temps :

$$I = \frac{dQ}{dt} = n F \frac{dn_i}{dt} = n F v \quad (3)$$

Le courant total circulant entre l'anode et la cathode est la somme des deux courants, anodique et cathodique :

$$I = I_a + I_c \quad (4)$$

avec

$$I_a = n F \overset{\circ}{v} \quad (\text{courant anodique}) \quad (5)$$

et

$$I_c = -n F \overset{\vee}{v} \quad (\text{courant cathodique}) \quad (6)$$

d'où

$$I = n F (\overset{\circ}{v} - \overset{\vee}{v}) \quad (7)$$

avec v et v' étant la vitesse des réactions anodique et cathodique

En utilisant la loi de Faraday on peut déterminer la masse m du métal dissout par unité de temps en fonction du courant de corrosion (I_{corr}) comme suit :

$$m = \frac{M I_{corr} t}{n F} \quad (8)$$

avec M la masse molaire du métal considéré.

On peut également exprimer la vitesse de corrosion en perte de l'épaisseur e par unité de temps comme illustré par la relation suivante :

$$e = \frac{M i_{corr} t}{n F \rho} \quad (9)$$

avec i_{corr} densité de courant de corrosion ($i_{corr} = I_{corr}/A$), A la surface du métal considéré, et ρ densité du fer.

I.9.3.2. Courbes de polarisation.

Pour arriver à une bonne quantification de la corrosion, on a besoin de connaître le courant de corrosion. Pour ce faire, on a recours à des études expérimentales permettant la détermination des courbes intensité-potentiel. Ces dernières sont connues sous le nom de courbes de polarisations.

Suivant la nature du métal on a deux genres de courbes qui peuvent se manifester. Pour un métal présentant une bonne résistance à la dissolution on parlera d'une courbe de passivation, que l'on expliquera ultérieurement. Pour d'autres métaux qui se corrodent, leur courbe de polarisation est illustrée par la Fig.13, où on constate l'existence d'un domaine anodique ou d'activation, et d'un autre domaine cathodique ou de réaction.

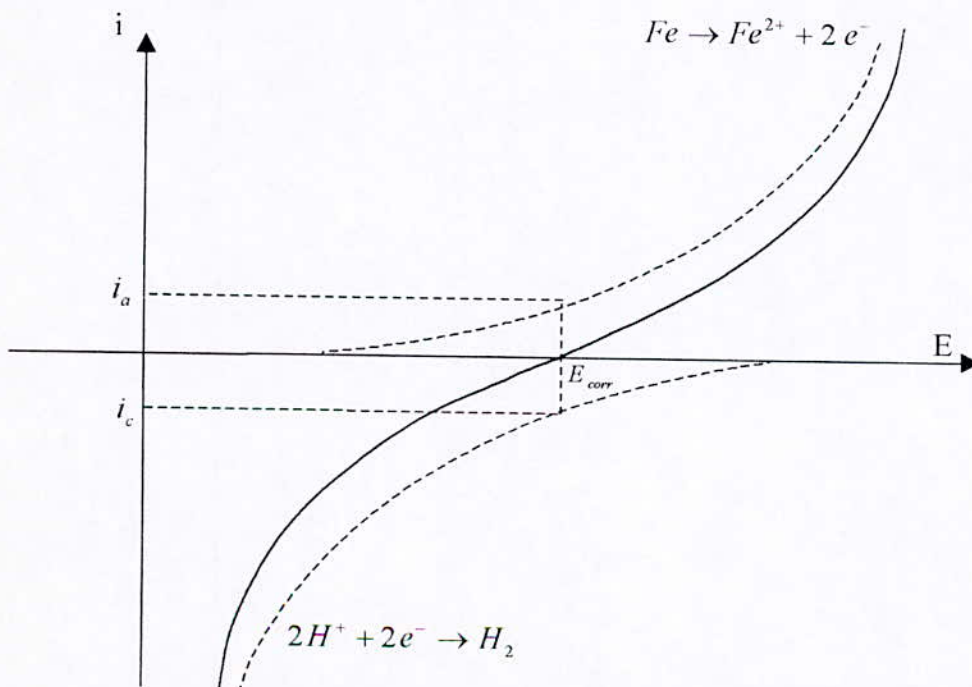


Fig.13 Schématisation d'une courbe de polarisation du fer [3].

Dans ce cas là on parlera d'un effet d'activation entre l'électrode et l'électrolyte. Cette activation est caractérisée par le transfert de charge, qui est illustré, pour le fer, par les deux réactions suivantes :



I.9.3.3. Détermination du courant de corrosion.

Par le fait du transfert de charge dans les deux directions, on peut parler d'un courant anodique (I_a) et d'un courant cathodique (I_c). La réaction globale est représentée par une courbe $i=f(E)$ qui est la somme des deux courbes anodique et cathodique. Au potentiel de corrosion ($E=E_{corr}$), on a la densité de courant i qui est nul (Fig.13.) [14].

d'où :

$$i_a + i_c = 0 \quad (13)$$

$$i_a = -i_c = i_{corr} \quad (14)$$

Une simple application d'un potentiel extérieur pour favoriser une réaction au détriment d'une autre, conduit à un changement dans la vitesse de corrosion. Cela est illustré par la réaction de Butler-Volmer [4, 13].

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{R T} (E - E_{corr})\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{R T} \eta\right) \right] \quad (15)$$

avec

i : densité du courant.

E : potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode de référence.

E_{corr} : potentiel de corrosion du métal

α, β : coefficients relatifs au transfert de charge.

Cette expression peut être simplifiée, en considérant que la surtension ($E - E_{corr}$) est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'une des deux réactions élémentaires soit négligeable par rapport à l'autre, donc :

$$\text{si } E \gg E_{corr} \quad ; i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F}{R T} (E - E_{corr})\right) \quad (16)$$

$$\text{si } E \ll E_{corr} \quad ; i_c = i_{corr} \exp\left(-\frac{\beta n F}{R T} (E - E_{corr})\right) \quad (17)$$

à partir de ces expressions, nous obtenons une expression linéaire appelée loi de TAFEL :

$$\log i_a = \frac{1}{b_a}(E - E_{corr}) + \log i_{corr} \quad (18)$$

et

$$\log i_c = \frac{1}{b_c}(E - E_{corr}) + \log i_{corr} \quad (19)$$

avec

$$b_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \quad (20)$$

et

$$b_c = -\frac{2.303 RT}{\beta n F} \quad (21)$$

où b_a et b_c sont appelés respectivement pentes de TAFEL anodique et cathodique.

Les droites de TAFEL permettent de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation par les droites anodique et cathodique du métal jusqu'au potentiel de corrosion. La valeur du courant ainsi déterminée correspond au courant de corrosion (Fig.14.).

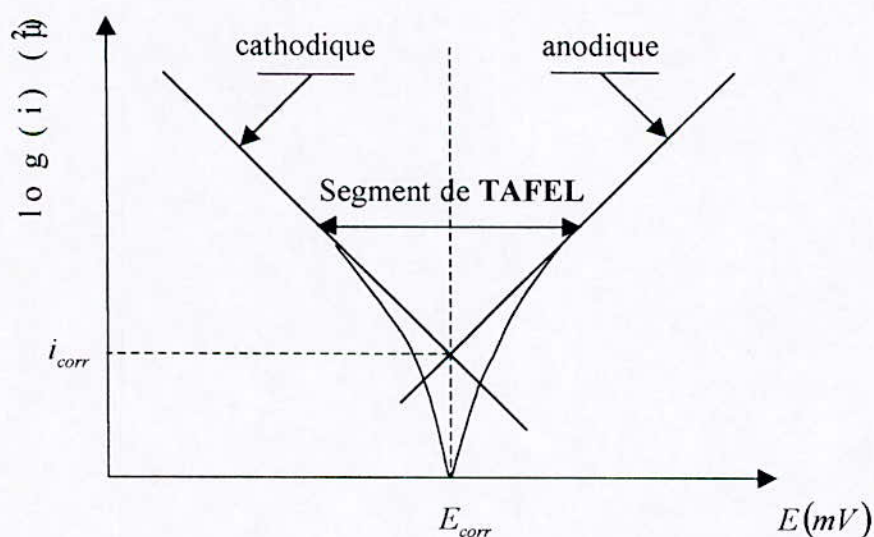


Fig.14 Détermination du potentiel et du courant de corrosion par l'extrapolation des segments de TAFEL.

I.9.3.4. Passivation des métaux.

Plusieurs auteurs définissent la passivation des métaux comme étant la transition d'un état actif vers un état passif. Le passage à l'état passif s'accompagne en général d'un anoblissement du potentiel d'électrode du métal [3, 8, 12].

En d'autres termes, la passivation peut être définie comme étant une transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi inactive par formation d'une couche de passivation qui est appelée une couche protectrice.

La courbe de polarisation des métaux susceptibles de se passiver a l'allure de celle de la Fig.18.

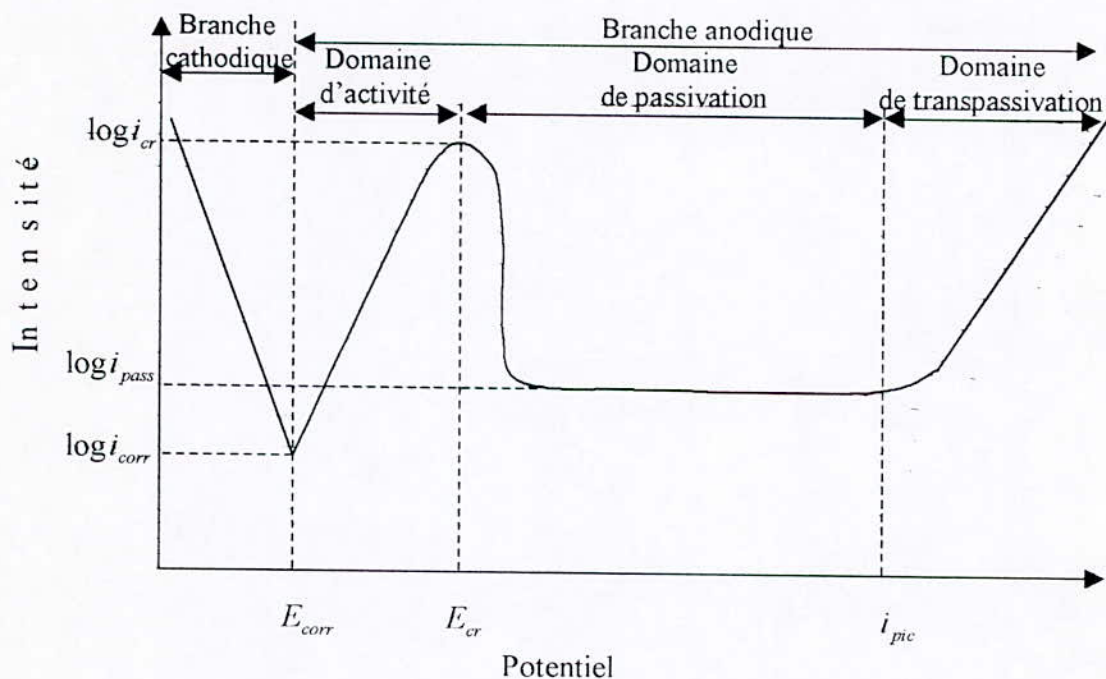


Fig.15 Courbe de polarisation d'un acier susceptible de se passiver.

Cette courbe est composée de quatre zones[7] :

❖ **Zone d'immunité (partie cathodique)** : aucune réaction n'est thermodynamiquement possible dans ce domaine, on ne peut avoir qu'un dégagement d'hydrogène.

❖ **Zone active** : On remarque une augmentation très rapide de la densité de courant, de plus, la surface du métal n'est pas recouverte ou est partiellement recouverte par une couche d'oxyde de faible solubilité, et le taux de corrosion est élevé.

❖ *Zone passive* : Il y a une formation d'une couche d'oxyde très adhérente qui recouvre complètement la surface de l'acier, qui joue le rôle d'un barrage qui stoppe la migration des ions métalliques. La densité du courant et la vitesse de corrosion deviennent alors faibles.

❖ *Zone transpassive* : Cette zone est caractérisée par l'augmentation de la densité de courant où le potentiel est très élevé, cette augmentation est due à la détérioration ou à la dissolution du film passif.



CHAPITRE II
METHODE
EXPERIMENTALE

Chapitre II

Méthode expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce qui suit, sera présente l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans l'étude du comportement de deux aciers vis-à-vis de la corrosion.

Pour mettre en évidence cette caractéristique, on procède par l'utilisation de la méthode métallographique, dont le but est d'identifier les microstructures de ces aciers et d'étudier leur influence vis-à-vis de la corrosion. On utilisera ensuite une autre méthode, dite méthode potentiocinétique, qui consiste à tracer les courbes de polarisation.

II.2. Présentation du matériau

Les matériaux sur les qu'elles se présentera notre étude sont des aciers au carbone microallier, comme le montrera l'analyse chimique. Ces aciers proviennent de produits tubulaires sans soudure forgés et laminés ayant les dimensions suivantes :

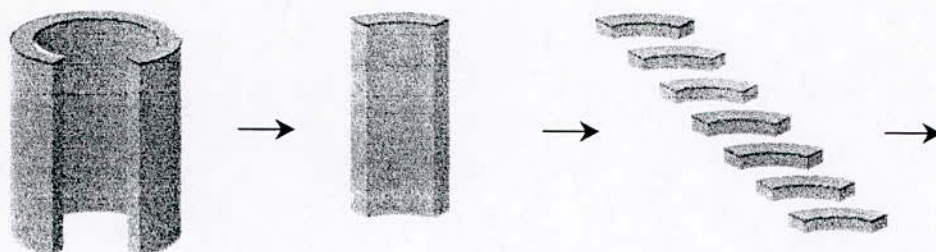
- Le premier tube : $\begin{cases} E1 = 9.5 \text{ mm} \\ D1 = 30 \text{ cm} \end{cases}$
- Le deuxième tube : $\begin{cases} E2 = 12.5 \text{ mm} \\ D2 = 20 \text{ cm} \end{cases}$

Ces derniers sont utilisés dans l'industrie pétrolière pour le transport des hydrocarbures par la société SONATRACH.

II. 3. Etude Métallographique.

II. 3. 1. Prélèvement des échantillons.

Le prélèvement des échantillons se fait à partir de tubes cylindriques. Pour mettre en évidence les essais prévus, le découpage des échantillons à été réalisé comme illustré par figure (15).



Découpage à l'aide d'une scie électrique.



Découpage à l'aide d'une
scie métaux manuel

Ajustement des surfaces
avec la lime

Fig. 15. La méthode de prélèvement des échantillons.

II.3.2. Traitements thermiques effectués :

Le traitement thermique visé est le traitement de globulisation de la perlite ; pour cela on a effectué une série de traitement qui consiste à une austénitisation pendant une demi-heure, puis refroidissement à l'air, suivie d'un revenu au-dessous de A_{c1} pendant plusieurs séjours (jusqu'à l'obtention d'une bonne globulisation). Pour la caractérisation de la température de la température d'austénitisation et celle de revenu, il nous a fallu d'abord déterminer A_{c1} et A_{c3} . Pour cela on a recours au diagramme Fer-Carbone ainsi qu'à des formules empiriques qui nous donne ces derniers en fonction de la composition chimique.

$$Ac1 = 727 - 10.7(\%Mn) - 16.9(\%Ni) + 29.1(\%Si) + 16.9(\%Cr) + 6.4(\%W).$$

$$Ac3 = 908 - 2.237(\%C) + 0.438(\%P) + 0.304(\%Si) + 0.374(\%Cr) - 0.344(\%W) - (\%Mn) - 0.23(\%Ni) + 2[(\%C) - 54 - 0.06(\%Ni)].$$

A partir de ces formules on obtient :

$$\blacklozenge \text{ API.5A grade-P110 : } \begin{cases} A_{c1} = 728.144 \text{ C}^\circ \\ A_{c3} = 798.96 \text{ C}^\circ \end{cases}$$

$$\blacklozenge \text{ API.5A grade-J55 : } \begin{cases} A_{c1} = 730.23 \text{ C}^\circ \\ A_{c3} = 799.125 \text{ C}^\circ \end{cases}$$

En prenant en considération ces températures on a choisi la température d'austénitisation égale à 850 C° et la température de revenu égale à 700 C°.

II. 3. 3. Caractérisation de la microstructure.

L'examen micrographique a pour but principal, la mise en évidence de la structure de l'échantillon et des inclusions non métalliques lors de l'observation au microscope.

L'analyse micrographique a été réalisée sur les différents échantillons qui ont été destinés pour la micrographie des différents nuances, que ce soit brut ou traité.

La réalisation de cette analyse a nécessité les étapes suivantes :

- ❖ Un prépolissage mécanique des papiers abrasifs de finesse croissante : 120, 220, 320, 400, 600, 1200.

- ❖ Polissage de finition sur un feutre de type standard imbibé d'une suspension d'un lubrifiant avec de la patte diamantée de granulométrie 3 micron/ 5 grains.

- ❖ Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau et nettoyés dans un bain à ultrasons. Après un deuxième rinçage les échantillons sont séchés et placés dans une boîte enrobée avec du coton.

L'observation des échantillons est effectuée au moyen d'un microscope optique de type (CARL ZEISS IENA).

La caractérisation métallographique a été réalisée en utilisant le nital (4% acide nitrique HNO₃ et 96% éthanol C₂H₅OH). A ce stade on note que le temps d'attaque pour les échantillons est de 5 secondes.

II.3.4 Essai de dureté.

L'essai de dureté appliqué est du type ROCKWEL. Il consiste à imprimer les échantillons à l'aide de deux pénétrateurs, l'un est un cône en diamant d'angle au sommet 136° sous une charge F, et l'autre en forme d'une bille de diamètre 0.53 mm sous une charge F.

- ❖ Un millivoltmètre digital qui nous permet de poursuivre instantanément la variation du potentiel pendant le balayage de ce dernier par le potentiomètre.
- ❖ Une plaque chauffante magnétique.
- ❖ Une cellule électrochimique constituée d'un bicher de 300 ml permettant l'immersion des électrodes suivantes dans l'électrolyte.
 - Electrode de travail.
 - Electrode de référence de type Ag-AgCl.
 - Electrode auxiliaire.

II.4.2 Elaboration des électrodes de travail.

La méthode d'élaboration de nos électrodes est compatible avec le matériel qu'on dispose.

Les échantillons sont découpés sous forme de parallélépipède de même dimensions, de telle façon à obtenir une surface de travail de 100 mm^2 (Fig. 16.a).

Ensuite, on effectue une rainure à l'extrémité de l'échantillon (Fig. 16.b) qui va nous servir après pour le positionnement d'un fil électrique en cuivre pour faciliter le soudage de ce dernier avec l'échantillon (Fig. 16.c).

L'échantillon et l'extrémité du fil sont enrobés à l'aide d'un enrobage à froid (Fig. 16.d).

Enfin l'échantillon enrobé est collé à l'aide d'une colle rapide sur une lamelle en verre (Fig. 16.e) pour permettre sa fixation dans la cellule.

Avant chaque essai électrochimique, l'électrode de travail est polie à l'aide d'une polisseuse mécanique sur des disques de papiers abrasifs de finesse croissante : 120, 220, 320, 400, 600, 1200.

Enfin nous effectuons un polissage de finition dans un tapie avec une suspension d'un liquide lubrifiant. Ensuite il est lavé à grande eau, puis séché et introduit immédiatement dans la cellule de mesure électrochimique.

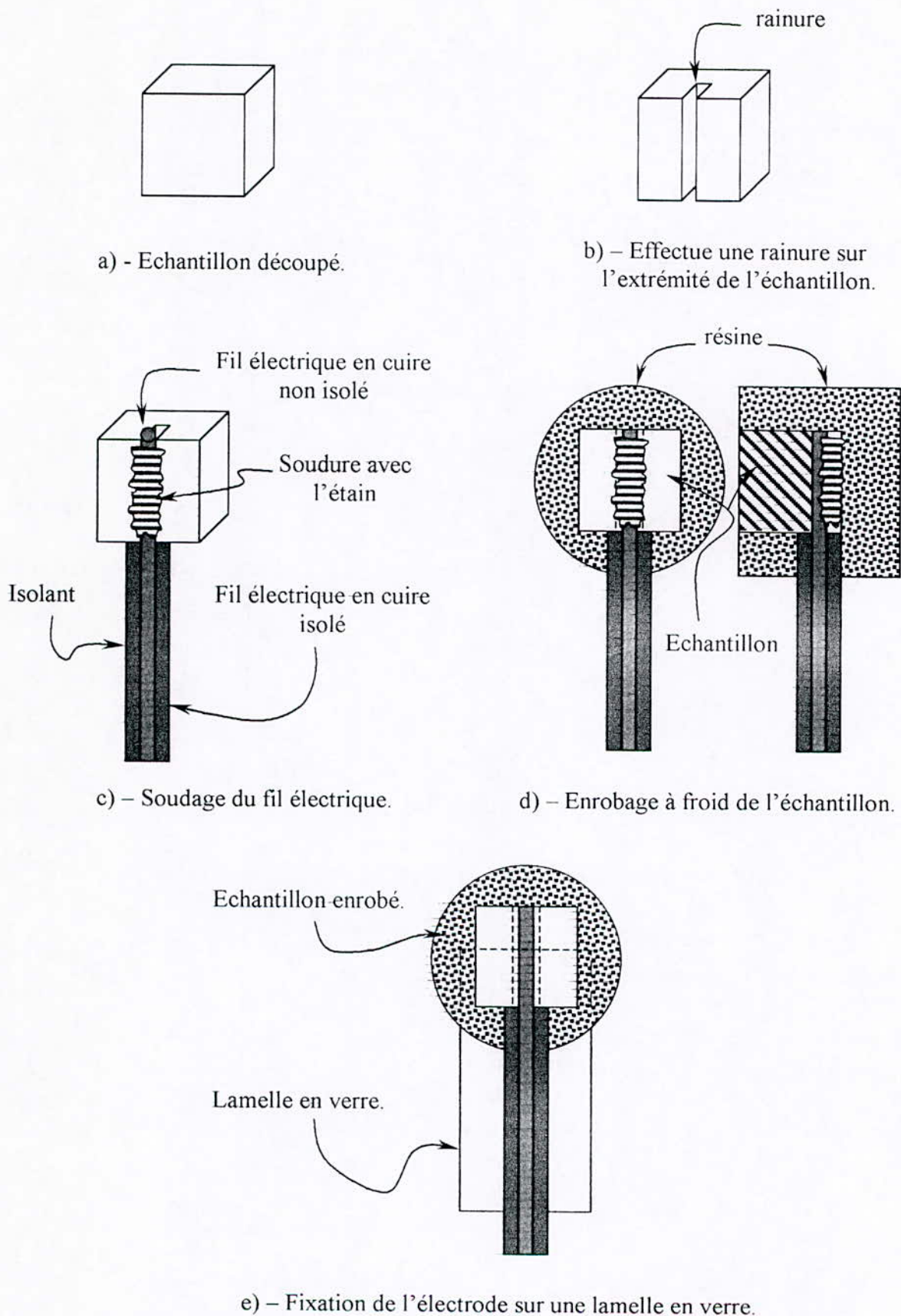


Fig. 16. Schématisation de la méthode d'élaboration d'une électrode de travail utilisée dans les mesures électrochimiques.

II.4.3 Préparation de l'électrolyte.

L'électrolyte dont on va effectuer notre étude est l'acide sulfurique à différentes concentrations.

Le choix des concentrations est effectué après plusieurs essais, pour pouvoir localiser des différences entre elles. Pour cela on a choisi trois concentrations différentes : 0.01N, 1N, 2Nd, acide sulfurique.

Pour mettre en évidence l'influence de l'acide sulfurique sur nos échantillons, on a utilisé une solution tampon de pH=8.26 préparé à partir de borate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 0.0375 M et de l'acide borique (H_3BO_3) 0.1 M.

Par défaut de manque d'azote nous avons effectué nos essais dans des milieux aérés.

II.4.4 Montage utilisé pour la réalisation des essais électrochimique.

L'ensemble des essais électrochimiques réalisés en cours de cette étude a été effectué à l'aide du dispositif expérimental montré sur la figure (17).

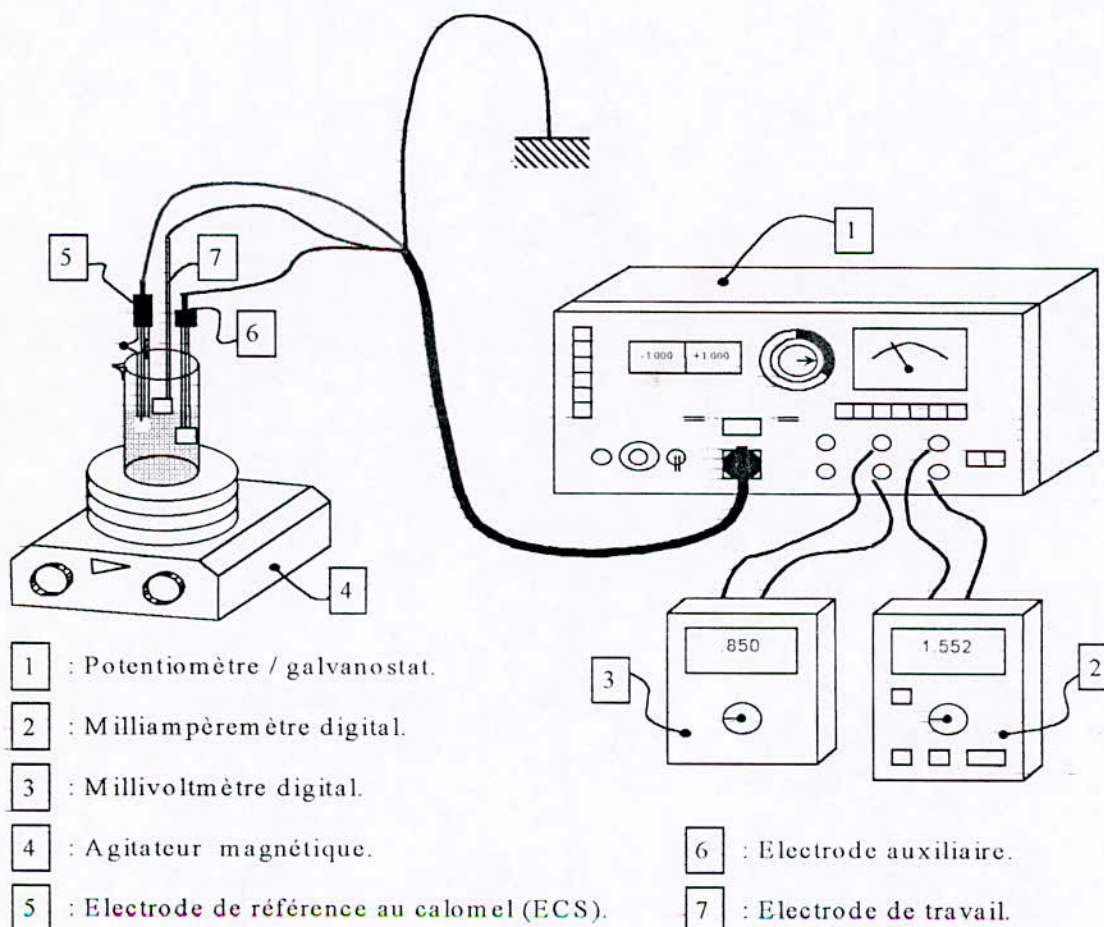


Fig.17 Montage expérimental destiné aux essais électrochimiques.

II.4.5 Techniques expérimentales.

La technique d'étude expérimentale à tracer les courbes de polarisation ($I = f(E)$) par la méthode potentiodynamique.

Cette dernière consiste à balayer une gamme de potentiel du domaine anodique au domaine cathodique avec une vitesse constante de potentiel, et qui est utilisée pour la caractérisation active / passive d'un système rédox matériau - électrolyte.

II.4.6 conditions et conduite des essais.

Dans le but d'effectuer une étude sur le comportement électrochimique de nos aciers dans un milieu d'acide sulfurique sous différentes conditions (concentration du milieu, température, agitation), nous avons effectuer des séries d'essais comme représenté dans le tableau (1)

Paramètres N° de la série	Electrolyte	Température	Agitation
1 ^{ère} série	Solution tampon de PH=8.26 préparé à partir de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0.0375M)+ H_3BO_3 (0.1M)	Ambiante T=25°C	Sans agitation
2 ^{ème} série	H_2SO_4 (0.01N)	Ambiante T=25°C	Sans agitation
3 ^{ème} série	H_2SO_4 (1N)	Ambiante T=25°C	Sans agitation
4 ^{ème} série	H_2SO_4 (2N)	Ambiante T=25°C	Sans agitation
5 ^{ème} série	H_2SO_4 (1N)	Ambiante T=25°C	Avec une agitation de 400 tr /min
6 ^{ème} série	H_2SO_4 (1N)	Ambiante T=25°C	Avec une agitation de 750 tr /min
7 ^{ème} série	H_2SO_4 (1N)	T=75°C	Sans agitation

Tableau .1. Paramètres expérimentaux des différentes séries d'essais.

Il faut noter à ce stade que les valeurs des vitesses d'agitation sont prises à l'aide des graphes donnant la variation de la vitesse d'agitation en fonction des graduations du bouton de commande suivant la Fig. 18. [17].

On note aussi que la viscosité de notre électrolyte est égale à celle de l'eau.

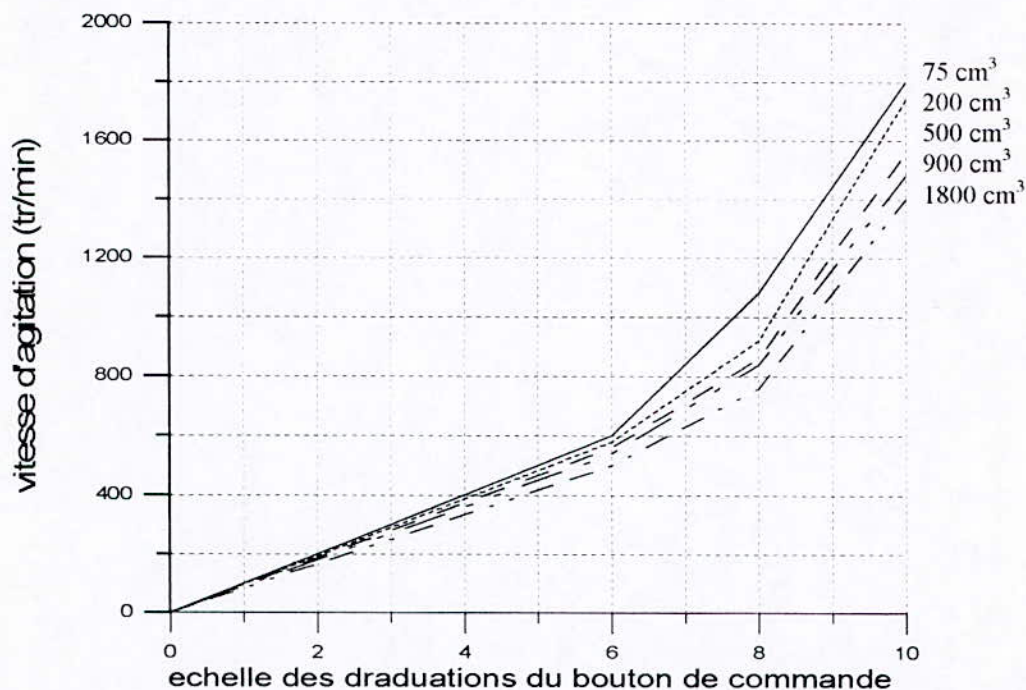


Fig.18. Variation des vitesses d'agitation de l'agitateur en fonction de la viscosité de l'électrolyte[16].

Les paramètres fixés pour les études électrochimiques sont représentés dans le tableau (2).

Paramètres	Valeurs
Potentiel initial	-1000 mv
Potentiel final	+1400 mv
Vitesse de balayage	0.5 mv/sec
Temps de stabilisation du potentiel	30 sec

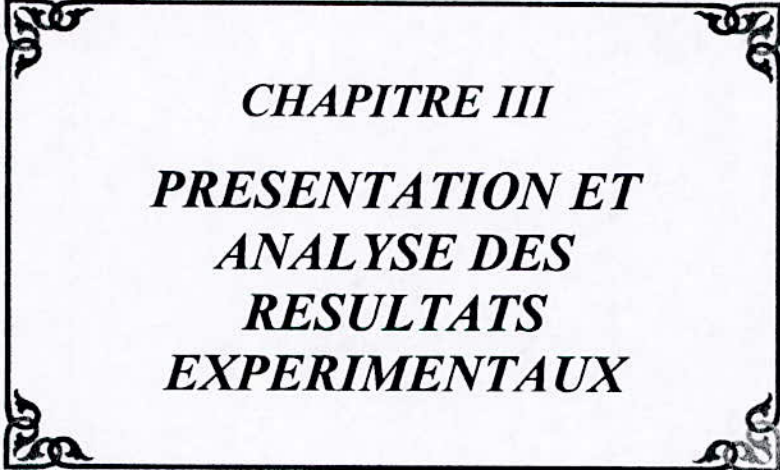
Tableau .2. Paramètres électrochimiques.

Le choix de la vitesse de balayage du potentiel dépend de la cinématique de la réaction du système électrochimique, et qui doit être fixé de façon à obtenir une courbe quasi stationnaire.

Des essais préliminaires nous ont permis de choisir une vitesse de balayage de potentiel de 0.5 mv/sec. Cette dernière est suffisamment lente pour notre système électrochimique pour permettre un équilibre de s'établir à chaque point de la courbe.

Le temps d'immersion qui correspond au temps de stabilisation du potentiel à été pris la même pour chaque essai, Ce temps est estimé après une série d'essai pour la détermination du potentiel d'abondant.

On note que pour les bains acides le balayage du potentiel est stoppé à 0mV/ $E_{Ag-AgCl}$ à cause de l'augmentation continue de la densité de courant mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.



CHAPITRE III
PRESENTATION ET
ANALYSE DES
RESULTATS
EXPERIMENTAUX

Chapitre III

Présentation et analyse des résultats expérimentaux

III.1 Introduction.

Ce chapitre sera consacré aux différents résultats expérimentaux que nous avons obtenus lors de cette étude ainsi qu'à leur discussion. Pour ce faire, nous avons abordé notre étude par l'obtention de l'analyse chimique des aciers à étudier, suivis d'une série de traitement thermique dans le but d'obtenir une structure globulaire de la perlite.

Après chaque traitement, on a recours à une observation micrographique pour la révélation de la microstructure.

Enfin, nous avons axé notre étude sur l'analyse électrochimique des différentes structures dans différentes concentrations, afin de suivre leur comportement électrochimique et de déterminer leurs caractéristiques électrochimiques tel que : la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion, le courant de corrosion, ...

III.2 Analyse chimique des matériaux.

Les résultats de l'analyse chimique des deux aciers utilisés lors de cette étude obtenue par la méthode de fluorescence de rayons X, sont regroupés dans le tableau (3).

Eléments chimique (%massique)	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Pb	Fe	C
Aciers E ₁ API.5AX grade P110	0.24	1.03	0.01	0.01	0.02	0.45	0.01	0.06	0.26	0.01	97.4	0.35
Acier E ₃ API.5A grade J55	0.28	1.16	0.02	0.01	0.03	0.35	0.01	0.07	0.03	0.01	97.2	0.38

Tableau .3. Composition chimique des matériaux utilisés.

D'après les résultats de la composition chimique qu'on a obtenu, on constate que les deux matériaux sont des aciers au carbone, dont la teneur de celui-ci est de l'ordre de 0.35% et 0.38%. Ces aciers peuvent être considérés comme étant des aciers au carbone mi-doux, car l'intervalle de ces derniers est compris entre $0.25 < C < 0.4\%$.

Suivant la spécification américaine API, ces aciers appartiennent respectivement aux classes 5AX de grade P110 et 5A de grade J55.

III.3 Examen métallographique.

III.3.1 Analyse micrographique.

L'observation micrographique des échantillons a été réalisée sur des coupes longitudinales des surfaces interne des tubes.

L'attaque chimique a été réalisée par le Nital (5%). Les figures 19, 20 révèlent la microstructure de l'acier E₁ représentant l'acier API.5AX grade-P110 à l'état brut. Cette micrographie présente une ferrite très fine qui s'est développée suivant des directions privilégiées. En clair apparaît la ferrite et en noir les grains de perlite. Cette microstructure est dite bainitique.

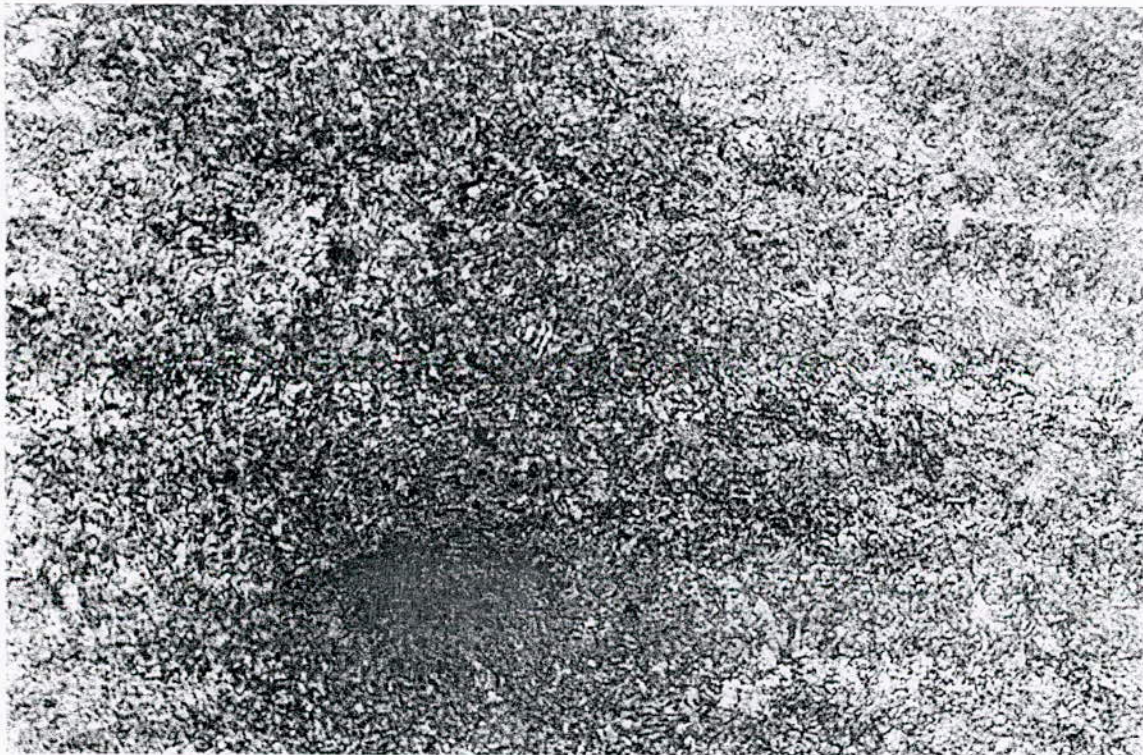


Fig.19 Microstructure de l'acier API.5AX grade P110 à l'état brut(E₁) attaqué au Nital(5%) pendant 5 secondes (Grossissement : G=200).

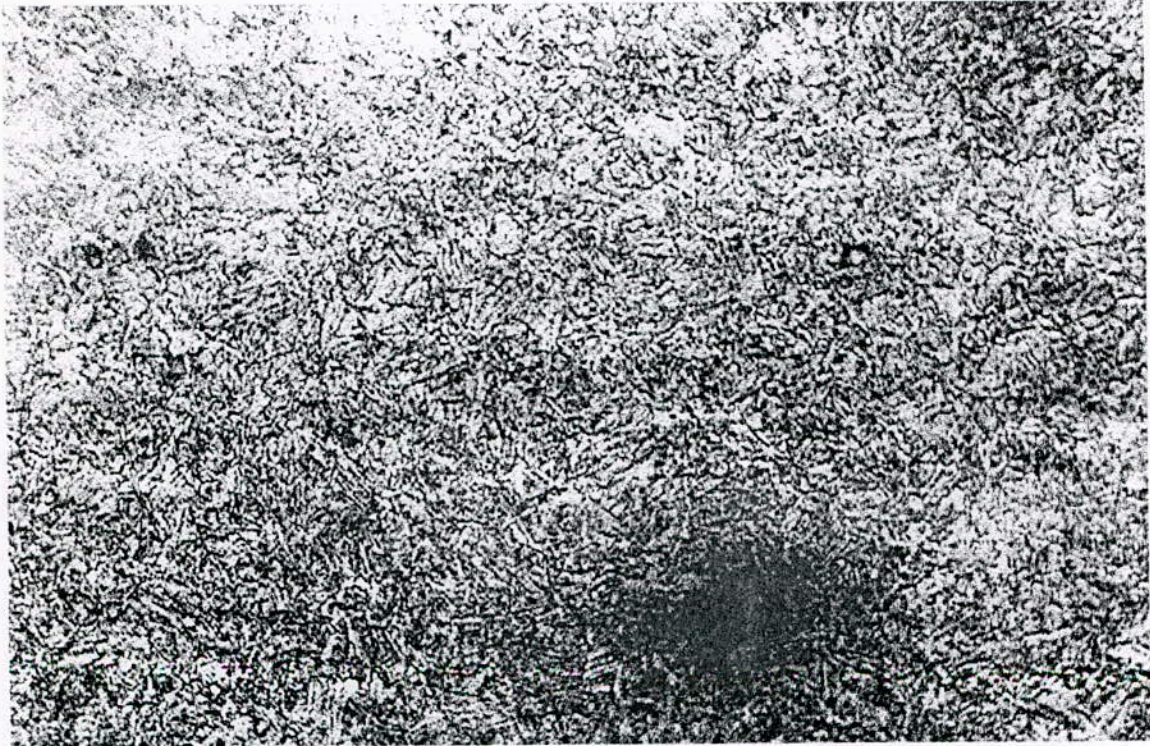


Fig.20 *Microstructure de l'acier API.5AX grade P110 à l'état brut(E_1) attaqué au Nital(5%) pendant 5 secondes (Grossissement : $G=500$).*

Les figures 21 et 22 illustrent la microstructure de l'acier E_2 qui représente l'évolution de la microstructure de l'acier E_1 après le traitement thermique effectué.

A faible grossissement on remarque une structure ferrito-perlitique avec une alternance entre les grains ferritiques et perlitiques. Cette dernière est due au laminage qu'a subi cet acier pendant la fabrication.

Par rapport à la structure mère (acier E_1), cette dernière est plus grossière à cause du long séjour du revenu.

Avec le grossissement de 500, on remarque qu'on n'a pas obtenu la globulisation de la cémentite qu'on voulait avoir malgré le long séjour du revenu à 700°C . Cela est dû probablement, soit à la température de revenu qui a été un peu plus faible pour effectuer la transformation de la cémentite lamellaire en globules, soit au temps de maintien à la température du revenu.

D'après la micrographie, on dit qu'on a obtenu une recristallisation de la perlite avec un grossissement de cette dernière.



Fig.21 Microstructure de l'acier API.5A grade p110 après un traitement de globulisation (E_2) attaqué pendant 35 secondes. Grossissement $G = 200$.



Fig.22 *Microstructure de l'acier API.5A grade p110 après un traitement de globulisation (E_2) attaqué pendant 35 secondes. Grossissement $G = 500$.*

Les Fig. 23 et 24 révèlent la microstructure de l'acier E₃ représentant l'acier API.5A grade-J55 à l'état brut. Elle correspond à une structure ferrito-perlitique.

La ferrite apparaît en claire et la perlite lamellaire en noir avec un taux plus important que celui de la ferrite. On constate aussi que la taille des grains de la perlite n'est pas uniforme.

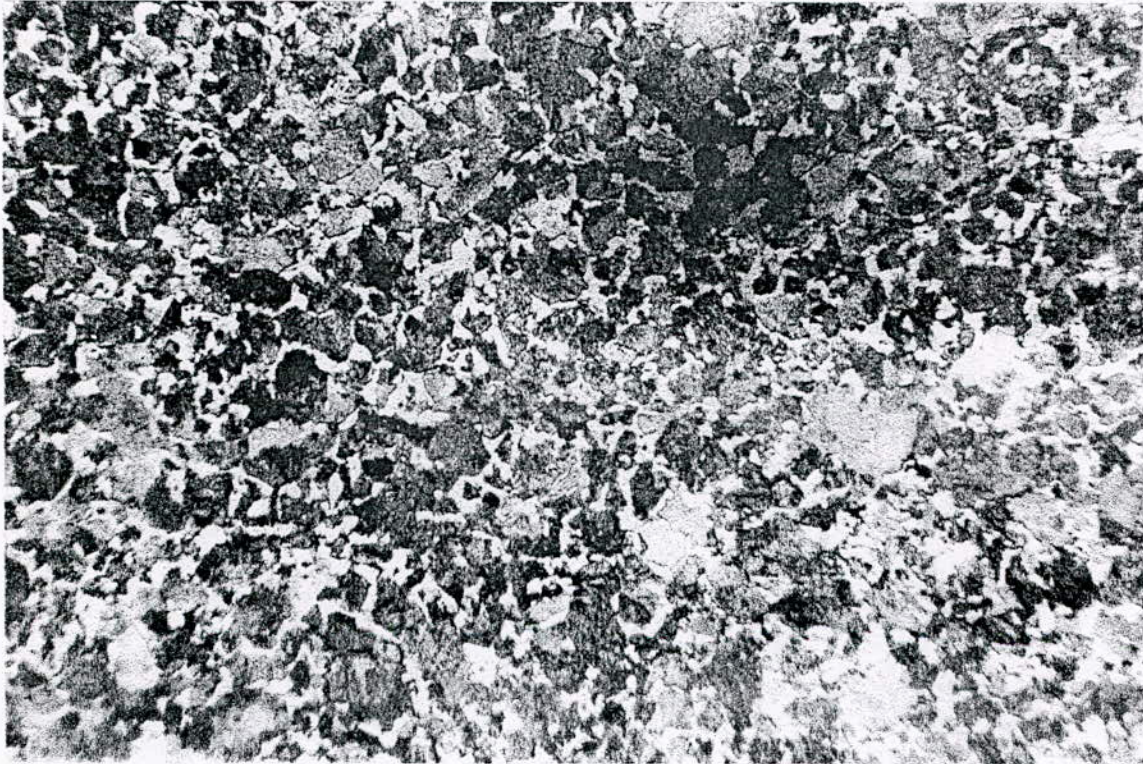


Fig.23 *Microstructure de l'acier API.5A grade J55 à l'état brut (E₃)
attaqué pendant 10 secondes. Grossissement G = 200.*



Fig.24 *Microstructure de l'acier API.5A grade J55 à l'état brut (E_3)
attaqué pendant 10 secondes. Grossissement $G = 500$.*

Les Fig. 25 et 26 illustre la microstructure de l'acier E₄ correspondant à la structure obtenue après le traitement thermique effectuer sur l'acier API.5A grade-J55.

Ces figures présentes une structure ferrito-perlitique plus ou moins uniforme par rapport à la structure de départ. On remarque que les particules de cémentite commencent à ce grouper en donnant naissance à quelques globules dont le nombre est très limité, contrairement à ce qu'on a envisagé.

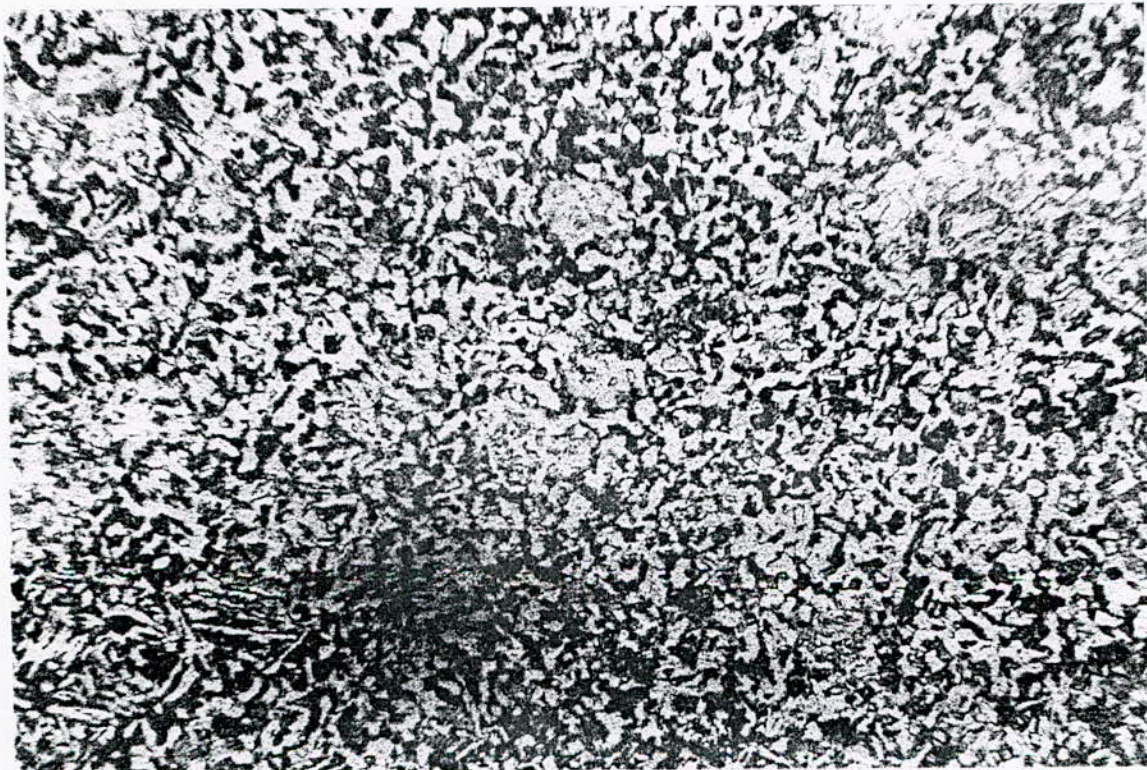


Fig.25 Microstructure de l'acier API.5A grade J55 après un traitement de globulisation (E₄) attaqué pendant 35 secondes. Grossissement G = 200.

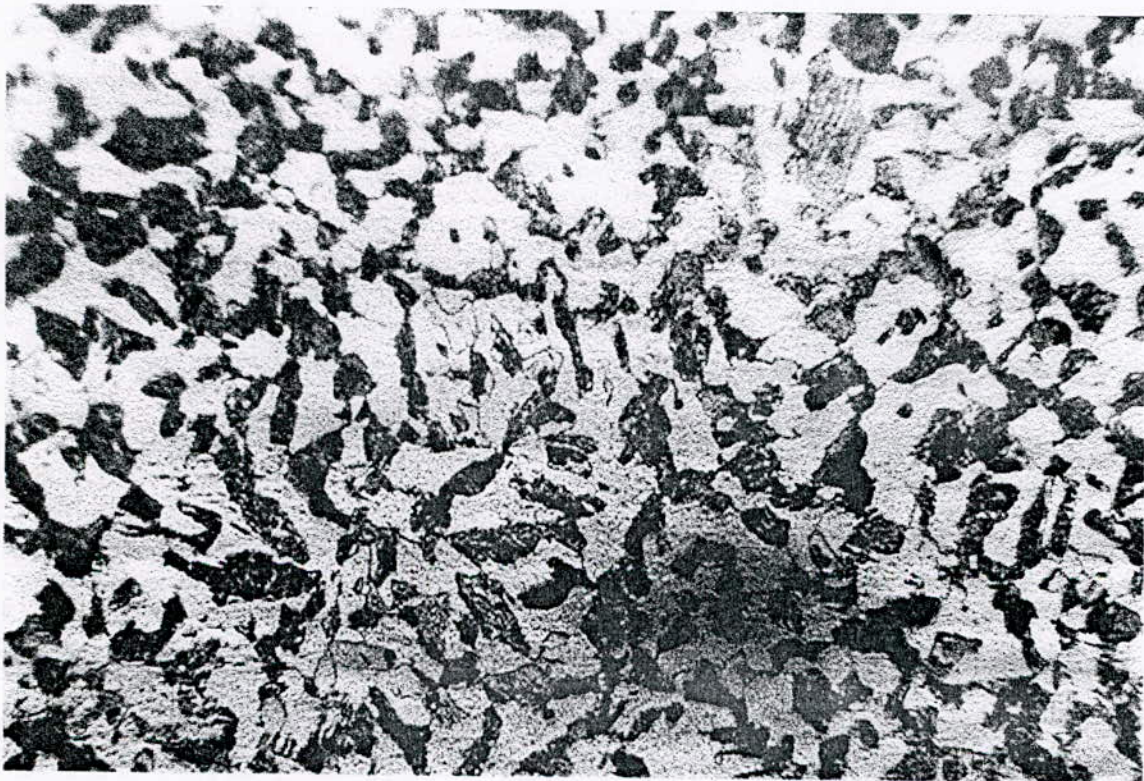


Fig.26 *Microstructure de l'acier API.5A grade J55 après un traitement de globulisation (E₁) attaqué pendant 35 secondes. Grossissement G = 500.*

III.3.2 Mesure des duretés.

La dureté des différentes structures utilisées lors de cette étude a été réalisée grâce au duromètre de type LORT240 (chapitre II.3.4). Il faut souligner que sept mesures ont été réalisées pour chaque échantillon. Les résultats de ces mesures de dureté sont rassemblés dans le tableau (4).

N° D'échantillon	Type de dureté	1 ^{ère} essai	2 ^{ème} essai	3 ^{ème} essai	4 ^{ème} essai	5 ^{ème} essai	6 ^{ème} essai	7 ^{ème} essai	HV _{mo} y
E ₁ API.5AX grade P110	HV	239.5	239.5	257.5	—	255.8	248	260	250
E ₂ API.5AX grade P110	HV	181.5	187.5	193.0	166.6	180.5	192	197.5	185.5
E ₃ API.5A grade J55	HV	215.4	207.0	214.2	206.5	225	221.4	211.4	214.4
E ₄ API.5A grade J55	HV	205	210.6	208	209.5	202.5	201	211.8	206.9

Tableau .4 Mesure des duretés.

Il ressort de ce tableau que l'acier E₁ à l'état brut correspondant à une structure bainitique a la plus grande dureté (250 HV), chose qui est due à sa microstructure qui a un compromis idéal entre la dureté et la résilience [8]. Après le traitement thermique de cet acier on obtient l'acier E₂, où on remarque une chute remarquable de la dureté jusqu'à 185.5 HV, qui est due au grossissement du grain.

Pour l'acier E₃ à l'état brut correspondant à une structure ferrito-perlitique grossière possède une dureté moins élevée que celle de l'acier E₁ (214.4 HV), et cela malgré qu'il contient relativement un peu plus de carbone et de manganèse. On peut rendre cette contradiction à la microstructure de chaque acier. Le premier possède une microstructure très fine qui a une grande dureté, alors que le second a une microstructure grossière qui à son tour fait diminuer la dureté.

Après le traitement thermique de l'acier E₃ dans les mêmes conditions que pour le premier acier, on obtient l'acier E₄. Ce dernier présente une légère diminution de la dureté (206.9 HV), ce qui fait une différence de 7.5 unités.

On peut rendre cette diminution de la dureté à l'augmentation du taux ferritique par rapport à la microstructure mère. Sachant que la ferrite est moins dure que la perlite.

III.4. Etude électrochimique.

La caractérisation électrochimique des surfaces polies des divers échantillons d'aciers utilisés au cours de cette étude, dans différents électrolytes et sous différentes conditions, a été réalisée par le tracé des courbes de polarisation par la méthode potentiocinétique. Le principe de cette méthode est expliqué dans le chapitre II §4.5.

Dans ce qui suit seront présentés les différents résultats électrochimiques obtenus lors de cette étude, en m'étant en évidence l'effet de chaque facteur étudié. Et dans le but de mieux minimiser l'erreur sur le calcul de ces paramètres électrochimiques, nous avons opté pour la méthode de calcul numérique en utilisant un programme qui nous permet d'extrapoler les branches anodiques et cathodiques, et de calculer tous les caractéristiques électrochimiques. La méthode d'extrapolation, l'organigramme et le programme de calcul seront présentés dans l'annexe.1.

III.4.1. Présentation des courbes de polarisations obtenues par la méthode potentiocinétique.

D'après l'allure des branches anodiques des courbes de polarisations obtenues, on remarque l'existence de deux genres de courbes. La première série d'essai présente des courbes de passivations, et qui comprend trois branches : Active (dissolution active), passive (formation d'un film passif) et transpassive (dissolution du film passif). Alors que les autres séries présentent seulement une branche active.

Les différentes caractéristiques électrochimiques des aciers étudiés sont résumées dans le tableau 5.

Paramètres électrochimiques		E_{corr} (mV/E _{Ag-AgCl})	i_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	$E_{f,p}$ (mV/E _{Ag-AgCl})	i_{pic} (μ A/cm ²)	E_{cr} (mV/E _{Ag-AgCl})	i_{cr} (μ A/cm ²)	Largeur du palier de pass. (mV/E _{Ag-AgCl})
Séries d'essais	Acier								
Série n° 1 • borate pH=8.26 • Agit 0 tr/min • T° 25°C	E ₁	-390.4073	1.5871	0.0184	975	87	-125	174	1100
	E ₂	-359.0824	1.4957	0.0173	1000	68	-125	104	1125
	E ₃	-314.2002	1.5615	0.0181	985	73	-95	78.5	1080
	E ₄	-258.9559	1.5533	0.018	585	30	-45	37	1030
Série n° 2 • H ₂ SO ₄ (0.01 N) • Agit 0 tr/min • T° 25°C	E ₁	-525.6094	4.5331	0.0526					
	E ₂	-512.7526	4.25	0.0493					
	E ₃	-525.2347	5.3841	0.0624					
	E ₄	-513.318	5.2876	0.0613					
Série n° 3 • H ₂ SO ₄ (1 N) • Agit 0 tr/min • T° 25°C	E ₁	-522.7821	6.974	0.0809					
	E ₂	-511.7724	6.4454	0.0747					
	E ₃	-453.0249	7.3255	0.0849					
	E ₄	-532.771	6.6641	0.0773					
Série n° 4 • H ₂ SO ₄ (2 N) • Agit 0 tr/min • T° 25°C	E ₁	-585.0676	8.2272	0.0954					
	E ₂	-536.3184	7.1543	0.083					
	E ₃	-523.6239	8.6473	0.1003					
	E ₄	-530.6466	8.2377	0.0955					
Série n° 5 • H ₂ SO ₄ (1 N) • Agit 400 tr/min • T° 25°C	E ₁	-429.5677	2.134	0.0248					
	E ₂	-442.9743	1.9714	0.0229					
	E ₃	-453.5419	2.279	0.0264					
	E ₄	-454.2745	2.035	0.0236					
Série n° 6 • H ₂ SO ₄ (1 N) • Agit 750 tr/min • T° 25°C	E ₁	-503.5532	5.427	0.0629					
	E ₂	-484.941	3.7114	0.043					
	E ₃	-493.7894	5.8188	0.0675					
	E ₄	-503.4114	4.7347	0.0549					
Série n° 7 • H ₂ SO ₄ (1 N) • Agit 0 tr/min • T° 75°C	E ₁	-425.1883	35.1211	0.4073					
	E ₂	-411.7796	34.2231	0.3969					
	E ₃	-405.8713	37.0618	0.4298					
	E ₄	-399.6221	34.8447	0.4041					

$E_{f,p}$: Potentiel de fin de passivation.

i_{pass} : Densité de courant du passivation.

E_F : Potentiel du FLADE.

Tableau 5. Paramètres électrochimiques des différents aciers dans les différents électrolytes.

III.4.1.1. Courbes de polarisations potentiocinétiques dans une solution neutre de borate de sodium (Ph=8.26).

D'après la Fig.27 relative à la courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier E_1 dans un bain tampon de borate de sodium, nous constatons que cette courbe présente deux principales portions. La première est la portion cathodique qui correspond aux valeurs plus négatives du potentiel. L'autre partie est la portion anodique. Cette dernière est divisée à son tour en trois parties.

Une partie active, qui débute du point de corrosion ($E_{\text{corr}} = -390.4730 \text{ mV}/E_{\text{Ag-AgCl}}$, $i_{\text{corr}} = 1.5871 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), et ce termine lorsque la densité de courant atteint sa valeur critique (correspondant au potentiel de FLADE) au point ($E_{\text{F}} = -125 \text{ mV}/E_{\text{Ag-AgCl}}$, $i_{\text{cr}} = 174 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ce dernier correspond à la fin de la formation du film passif, qui a conduit à une très faible variation de la densité de courant, en donnant ainsi l'apparition d'un palier de passivation (domaine de tension où le métal est protégé) de largeur égale à $1100 \text{ mV}/E_{\text{Ag-AgCl}}$.

A partir du point ($E_{\text{f,p}} = 975 \text{ mV}/E_{\text{Ag-AgCl}}$, $i_{\text{pass}} = 87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) appelé point de la fin de passivation ou point de transpassivation, on observe une augmentation rapide de courant, en donnant naissance au troisième domaine dite domaine de transpassivation.

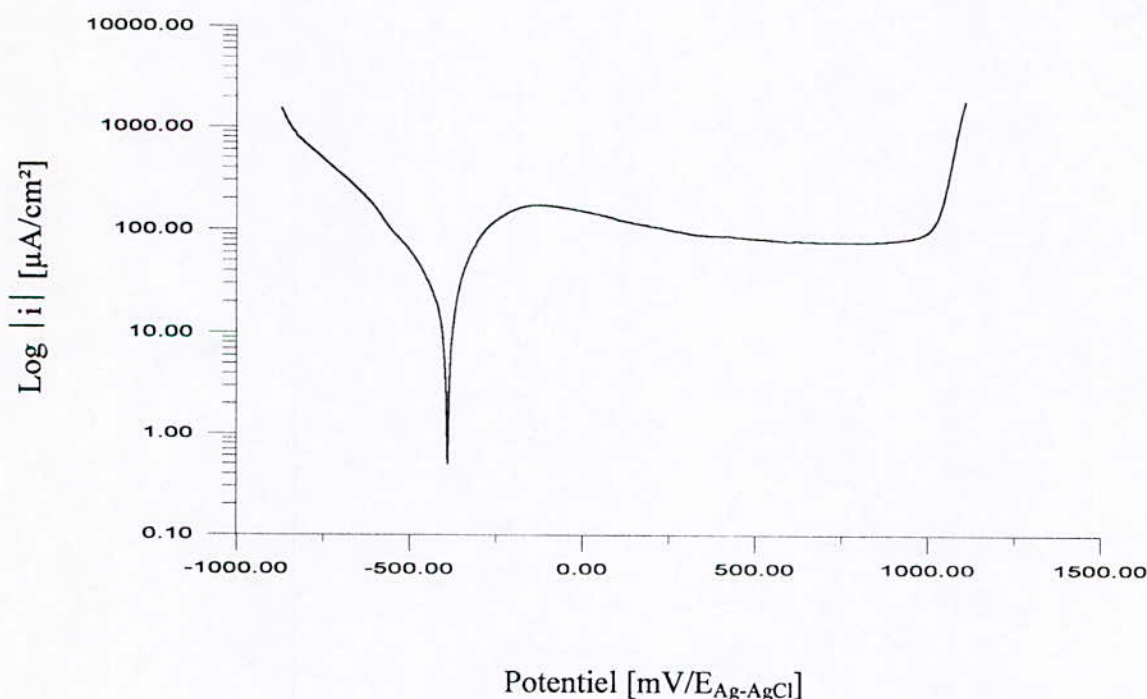


Fig.27. Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier P110 brut (E_1) dans une solution tampon de borate de sodium, ($T=25^\circ\text{C}$, sans agitation).

Les mêmes observations et constatations ont été remarquée pour les autres aciers (E_2 , E_3 , et E_4) dans le borate de sodium.

Les courbes de ces aciers sont représentées par une superposition dans la Fig.28.

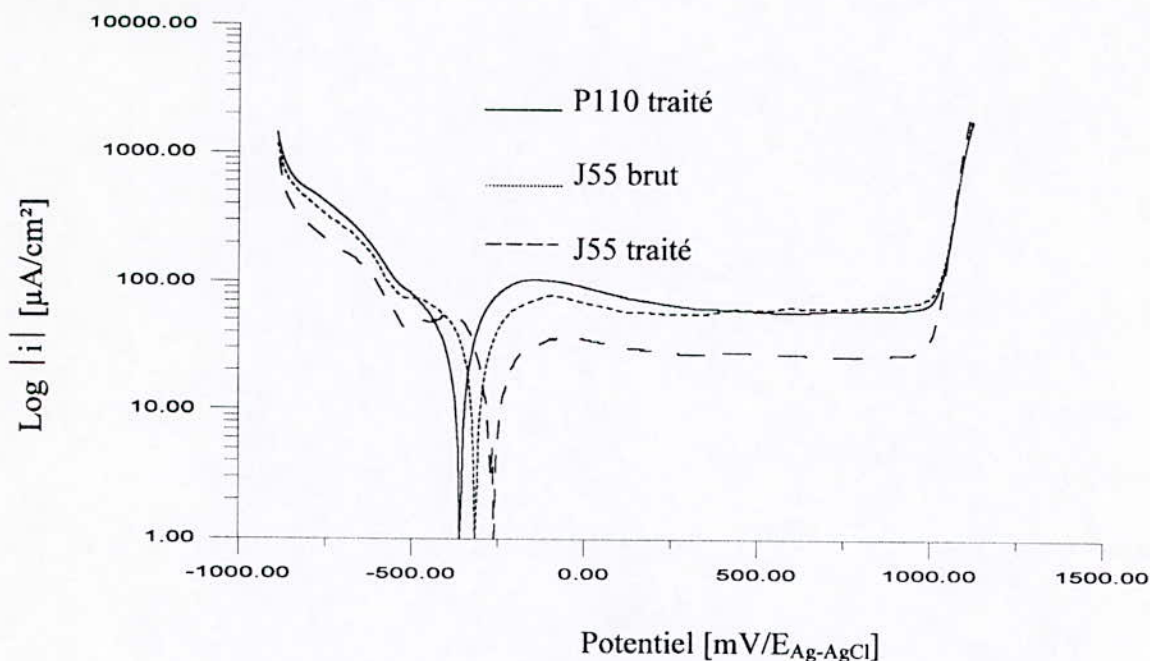


Fig.28. Courbe de polarisation potentiocinétique des aciers E_2 , E_3 , et E_4 dans une solution tampon de borate de sodium ($T=25^\circ\text{C}$, sans agitation).

Les différentes caractéristiques électrochimiques de ces aciers sont représentées dans le tableau.5.

III.4.1.2 Courbes de polarisation potentiocinétique dans les bains d'acides sulfuriques.

Les Fig 29, 30, 31 représentent les courbes de polarisation potentiocinétique des aciers étudiés respectivement dans les concentrations 0.01N, 1N et 2N.

D'après ces figures, nous remarquons la disparition du domaine de passivation. Ce qui fait que la branche anodique de ces courbes ne comporte que la partie active. Cette dernière est caractérisée par une augmentation accentuée du courant mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

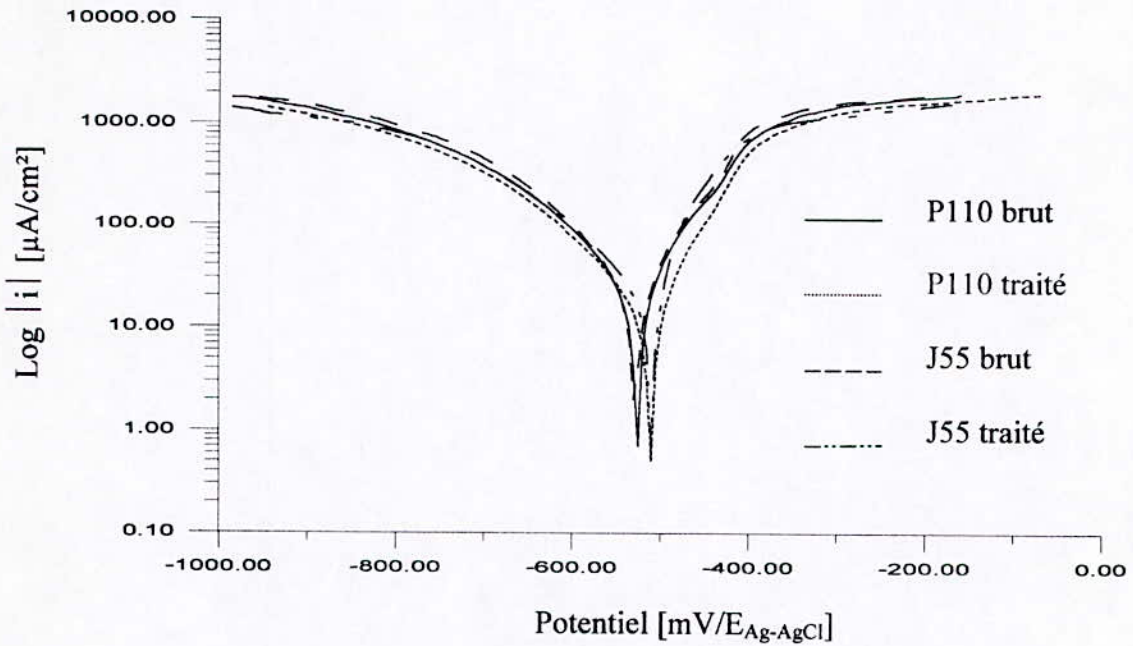


Fig.29. Courbes de polarisation potentiocinétique des aciers étudiés dans un bain d'acide sulfurique 0.01N, (T=25°C, sans agitation).

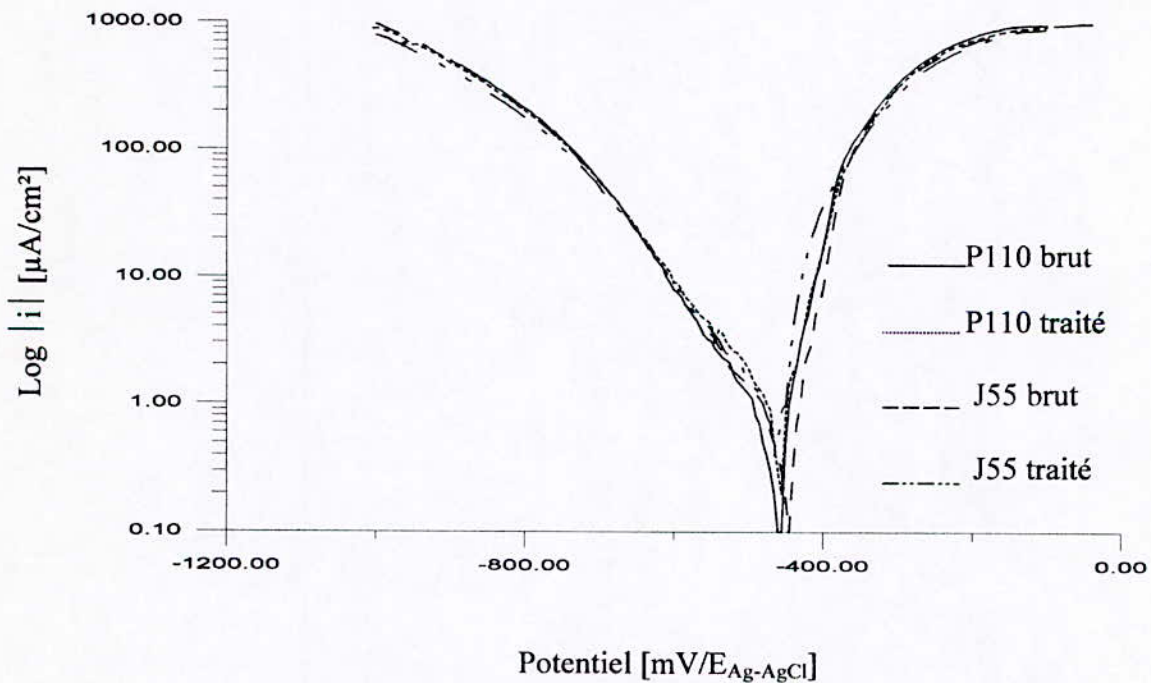


Fig.30. Courbes de polarisation potentiocinétique des aciers étudiés dans un bain d'acide sulfurique 1N, (T=25°C, sans agitation).

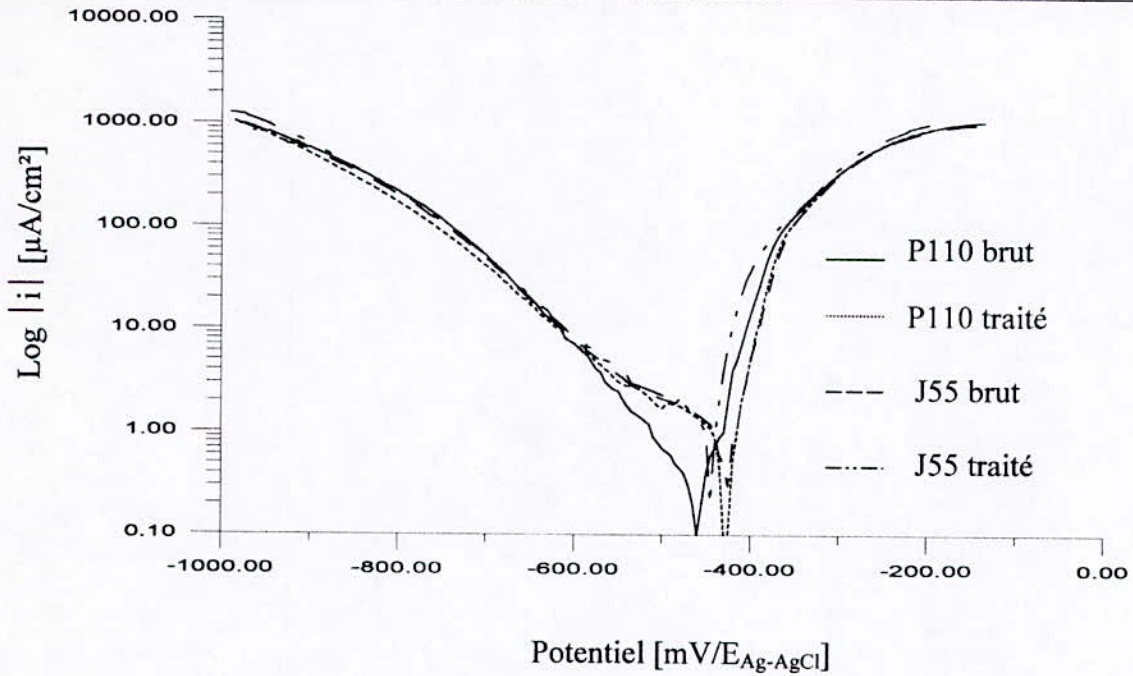


Fig.31. Courbes de polarisation potentiocinétique des aciers étudiés dans un bain d'acide sulfurique 2N, ($T=25^{\circ}\text{C}$, sans agitation).

On note que dans les bains acides le balayage du potentiel est stoppé à 0 mV/ $E_{\text{Ag-AgCl}}$ à cause de l'augmentation continue de la densité du courant mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (Fig. 32.)

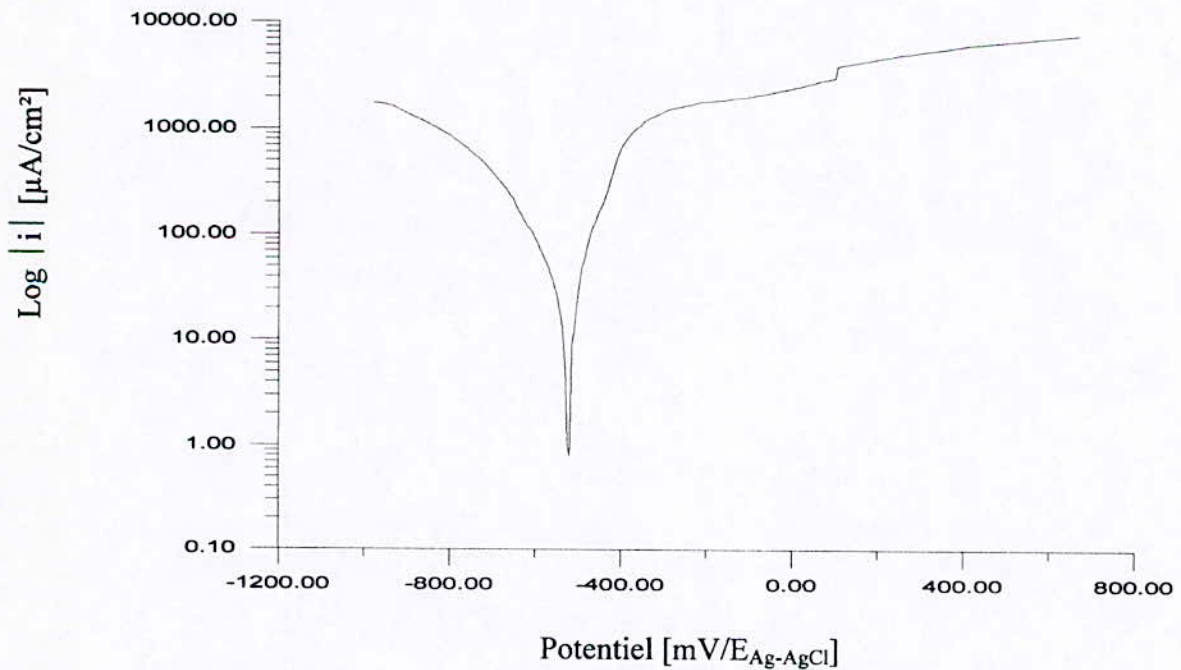


Fig.32. Courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier E_1 dans un bain d'acide sulfurique 0.01N, ($T=25^{\circ}\text{C}$, sans agitation).

III.4.1.3. Courbes de polarisation potentiocinétique dans une solution d'acide sulfurique 1N avec les agitations de 400 et 750 tr/min à T=25°C.

En faisant agiter le milieu à différentes vitesses, l'allure générale des courbes de polarisation ne change pas par rapport au milieu stagnant comme l'illustre par exemple les Fig.32, Fig.33 de l'acier P110 brut respectivement avec les agitations de 400 et 750 tr/min.

Une légère déviation de la courbe cathodique est observée au voisinage du point de corrosion des différents aciers avec les différentes vitesses d'agitation.

Cette déviation sur la partie cathodique de la courbe de polarisation est caractérisée par un ralentissement de la variation du courant cathodique au voisinage du point de corrosion. Lors des essais expérimentaux de cette série nous avons observé un ralentissement du dégagement des bulles d'hydrogène.

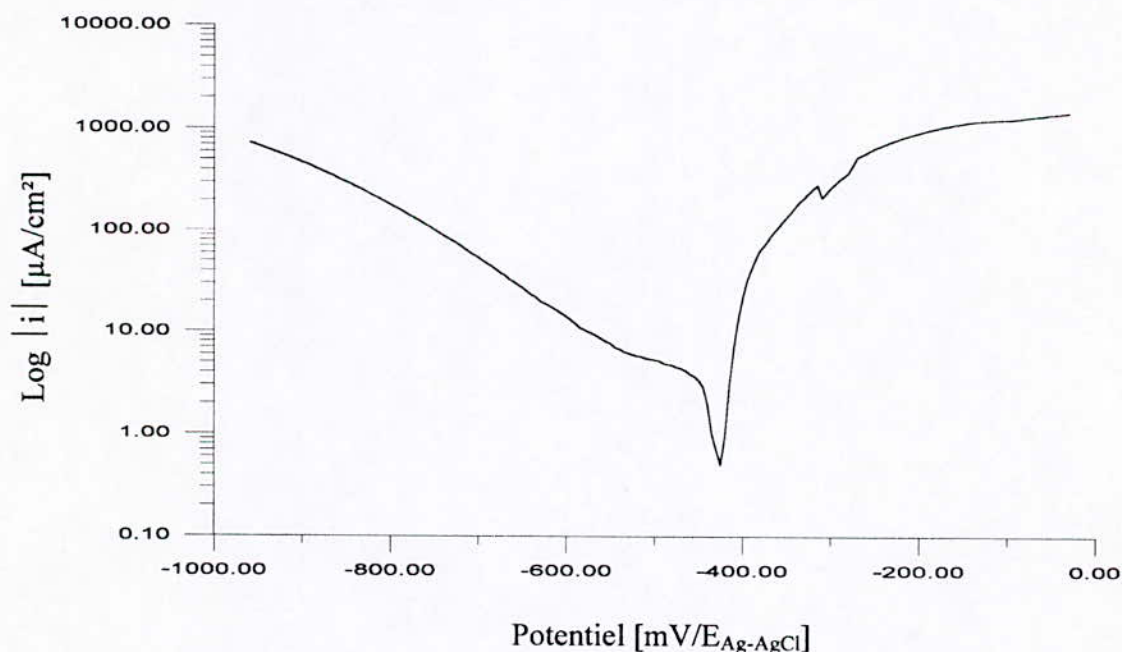


Fig.33. Courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier P110 brut dans une solution d'acide sulfurique 1N, avec une agitation de 400 tr/min à T=25°C.

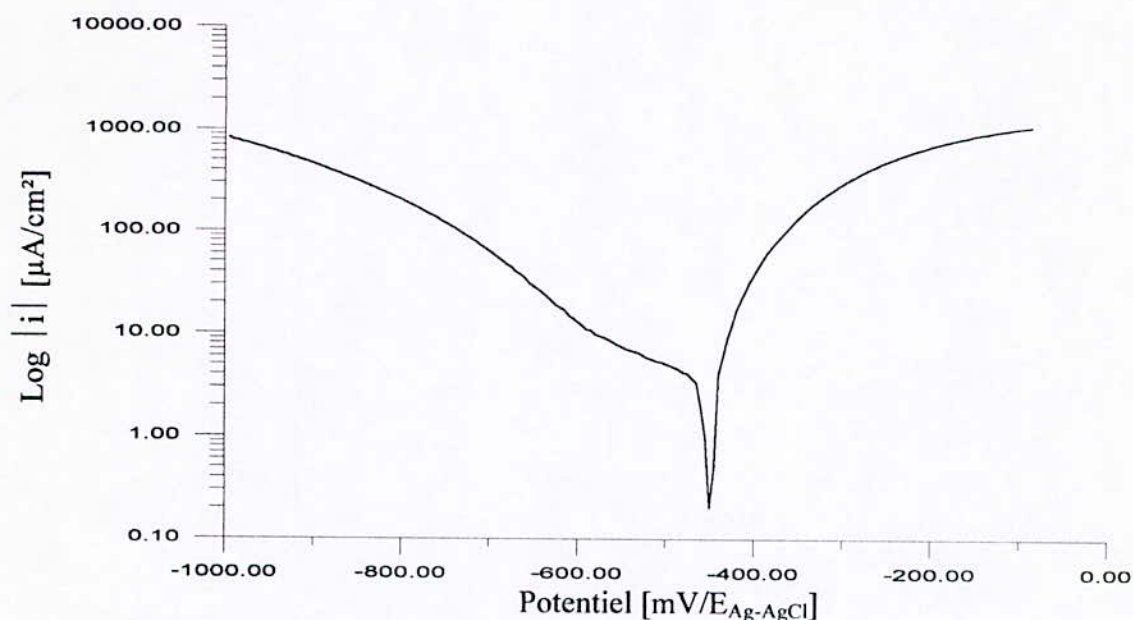


Fig.34. Courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier P110 brut dans une solution d'acide sulfurique 1N, avec une agitation de 750 tr/min à $T=25^\circ\text{C}$.

Les autres aciers marquent le même comportement que l'acier P110 brut aux mêmes conditions.

III.4.1.4. Courbes de polarisation potentiocinétique dans un milieu d'acide sulfurique 1N à la température de 75°C et sans agitation.

Les courbes de polarisation de cette série d'essais présentent une variation très rapide de la densité de courant enregistré lors des expériences, où on observe un mouvement très accentué des bulles d'oxygènes au voisinage de l'interface du métal.

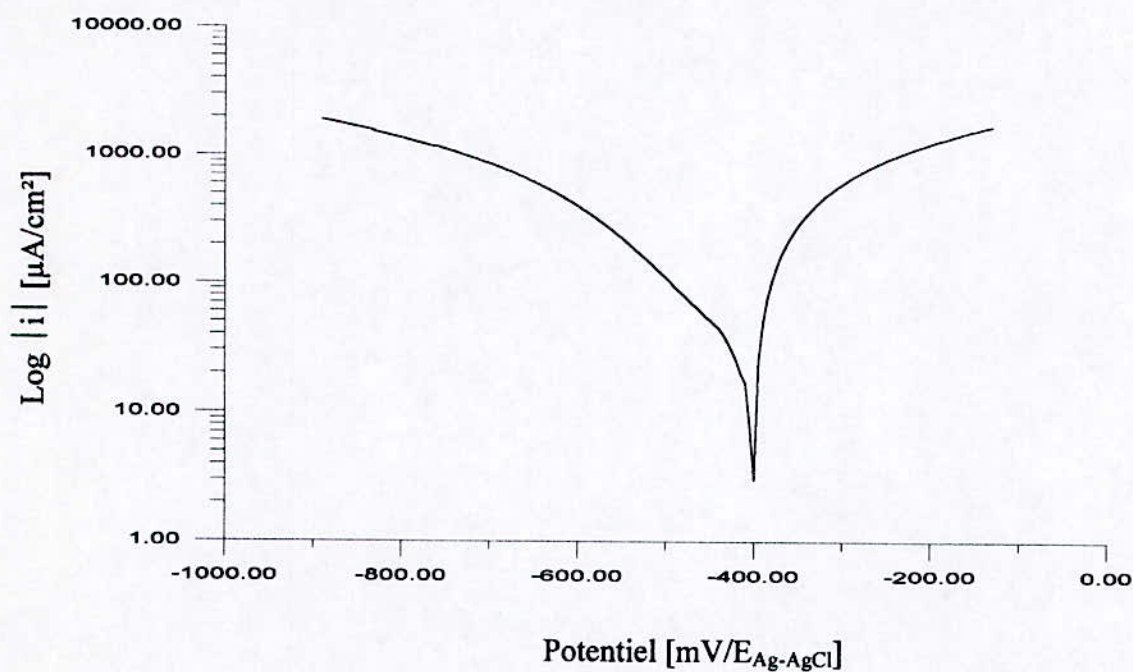


Fig.35. Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier J55 brut dans une solution d'acide sulfurique 1N, à la température $T=75^\circ\text{C}$, sans agitation.

Les autres aciers présentent le même comportement que celui de l'acier E₃ dans les mêmes conditions.

III.5 Discussion.

Pour mettre en évidence l'influence des différents facteurs à étudier, nous procédons par la comparaison des différentes courbes de polarisation, ainsi que les différentes caractéristiques électrochimiques qui figurent dans le tableau (5).

III.5.1. Effet de la microstructure.

La caractéristique de l'effet de ce facteur est faite par rapport aux bains de borate de sodium et de H_2SO_4 (0.01N). Le choix de ces deux solutions est basé sur la grande différence que représente la forme de chacune des courbes de polarisation.

La Fig.35 dans laquelle sont superposées les courbes de polarisation de l'acier P110 brut (E_1) et traité (E_2) dans le borate de sodium, indique pour l'acier E_2 des diminutions respectives de $70\mu A/cm^2$ et $19\mu A/cm^2$ de la densité de courant critique et de passivation par rapport à l'acier E_1 .

Notant aussi que l'acier E_2 présente d'une part une diminution de la vitesse de corrosion par rapport à l'acier E_1 et d'autre part un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus noble.

Dans le même bain, les aciers J55 brut (E_3) et traité (E_4) présentent le même comportement. L'acier E_4 a des densités de courant critique et de passivation respectivement plus faibles de $41.3\mu A/cm^2$ et $43\mu A/cm^2$ que celle de l'acier E_3 (Fig.36).

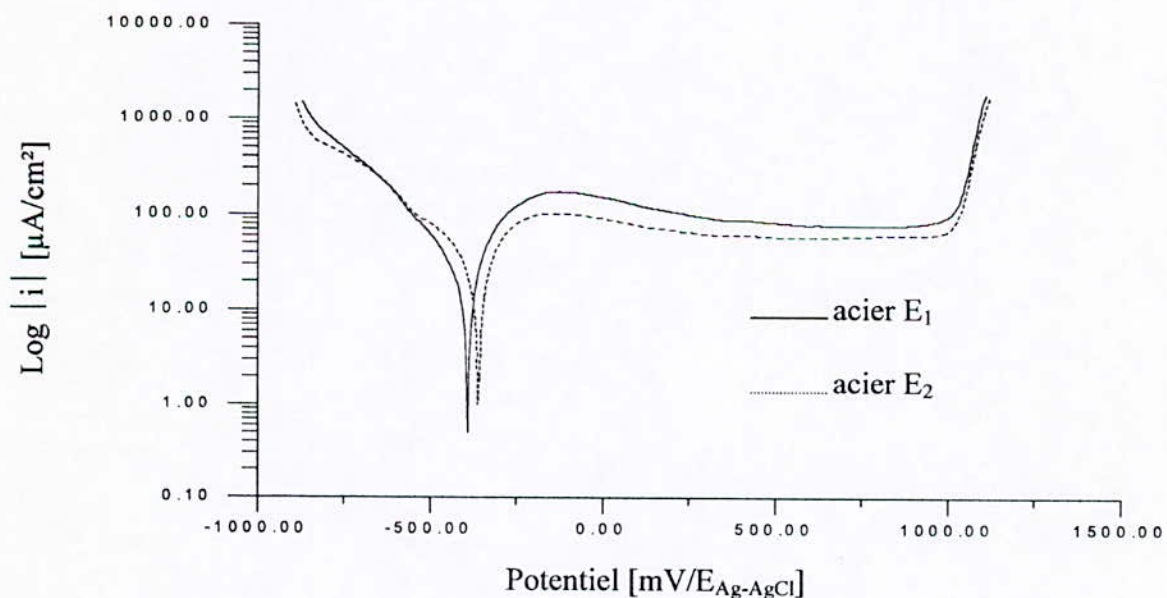


Fig.35. Superposition de courbes de polarisation potentiocinétique des aciers P110 brut et traité dans un bain de borate de sodium, ($T=25^{\circ}C$, sans agitation).

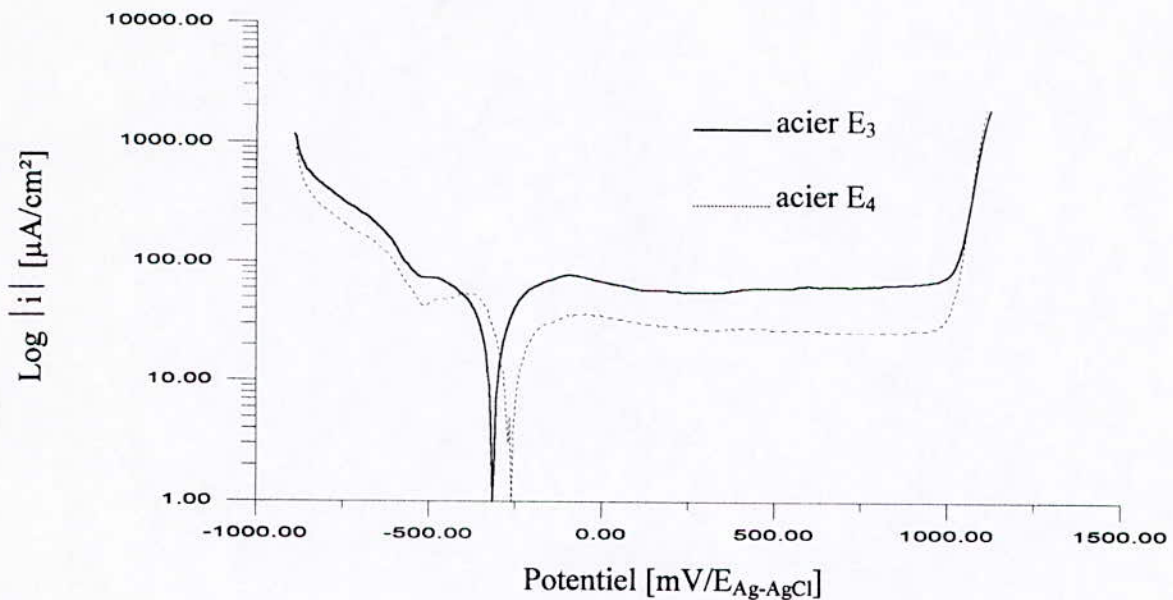


Fig.36. Superposition de courbes de polarisation potentiocinétique des aciers J55 brut et traité dans un bain de borate de sodium, ($T=25^{\circ}\text{C}$, sans agitation).

Dans un bain d'acide sulfurique, nous remarquons que le traitement thermique effectué sur l'acier P110 entraîne une diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est aussi remarquée pour les bains de H_2SO_4 1N et 2N.

La diminution de la vitesse de corrosion dans les bains acides comme dans le bain tampon de borate de sodium peut être interprétée par la différence des microstructures des aciers.

L'acier P110 à l'état brut, présente une forte dissolution par rapport à l'état traité. Cela s'explique par le fait que l'acier P110 brut présente une structure bainitique très fine dont les sites anodiques (cémentite) sont plus importants que celle des sites cathodiques (ferrite). Alors qu'à l'état traité, l'acier E2 présente une structure ferrito-perlitique homogène.

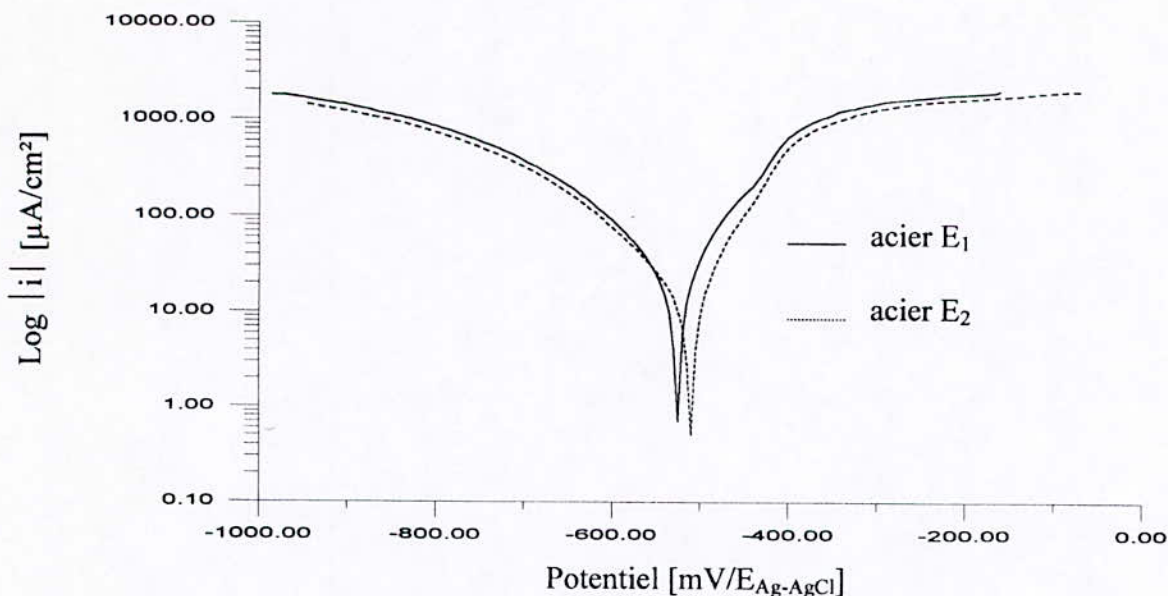


Fig.37. Superposition de courbes de polarisation potentiocinétique des aciers P110 brut et traité dans un bain d'acide sulfurique (0.01N), ($T=25^{\circ}\text{C}$, sans agitation).

Pour l'acier J55 brut, caractérisé par une structure ferrito-perlitique avec un taux de perlite plus important que celui de la ferrite, présente un taux de corrosion un peu plus élevé que celui de l'acier J55 traité (Fig.38). Cette diminution de la vitesse de corrosion peut avoir comme origine d'une part la globulisation partielle de la cémentite (zone anodique de faible surface), et d'autre part la distance séparant les zones anodiques (cémentite) et les zones cathodiques (ferrite).

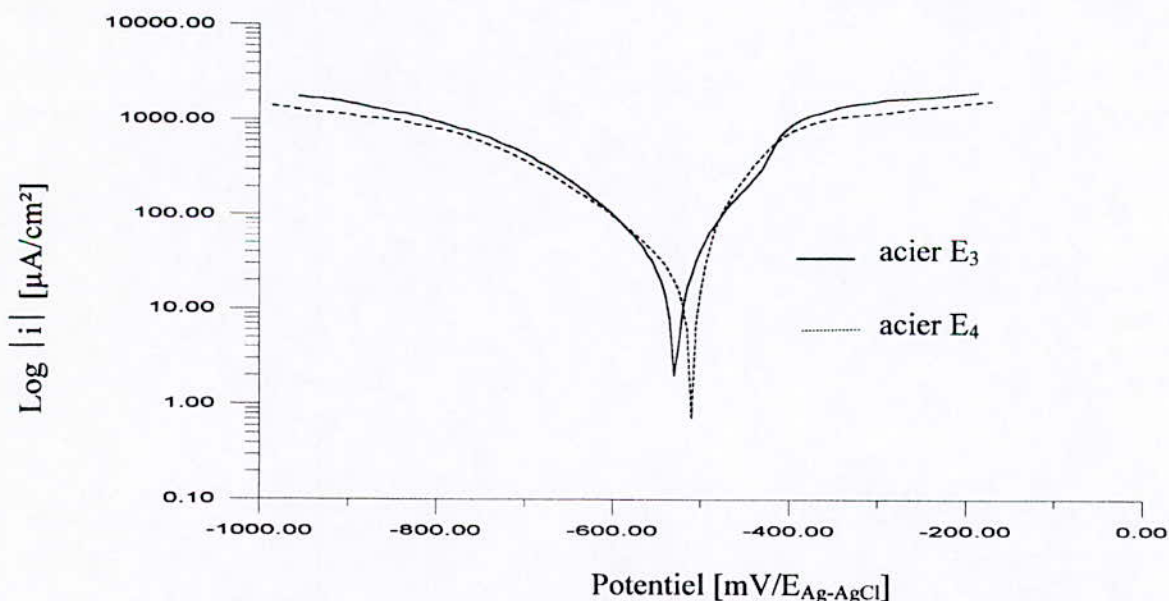


Fig.38. Superposition de courbes de polarisation potentiocinétique des aciers J55 brut et traité dans un bain d'acide sulfurique (0.01N), ($T=25^{\circ}\text{C}$, sans agitation).

III.5.2. Effet du milieu.

La Fig.39, nous permettons d'observer que le bain acide a fait disparaître le palier de passivation par rapport au milieu tampon de borate avec un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Cette caractéristique est un effet éventuel d'une part du pH des deux bains et d'autre part l'action des ions SO_4^{2-} sur la passivation du film passif.

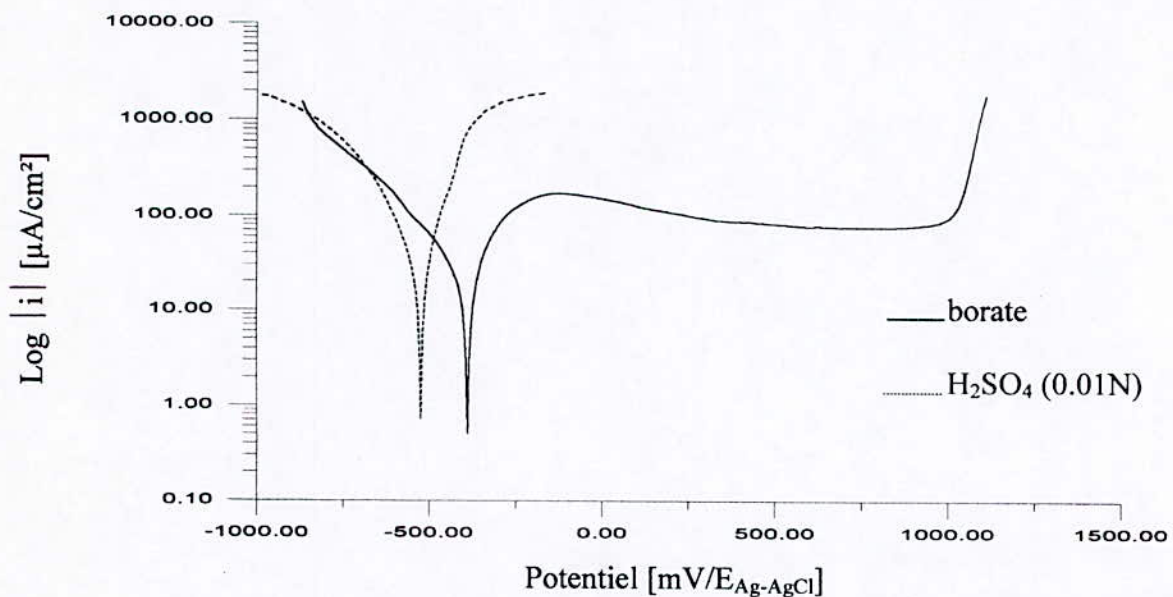


Fig.39. Superposition de courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier P110 brut dans le borate et H_2SO_4 (0.01N), ($T=25^\circ\text{C}$ et sans agitation).

Nous enregistrons les mêmes observations et conclusions pour les autres aciers dans les différentes concentrations de l'acide sulfurique par rapport au borate de sodium (Fig.40.).

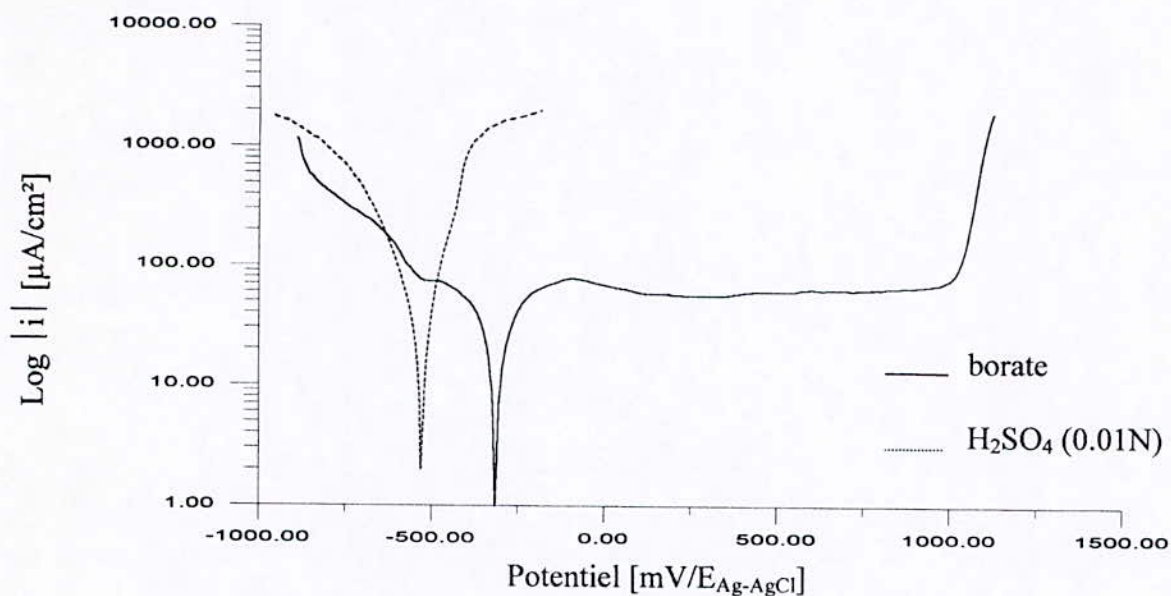


Fig.40. Superposition de courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier J55 brut dans un milieu tampon de borate de H_2SO_4 (0.01N), ($T=25^\circ\text{C}$ et sans agitation).

III.5.3. Effet de la concentration.

Selon les valeurs de la densité de courant de corrosion calculées tableau.5. suivant la méthode de TAFEL (tableau.5), nous constatons l'accroissement de la vitesse de corrosion des différents aciers en fonction de l'augmentation de la concentration de l'acide en ions agressifs SO_4^{2-} (Fig.41).

La vitesse de dissolution du métal s'accélère au fur et à mesure que la conductibilité de l'électrolyte s'accroît avec l'augmentation de la concentration de l'acide.

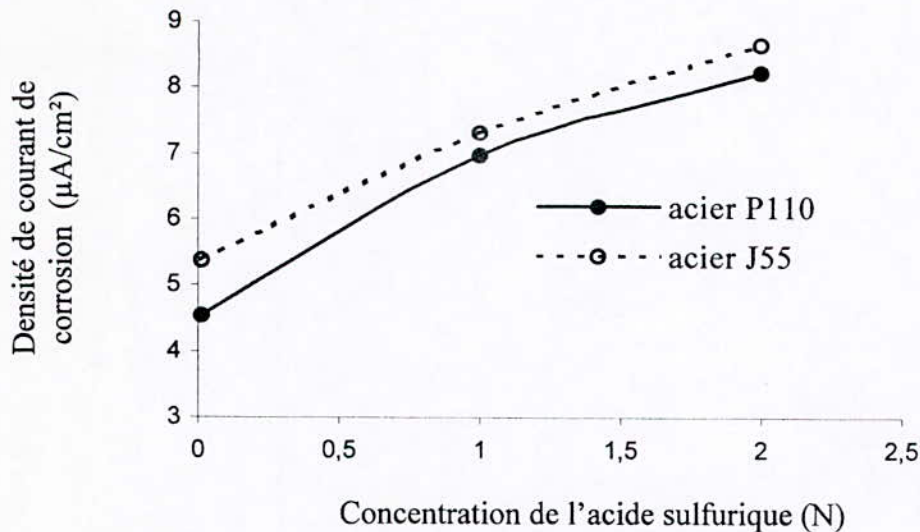


Fig.41. Effet de la concentration du bain acide sur la densité de courant de corrosion des aciers P110 et J55.

La Fig.42, montre pour l'acierP110 une augmentation de la variation relative de la densité de courant au fur et à mesure que la concentration de l'acide augmente. Par contre pour l'acierJ55, cette variation relative présente un pic à la concentration de 1N, puis chute au-delà.

Pour l'acierP110, l'augmentation de la variation relative lorsque la concentration du bain en H_2SO_4 dépasse la valeur de 1N, l'effet du traitement est exacerbé. Ceci peut s'expliquer par l'évolution minime de la microstructure après traitement ainsi qu'à l'effet agressif des ions SO_4^{2-} . La cinétique de corrosion semble ainsi augmenter, comparativement aux plus faibles concentrations du bain acide. Ceci peut être corroboré par le dégagement gazeux (d'hydrogène) plus intense qui est observé expérimentalement.

Pour l'acier J55, la tendance de la variation relative de la densité de courant de corrosion peut être expliquer par le fait que la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de réaction pour des concentrations comprises entre 0.01 et 1N, alors que vers les hautes concentrations le phénomène inverse qui se produit et on tend vers un courant limite.

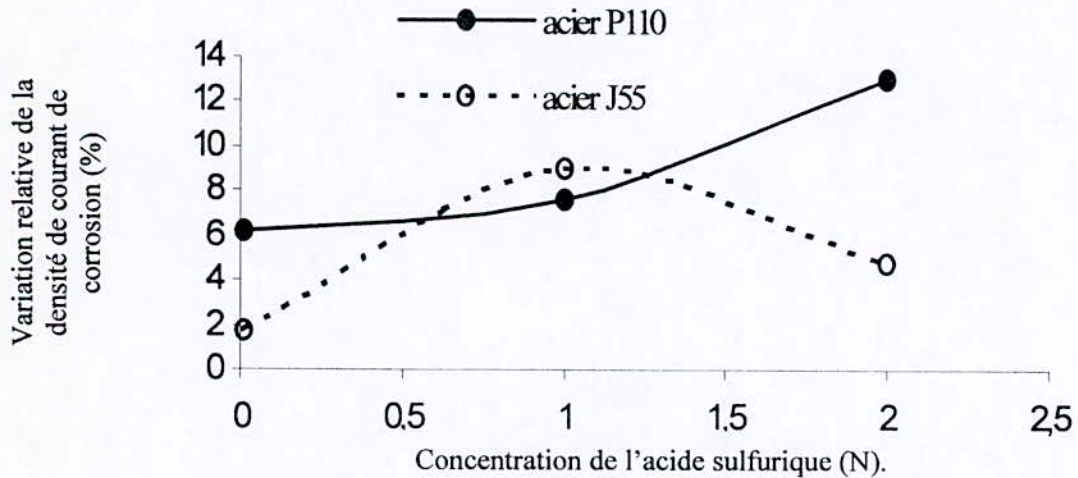


Fig.42. Influence de la concentration du bain acide sur la variation relative de la densité de courant de corrosion des aciers P110 et J55.

III.5.4. Effet de l'agitation.

Après superposition des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier P110 pour les différentes vitesses d'agitation (0, 400 et 750 tr/min), (Fig.43), nous remarquons une légère déviation dans la partie cathodique de la courbe de polarisation.

Ce phénomène est observé pour tous les aciers quand on agite le bain d'immersion. Ces déviations se présentent sous forme de plateaux de courant dont la valeur dépend de la vitesse d'agitation.

Ils sont dus à une limitation du transport de l'oxygène.

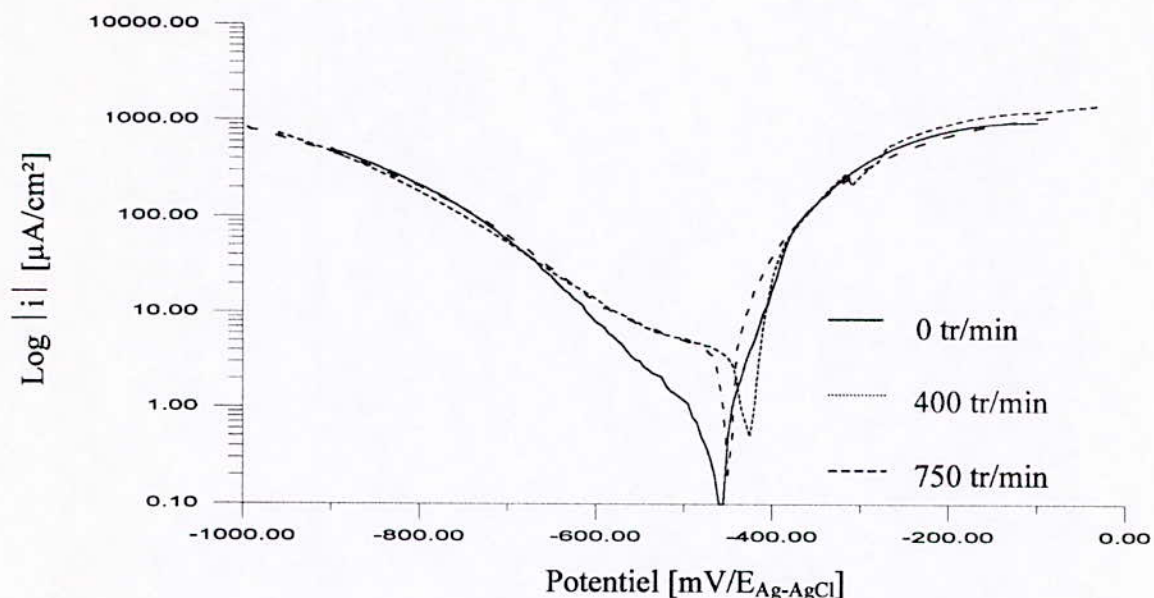


Fig.43. Superposition des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier E_1 dans une solution de H_2SO_4 (1N) à $T=25^\circ\text{C}$ avec les agitations (0, 400, 750 tr/min).

D'après la Fig.44, relative à la superposition des courbes représentant l'effet de l'agitation sur la densité de courant de corrosion des différents aciers, on distingue l'existence d'une vitesse d'agitation favorable à la résistance à la corrosion.

Et d'après la Fig.45, nous remarquons que le potentiel de corrosion varie contrairement à la densité de courant de corrosion.

La diminution du taux de corrosion est due à l'équilibre qui s'est établi entre la diffusion des espèces et la vitesse de réaction.

Alors que vers les hautes agitations se produit un renouvellement accru de l'interface, ce qui explique l'augmentation de la densité de courant de corrosion.

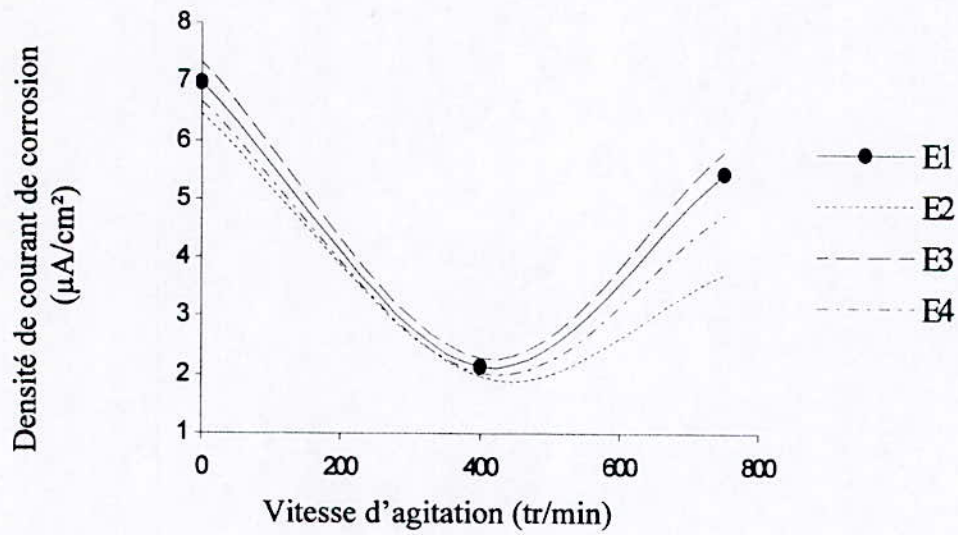


Fig44. Influence de la vitesse d'agitation du bain d'acide sulfurique (1N) sur la densité de courant de corrosion des différents aciers.

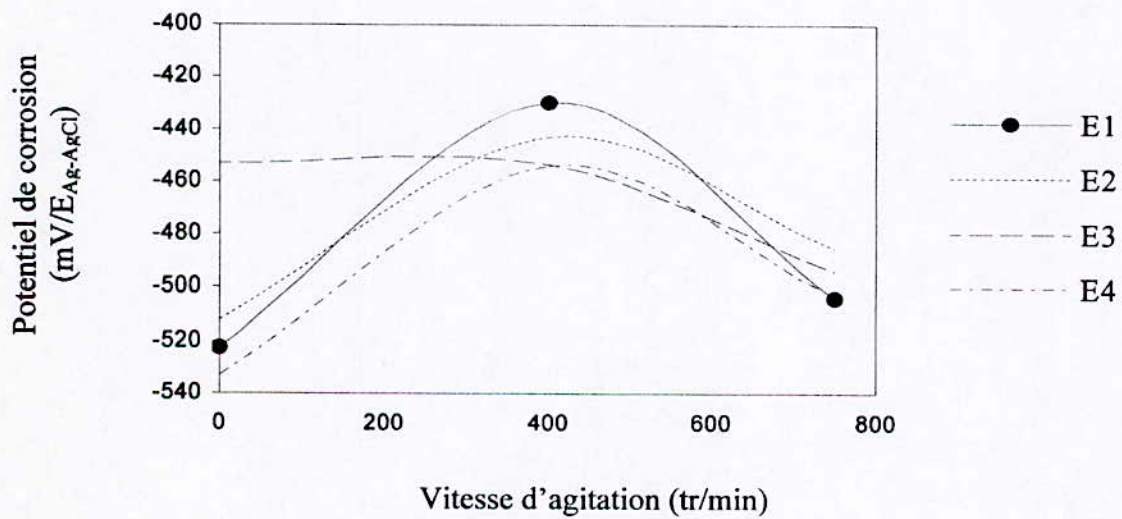


Fig45. Influence de la vitesse d'agitation du bain d'acide sulfurique (1N) sur le potentiel de corrosion des différents aciers.

III.5.5. Effet de la température.

L'effet de la température est illustré par la superposition des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier E_1 à différentes températures (Fig.46.)

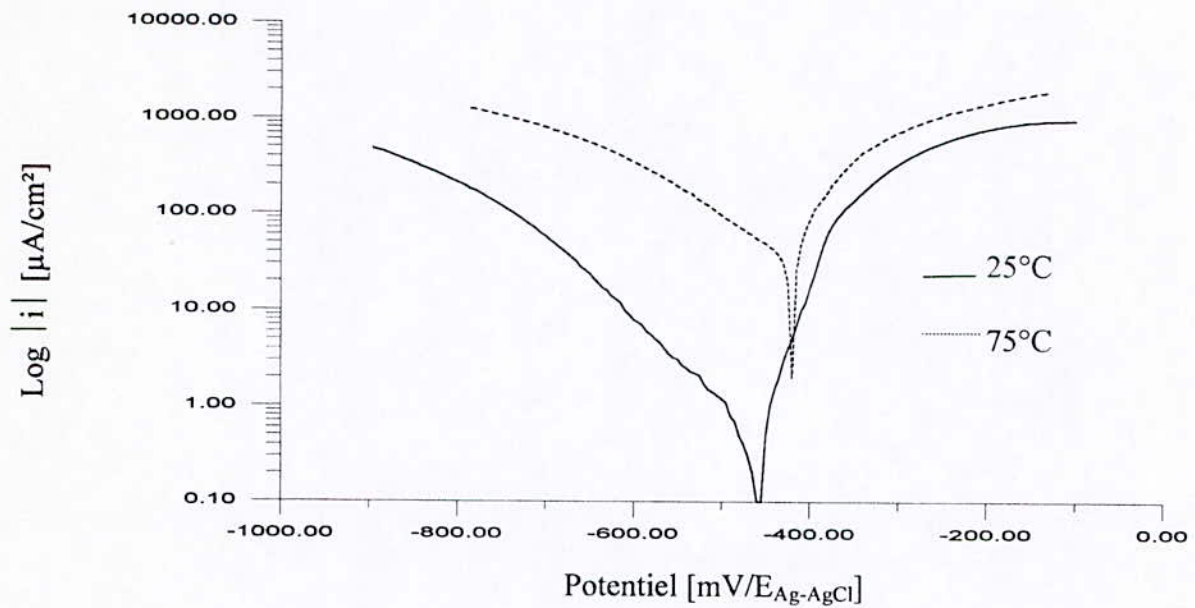


Fig.46. Superposition des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier E_1 dans une solution de H_2SO_4 (1N), à différentes températures et sans agitation.

Pour tous les aciers on observe un décalage du potentiel de corrosion vers la droite et une augmentation de la vitesse de corrosion au fur et à mesure que la température du bain augmente (Fig.47).

En augmentant la température du bain, on observe durant les essais électrochimiques une accélération des anodiques et cathodiques au voisinage des électrodes qui se caractérise par un dégagement plus important des gaz.

Cet effet est dû à cause de la mobilité des ions par l'effet de la température.

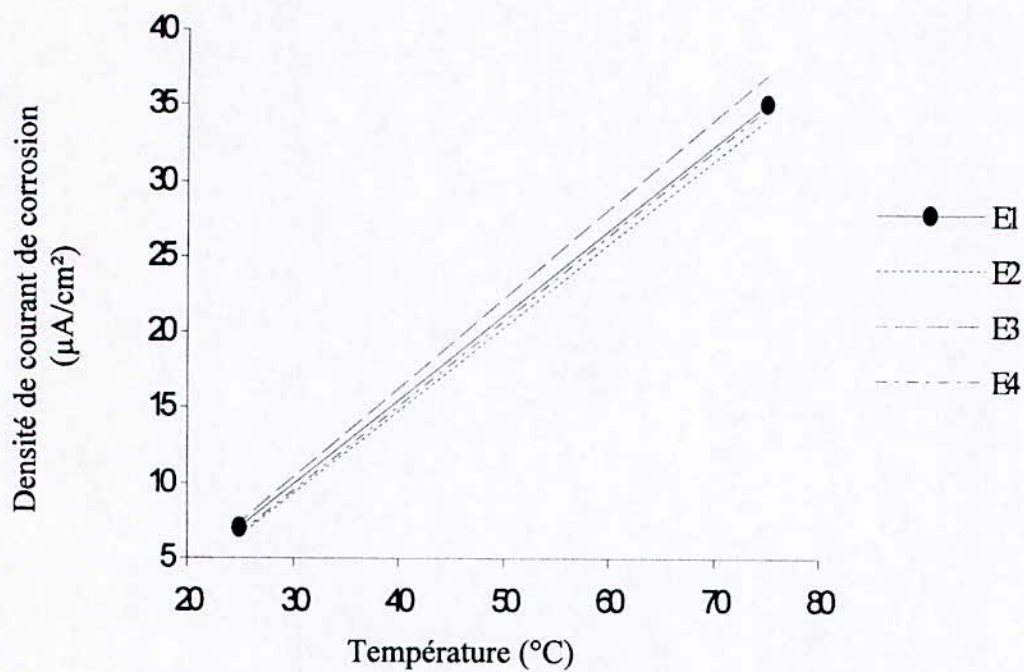
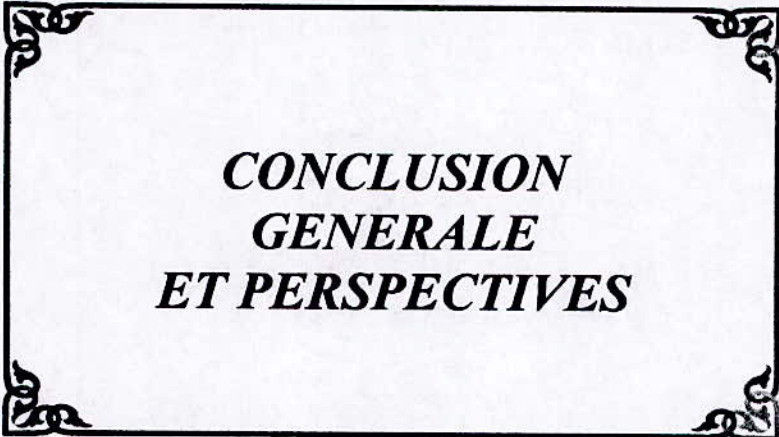


Fig.47 :.influence de la température sur la densité de courant de corrosion des aciers dans un bain d'acide sulfurique (1N), sans agitation.



***CONCLUSION
GENERALE
ET PERSPECTIVES***

Conclusion générale et perspectives

A l'issue de ce travail, qui s'intitule par l'étude du comportement électrochimique des aciers P110 et J55 dans l'aide sulfurique en relation avec les paramètres liés au milieu et à la microstructure de ces aciers, nous avons pu tirer les différentes conclusions et résultats suivantes :

❖ A température ambiante et sans agitation, le comportement électrochimique des aciers dans le borate montre l'existence d'un large palier de passivation.

❖ Les aciers traités font baisser les densités de courant critique et de passivation. Concernant le potentiel de corrosion le traitement effectuer le fait déplacer vers la droite par rapport à la microstructure mère ou brute.

❖ Dans les milieux acides, on constate la disparition du palier de passivation et la vitesse augmente par rapport au milieu tampon précédent.

❖ La variation de la vitesse d'agitation, nous mène à dire qu'il existe une vitesse d'agitation intermédiaire favorable à la résistance, à la corrosion.

❖ L'augmentation de la température du milieu acide fait accroître considérablement la vitesse de corrosion.

❖ Les aciers traités font diminuer la vitesse de corrosion dans les différents milieux utilisés et à différente condition d'agitation et de température par rapport aux structures initiales non traitées.

Dans une perspective d'une étude ultérieure pour ces aciers, nous proposons une étude d'optimisation du traitement thermique de globulisation, afin de déterminer les meilleures conditions de chauffage, de refroidissement et de maintien pour l'obtention d'une globulisation totale de la structure. Ensuite à la détermination de la vitesse d'agitation la plus favorable pour mieux minimiser les risques de dissolution de ces aciers.

Enfin pour mieux caractérisé l'influence des différents paramètres, nous recommandons l'utilisation d'un milieu désaéré en présence et en absence d'un inhibiteur de corrosion.



ANNEXE

Annexe

I. Présentation de la méthode de calcul numérique des caractéristiques électrochimiques.

Cette présente partie est consacrée à présenter la méthode de calcul des paramètres électrochimiques. Elle nous permet d'avoir une plus grande précision de nos résultats, et de nous permettre de faciliter le travail.

La méthode utilisée pour l'interpolation des domaines de TAFEL, est celle des moindres carrés. Cette dernière sera présentée dans un programme numérique qui nous permet d'effectuer les tâches suivantes :

- ❖ Un menu qui contient tout les données numériques obtenues par nos essais électrochimiques sous forme de plusieurs séries.
- ❖ L'obtention de la courbe de polarisation brute.
- ❖ L'obtention de la courbe de polarisation semi-logarithmique.
- ❖ Le choix de calculer le point critique.
- ❖ Le choix de faire le zoom de la partie qu'on va faire sont lissage.
- ❖ Le lissage des parties considérées par des droites, en donnant leur point d'intersection.
- ❖ Le calcul de la vitesse de corrosion.

I.1. Méthode des moindres carrés.

Le modèle utilisé est le modèle linéaire (en terme des coefficients inconnus c_j , $j = 1, m$).

$$y_i^* = c_1 f_1(x_i) + c_2 f_2(x_i) + K + c_m f_m(x_i) \quad i = 1, n \quad (1)$$

L'erreur commise au point i en approximant la valeur mesurée y_i par y_i^* est

$$e_i = y_i - y_i^* \quad i = 1, n \quad (2)$$

en combinant (1) et (2) on obtient :

$$e_i = y_i - \sum_{j=1}^m c_j f_j(x_i) \quad i = 1, n \quad (3)$$

ce système de n équations à $n+m$ inconnus, e_i , $i = 1, n$ admet une infinité de solutions, par mis toutes ces solutions, nous définissant la meilleur, comme celle qui rend minimale la quantité scalaire :

$$z = \sum_{i=1}^n e_i^2 w_i \quad (4)$$

avec $w_i \geq 0$

Dans notre cas nous cherchons à minimiser z en réglant la valeur des paramètres.

La condition nécessaire pour que z soit minimale dans l'espace de ces paramètres est que :

$$\frac{\partial z}{\partial c_k} = 0 \quad k = 1, m \quad (5)$$

ce qui peut s'écrire, d'après la relation (4) :

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \sum_{i=1}^n (e_i)^2 w_i = 0 \quad k = 1, m \quad (6)$$

où on obtient :

$$2 \sum_{i=1}^n w_i e_i \frac{\partial e_i}{\partial c_k} = 0 \quad k = 1, m \quad (7)$$

En dérivant la relation (3) on obtient :

$$\frac{\partial e_i}{\partial c_k} = f_k(x_i) \quad i = 1, n, \quad k = 1, m \quad (8)$$

En remplaçant e_i par son expression (3) et $\frac{\partial e_i}{\partial c_k}$ par son expression (8) dans la relation (7) on obtient :

$$\sum_{j=1}^m c_j \sum_{i=1}^n w_i f_j(x_i) f_k(x_i) = \sum_{i=1}^n w_i y_i f_k(x_i) \quad k = 1, m \quad (9)$$

on définissant

$$b_k = \sum_{i=1}^n w_i y_i f_k(x_i) \quad k = 1, m \quad (10)$$

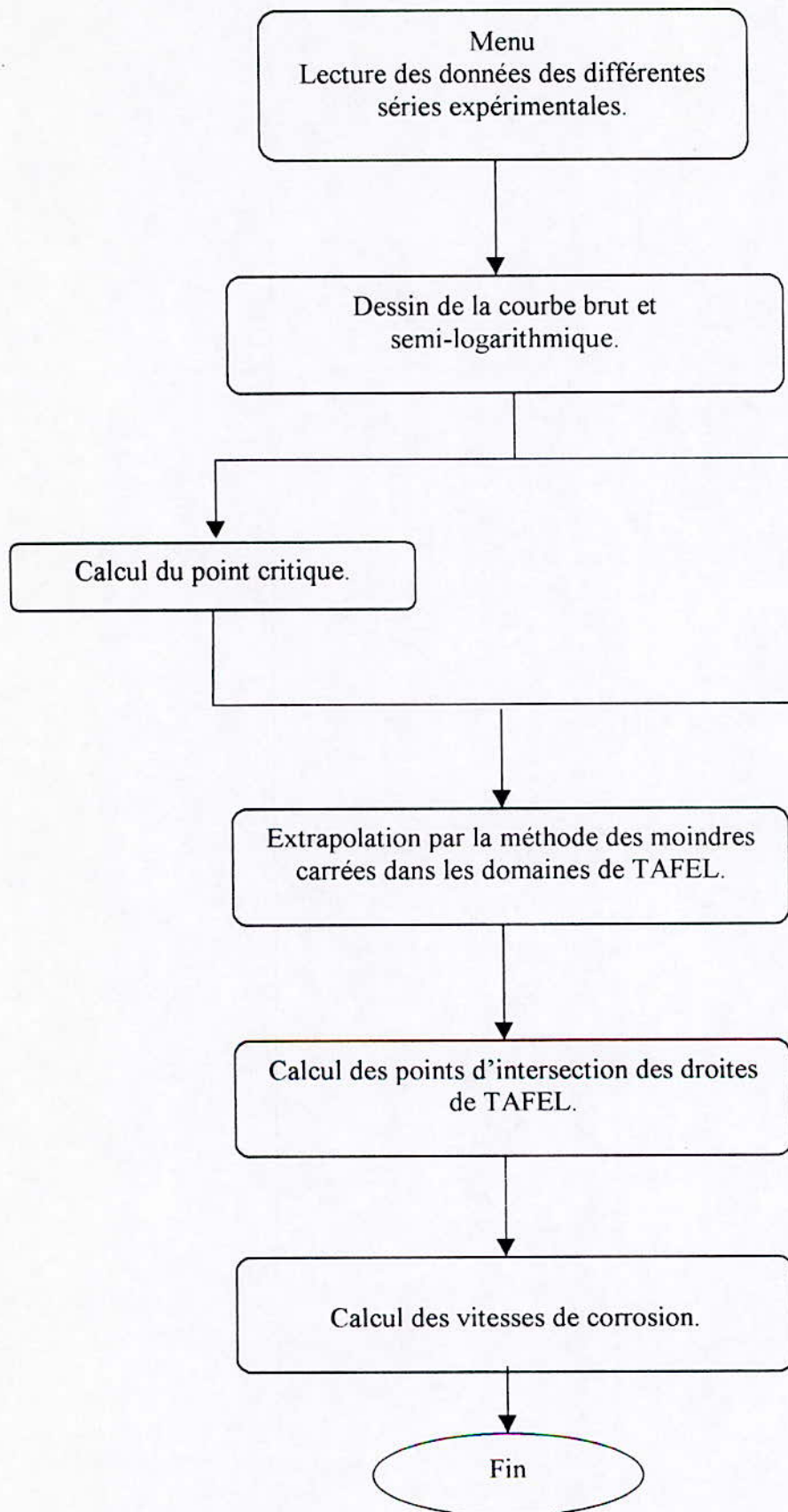
$$a_{kj} = \sum_{i=1}^n f_j(x_i) f_k(x_i) w_i \quad k = 1, m, \quad j = 1, m \quad (11)$$

le système (9) s'écrit alors :

$$\sum_{j=1}^m a_{kj} c_j = b_k$$

donc le problème se réduit à la résolution d'un système linéaire d'ordre.

I.2. Présentation de l'organigramme



I.3. Programme de menu.

```
clear

serie=menu('** Series d essais électrochimiques des aciers (E1,...,E4) **',...
'Serie N° 1 : Polarisation dans H2SO4 (1N, A400, T25°C)',...
'Serie N° 2 : Polarisation dans borate (PH8.26, T25°C)',...
'Serie N° 3 : Polarisation dans H2SO4 (1N, A400, T75°C)',...
'Serie N° 4 : Polarisation dans H2SO4 (2N, T25°C)',...
'Serie N° 5 : Polarisation dans H2SO4 (0.01N, T25°C)',...
'Serie N° 6 : Polarisation dans H2SO4 (1N, A750, T25°C)',...
'Serie N° 7 : Polarisation dans H2SO4 (1N, T25°)',...
'Quit');

if serie==1;
k1=menu('Serie N° 1 : Polarisation dans H2SO4 (1N, A400, T25°C)',...
'Acier E1',...
'Acier E2',...
'Acier E3',...
'Acier E4',...
'Menu Principal','Quit');
end;

if serie==2;
k2=menu('Serie N° 2 : Polarisation dans borate (PH8.26, T25°C)',...
'Acier E1',...
'Acier E2',...
'Acier E3',...
'Acier E4',...
'Menu Principal','Quit');
end

if serie==3;
k3=menu('Serie N° 3 : Polarisation dans H2SO4 (1N, A400, T75°C)',...
'Acier E1',...
'Acier E2',...
'Acier E3',...
'Acier E4',...
'Menu Principal','Quit');

end

if serie==4;
k4=menu('Serie N° 4 : Polarisation dans H2SO4 (2N, T25°C)',...
'Acier E1',...
'Acier E2',...
'Acier E3',...
'Acier E4',...
'Menu Principal','Quit');
end
```

```
if serie==5;
k5=menu('Serie N° 5 : Polarisation dans H2SO4 (0.01N, T25°c)',...
        'Acier E1',...
        'Acier E2',...
        'Acier E3',...
        'Acier E4',...
        'Menu Principal','Quit');
end
if serie==6;
k6=menu('Serie N° 6 : Polarisation dans H2SO4 (1N, A750, T25°c)',...
        'Acier E1',...
        'Acier E2',...
        'Acier E3',...
        'Acier E4',...
        'Menu Principal','Quit');
end
if serie==7;
k7=menu('Serie N° 7 : Polarisation dans H2SO4 (1N, T25°)',...
        'Acier E1',...
        'Acier E2',...
        'Acier E3',...
        'Acier E4',...
        'Menu Principal','Quit');
end

clc

load yo.mat
if k1==1; corros(yo1,M,n,R); end
if k1==2; corros(yo2,M,n,R); end
if k1==3; corros(yo3,M,n,R); end
if k1==4; corros(yo4,M,n,R); end
if k1==5; exper; end

if k2==1; corros(yo5,M,n,R); end
if k2==2; corros(yo6,M,n,R); end
if k2==3; corros(yo7,M,n,R); end
if k2==4; corros(yo8,M,n,R); end
if k2==5; exper; end

if k3==1; corros(yo9,M,n,R); end
if k3==2; corros(yo10,M,n,R); end
if k3==3; corros(yo11,M,n,R); end
if k3==4; corros(yo12,M,n,R); end
if k3==5; exper; end

if k4==1; corros(yo13,M,n,R); end
if k4==2; corros(yo14,M,n,R); end
if k4==3; corros(yo15,M,n,R); end
if k4==4; corros(yo16,M,n,R); end
```



```

if k4==5; exper; end

if k5==1; corros(yo17,M,n,R); end
if k5==2; corros(yo18,M,n,R); end
if k5==3; corros(yo19,M,n,R); end
if k5==4; corros(yo20,M,n,R); end
if k5==5; exper; end

if k6==1; corros(yo21,M,n,R); end
if k6==2; corros(yo22,M,n,R); end
if k6==3; corros(yo23,M,n,R); end
if k6==4; corros(yo24,M,n,R); end
if k6==5; exper; end

if k7==1; corros(yo25,M,n,R); end
if k7==2; corros(yo26,M,n,R); end
if k7==3; corros(yo27,M,n,R); end
if k7==4; corros(yo28,M,n,R); end
if k7==5

```

I.4. Programme de calcul

```

function corros(dat,M,n,R)
F=96493;

clc
subplot(2,1,1)
plot(dat(:,1),dat(:,2))
title('Courbe de polarisation (Echelle normale)')
ylabel('Intencité [micA/cm²]')
subplot(2,1,2)
semilogy(dat(:,1),abs(dat(:,2)))
title('Courbe de polarisation (Echelle semilog)')
xlabel('Potentiel [V/ECS]')
ylabel('Intencité [micA/cm²]')
pause
close

clc
disp('** Point critique **')
Optim=input('** Calcul du Point critique ? Oui (1), Non (0) : ');
clc
if Optim==1;
disp('*****')
disp('** Donner le domaine des potentiels pour le calcul Point critique **')
disp('*****')
Opmin=input('La borne inférieure = ');
Opmax=input('La borne supérieure = ');
for i=1:max(size(dat));
if (dat(i,1)-Opmin)<=0; NOpmin=i; end;

```

```

if (dat(i,1)-Opmax)<=0; NOpmax=i; end;
end;

```

```

clc
YMaximum=max(dat(NOpmin:NOpmax,2));
for i=NOpmin:NOpmax;
    if dat(i,2)==YMaximum; XMaximum=dat(i,1); end;
end;
Maximum=[XMaximum;YMaximum]
semilogy(dat(NOpmin:NOpmax,1),abs(dat(NOpmin:NOpmax,2)),...
    XMaximum,abs(YMaximum),'rx')
title('Courbe de polarisation (Calcul du point critique)')
xlabel('Potentiel [V/ECS]')
ylabel('Intencité [micA/cm²]')
pause
close
end;

```

```

clc
disp('** Zoom **')
Zoom=input('** fair le zoom ? Oui (1), Non (0) : ');

```

```

clc
if Zoom==1;
disp('*****')
disp('** Donner le domaine des potentiels pour faire le zoom **')
disp('*****')
Zmin=input('La borne inférieure = ');
Zmax=input('La borne supérieure = ');
for i=1:max(size(dat));
    if (dat(i,1)-Zmin)<=0; NZmin=i; end;
    if (dat(i,1)-Zmax)<=0; NZmax=i; end;
end;

```

```

clc
semilogy(dat(NZmin:NZmax,1),abs(dat(NZmin:NZmax,2)))
title('Courbe de polarisation (avec Zoom)')
xlabel('Potentiel [V/ECS]')
ylabel('Intencité [micA/cm²]')
pause
close
end;
disp('** Domaine des potentiels total **')
Domaine=[dat(1,1),dat(max(size(dat)),1)]
disp('
*****
**** ')
disp('** Donner le domaine des potentiels pour l"approximation de droite cathodique **')

```

```

disp('
*****
**** ')
X1min=input('La borne inférieure = ');
X1max=input('La borne supérieure = ');
disp(' ')
disp('
***** ')
disp('** Donner le domaine des abscisses pour l"approximation de la anodique **')
disp('
***** ')
X2min=input('La borne inférieure = ');
X2max=input('La borne supérieure = ');

clc
for i=1:max(size(dat));
if (dat(i,1)-X1min)<=0; N1min=i; Y1min=dat(i,2); end;
if (dat(i,1)-X1max)<=0; N1max=i; Y1max=dat(i,2); end;
if (dat(i,1)-X2min)<=0; N2min=i; Y2min=dat(i,2); end;
if (dat(i,1)-X2max)<=0; N2max=i; Y2max=dat(i,2); end;
end;

X1=dat(N1min:N1max,1);
Y1=log(abs(dat(N1min:N1max,2)));
X2=dat(N2min:N2max,1);
Y2=log(abs(dat(N2min:N2max,2)));
a=[0 0 ; 0 0];
b=[0 ; 0];
for i=1:max(size(X1));
a(1,1)=a(1,1)+1;
a(1,2)=a(1,2)+X1(i);
a(2,1)=a(2,1)+X1(i);
a(2,2)=a(2,2)+X1(i)^2;
b(1)=b(1)+Y1(i);
b(2)=b(2)+Y1(i)*X1(i);
end;
C1=inv(a)*b;
Y1m=C1(1)+C1(2)*dat(:,1);
a=[0 0 ; 0 0];
b=[0 ; 0];
for i=1:max(size(X2));
a(1,1)=a(1,1)+1;
a(1,2)=a(1,2)+X2(i);
a(2,1)=a(2,1)+X2(i);
a(2,2)=a(2,2)+X2(i)^2;
b(1)=b(1)+Y2(i);
b(2)=b(2)+Y2(i)*X2(i);
end;
C2=inv(a)*b;
Y2m=C2(1)+C2(2)*dat(:,1);

```

```

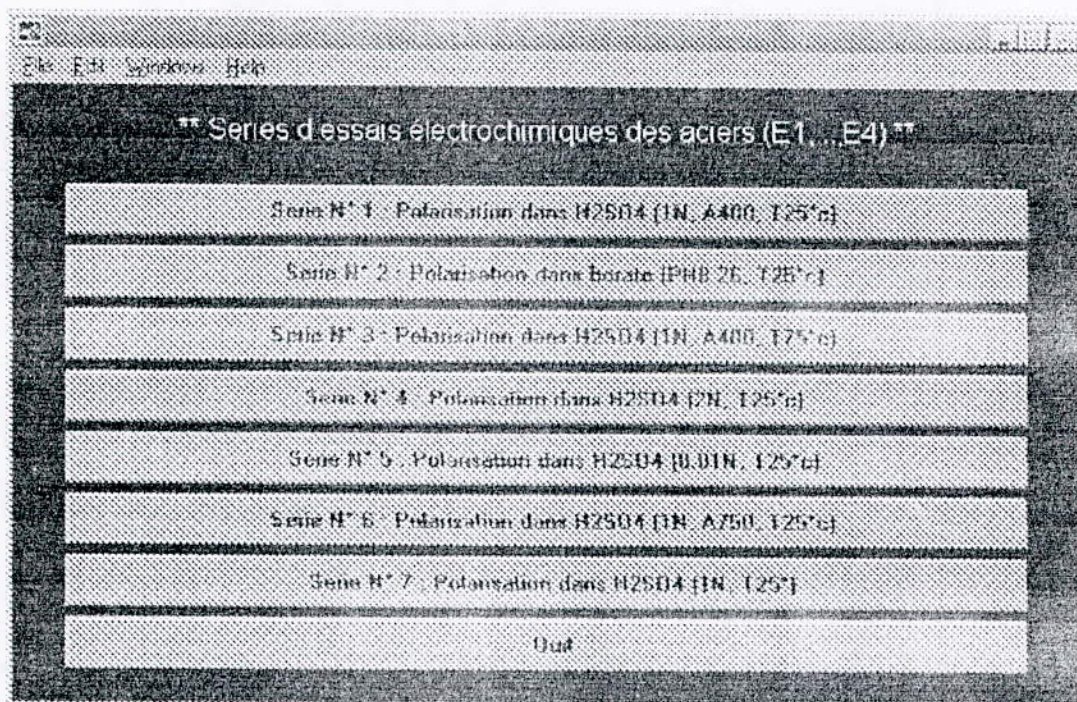
Xint=(C1(1)-C2(1))/(C2(2)-C1(2));
Yint=exp(C1(1)+C1(2)*Xint);
disp('** Droites **')
disp(' (Y=c1+c2*X)')
droite1=C1
droite2=C2
intersection=[Xint;abs(Yint)]
semilogy(dat(:,1),abs(dat(:,2)),...
          dat(:,1),exp([Y1m,Y2m]),'c',...
          Xint,abs(Yint),'r*',...
          X1min,abs(Y1min),'go',...
          X1max,abs(Y1max),'go',...
          X2min,abs(Y2min),'go',...
          X2max,abs(Y2max),'go')
title('Extrapolation de TAFEL des courbes de polarisation')
xlabel('Potentiel [V/ECS]')
ylabel('Intensité [micA/cm²]')
pause
semilogy(dat(:,1),abs(dat(:,2)),...
          Xint,abs(Yint),'r*',...
          X1min,abs(Y1min),'go',...
          X1max,abs(Y1max),'go',...
          X2min,abs(Y2min),'go',...
          X2max,abs(Y2max),'go')
title('Extrapolation de TAFEL des courbes de polarisation')
xlabel('Potentiel [V/ECS]')
ylabel('Intensité [micA/cm²]')
pause
if Zoom==1;
semilogy(dat(NZmin:NZmax,1),abs(dat(NZmin:NZmax,2)),...
          Xint,abs(Yint),'r*',...
          X1min,abs(Y1min),'go',...
          X1max,abs(Y1max),'go',...
          X2min,abs(Y2min),'go',...
          X2max,abs(Y2max),'go')
title('Extrapolation de TAFEL des courbes de polarisation (avec Zoom)')
xlabel('Potentiel [V/ECS]')
ylabel('Intensité [micA/cm²]')
end;
pause
close
clc
disp(' =====')
disp(' -o- Résultats du traitement -o-')
disp(' =====')
disp(' ')
disp('** Intencité de corrosion [micA/cm²] **')
Icorr=Yint
disp('** La masse du métal dissout par an [g/an] **')
Vm=M*Icorr*1e-6*3600*24*365/(n*F)

```

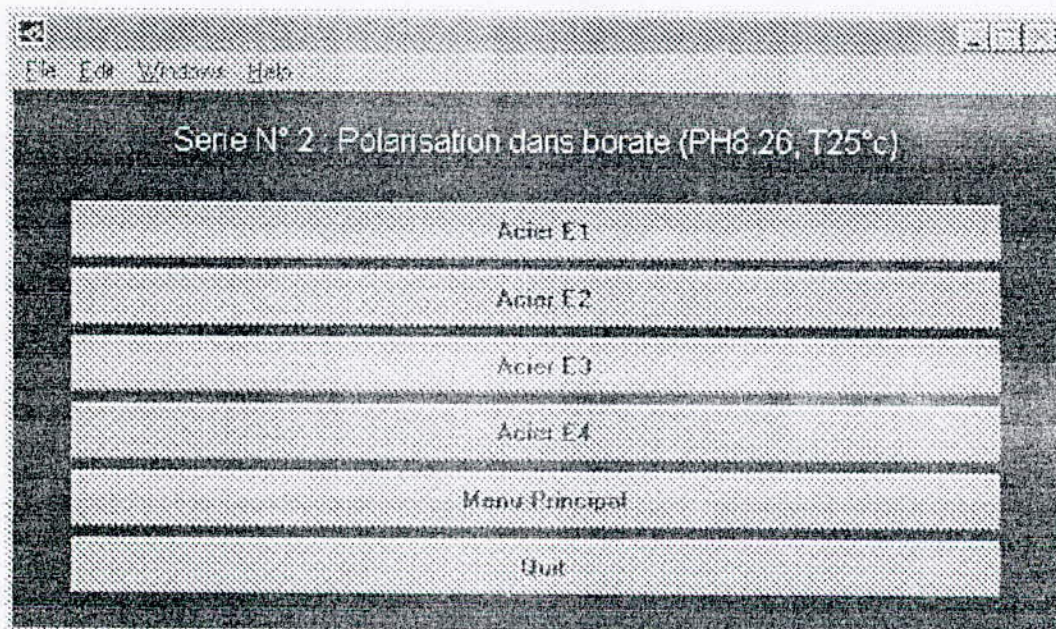
```
disp('** La perte en épaisseur du métal par an [mm/an] **')  
Ve=M*Icorr*1e-6*3600*24*365*10/(n*F*R)  
pause  
clc  
close  
close
```

I.5. Exemple d'exécution du programme de calcul des caractéristiques électrochimiques

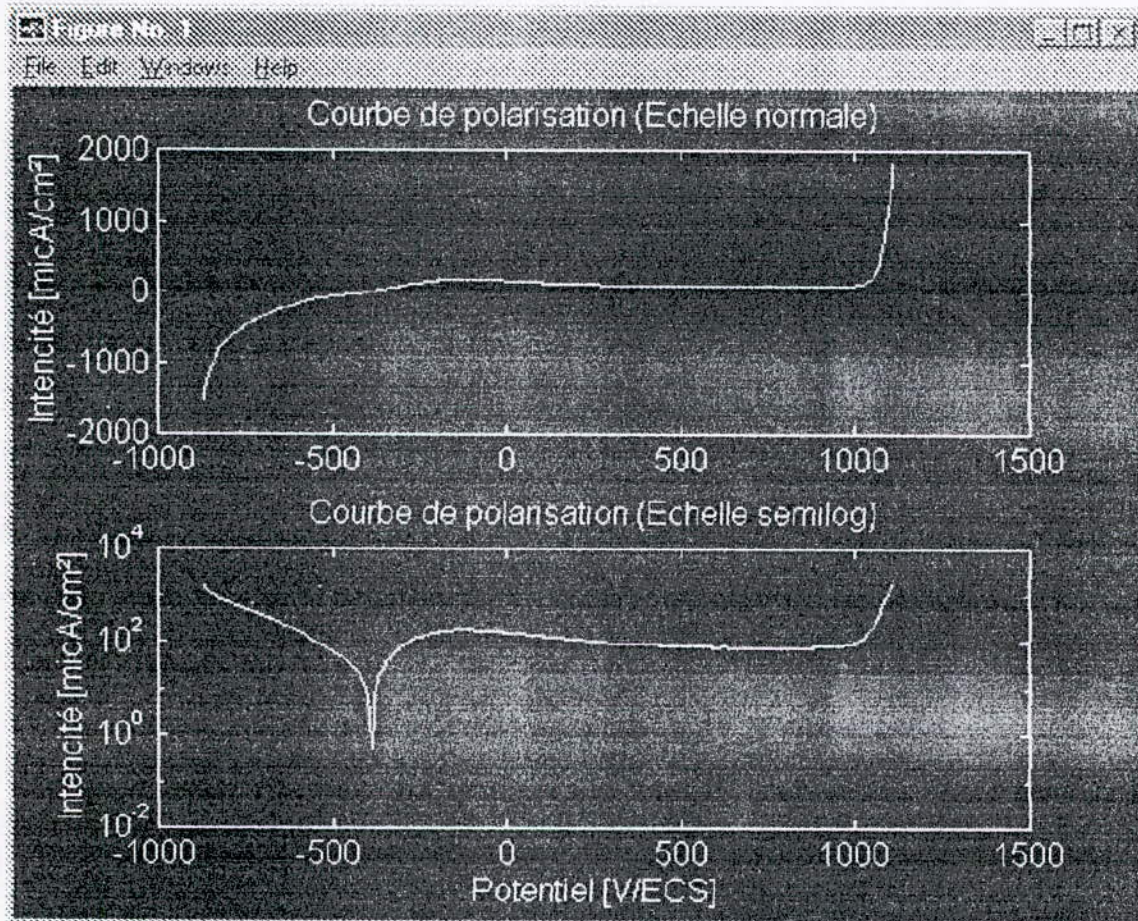
Etape 1 : Choix de la série expérimentale (exemple série N°2).



Etape 2 : Choix de l'acier (exemple acier E1)



Présentation des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier E1

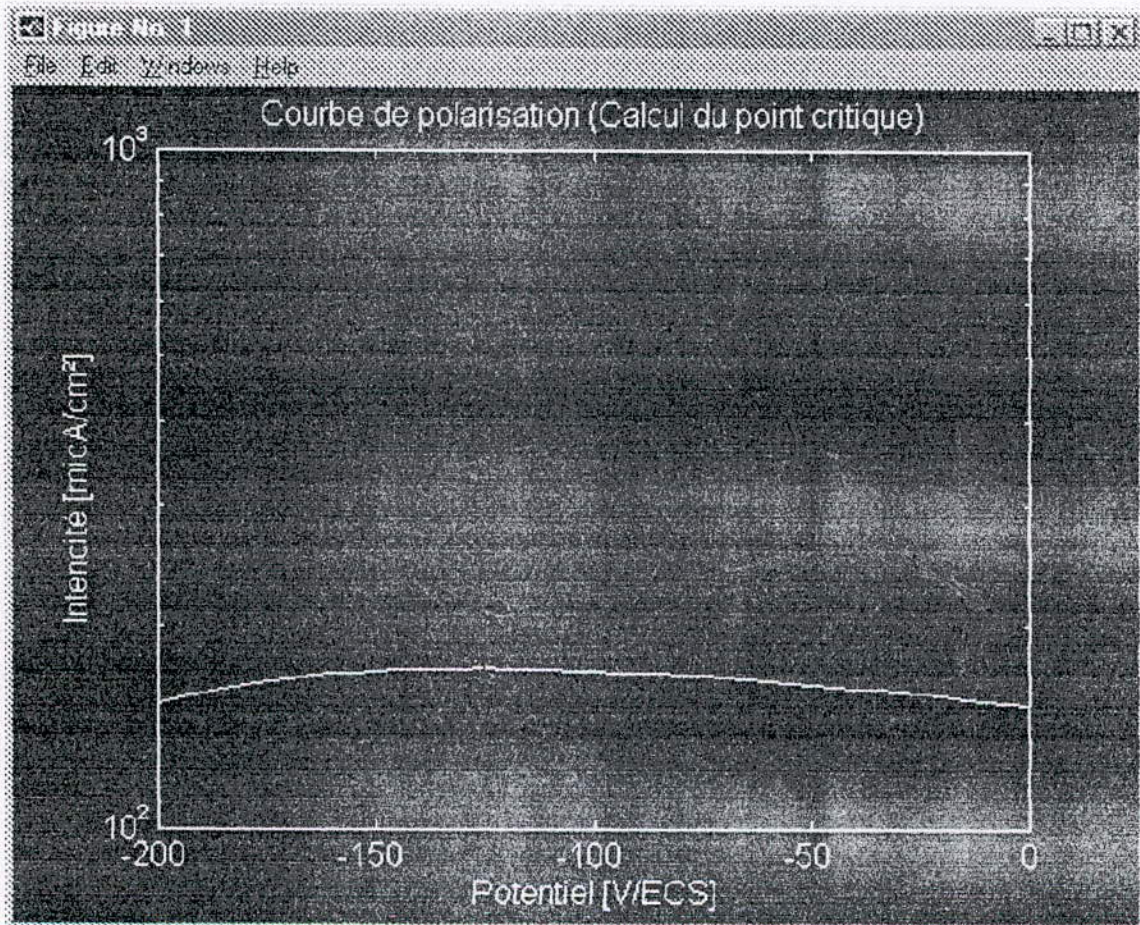


Etape 3 : Calcul du point critique.

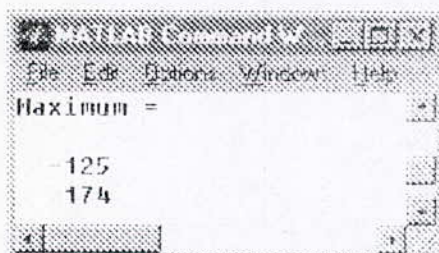
```

MATLAB Command Window
File Edit Options Windows Help
** Point critique **
** Calcul du Point critique ? Oui (1), Non (0) : 1
*****
** Donner le domaine des potentiels pour le calcul Point critique **
*****
La borne inférieure = -200
La borne supérieure = 0
  
```

Présentation du point critique.



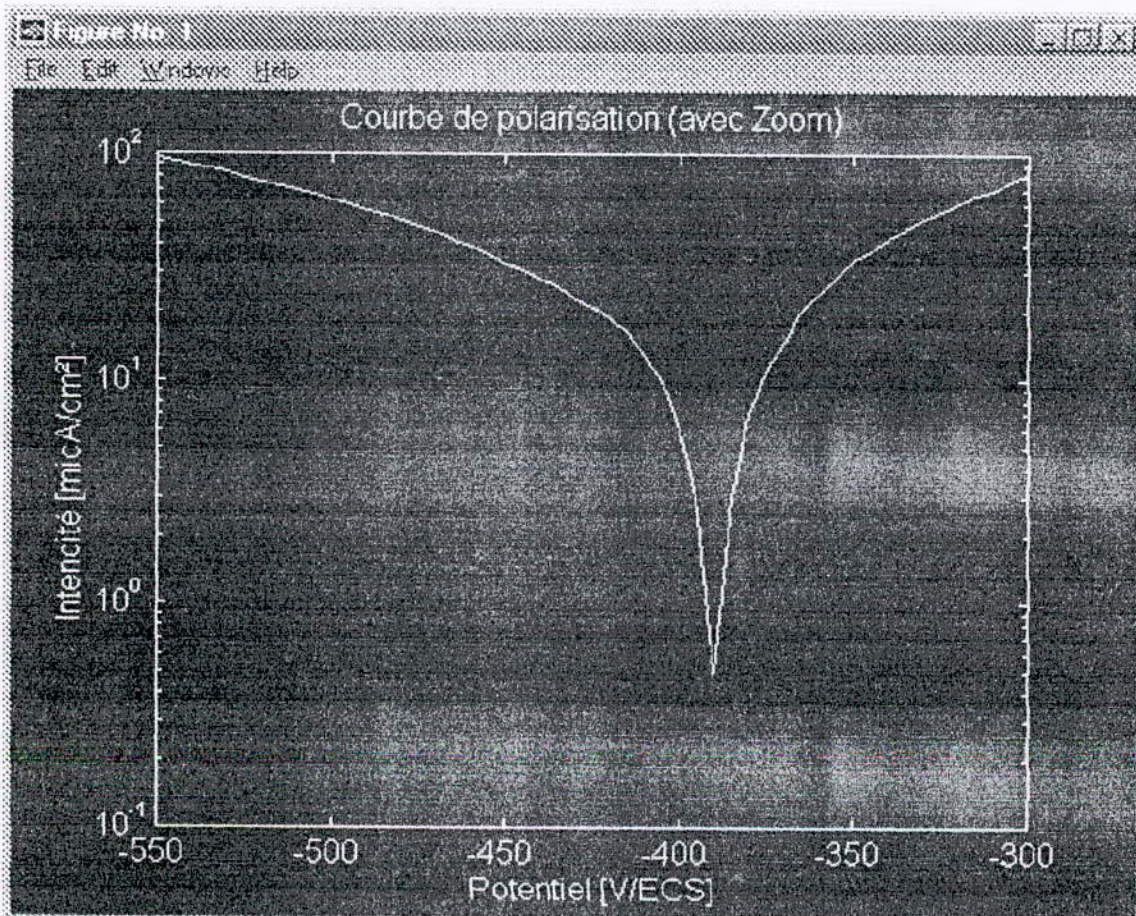
Les coordonnées du point critique.



Etape 4 : Le zoom de la partie a extrapoler.

```
*** ZOOM ***  
  
** faire le zoom ? Oui (1), Non (0) : 1  
*****  
** Donner le domaine des potentiels pour faire le zoom **  
*****  
  
La borne inférieure = -550  
La borne supérieure = -300
```

Présentation de la zone de zoom



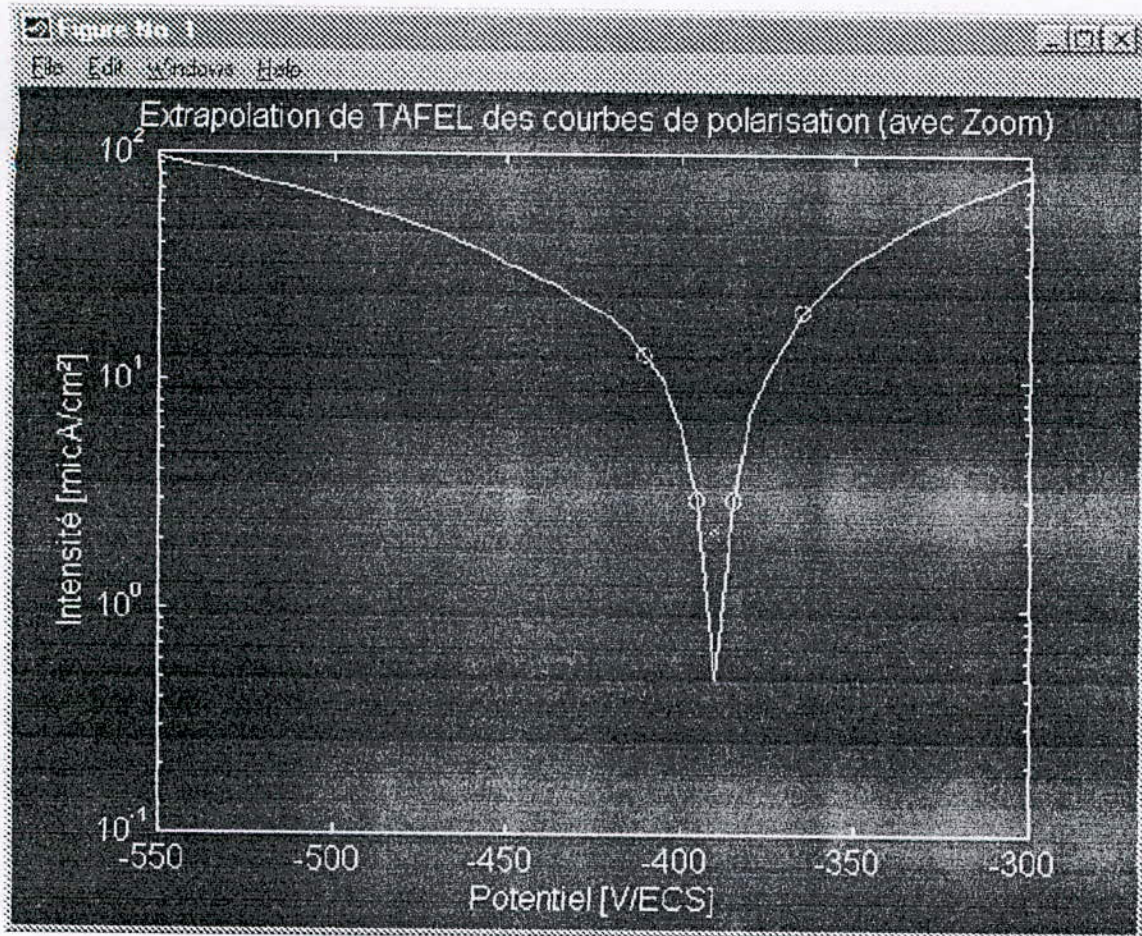
Etape 5 : Choix des intervalles a extrapoler.

```

C:\Program Files\...
File Edit Options View Help
** Domaine des potentiels total **
Domaine =
      -870      1118
*****
** Donner le domaine des potentiels pour l'approximation de droite cathodique **
*****
La borne inférieure = -410
La borne supérieure = -395
*****
** Donner le domaine des abscisses pour l'approximation de la anodique **
*****
La borne inférieure = 385
La borne supérieure = -365

```

Présentation des zones d'extrapolation (cercles vert), et du point d'intersection (étoile rouge).



Caractéristiques des droites de TAFEL, et les coordonnées du point d'intersection.

```

MATLAB Command Window
File Edit Options Windows Help
** Droites **
(Y=c1+c2*X)

droite1 =

    -37.5847
     -0.0982

droite2 =

    36.4021
     0.0911

intersection =

   -390.7939
     2.2033

```

Calcul des vitesses de corrosion.

```

MATLAB Command Window
File Edit Options Windows Help
=====
-o-   Résultats du traitement   -o-
=====

** Intencité de corrosion [micA/cm²] **
Icorr =

    2.2033

** La masse du métal dissout par an [g/an] **
Un =

    0.0201

** La perte en épaisseur du métal par an [mm/an] **
Ue =

    0.0256

```

Liste des symboles.

Symboles	Sens des symboles	Unités
$\varepsilon_{M/M^{n+}}$	Tension relative d'électrode	Volt
$\varepsilon^{\circ}_{M/M^{n+}}$	Tension standard d'électrode	Volt
R	Constante universelle = 8.314	J.k ⁻¹
F	Faraday = 96493	C.Volt ⁻¹
T	Température	k
$a_{M/M^{n+}}$	Activité des ions M ⁿ⁺ en solution	-
n	Nombre de charges	-
Q	Charges électrique	C
n_i	Nombre de mole d'une substance quelconque	-
i	Densité de courant	A/cm ²
I	Intensité	A
m	Masse du métal dissout	g
M	Masse molaire	g
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	A/cm ²
I_{corr}	Intensité du courant de corrosion	A
I_a	Densité du courant anodique	A/cm ²
I_c	Densité du courant cathodique	A/cm ²
α	Coefficient relatif au transfert de charge anodique	-
β	Coefficient relatif au transfert de charge cathodique	-
E	Potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence	mVolt
E_{corr}	Potentiel de corrosion du métal	mVolt



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] **G. Beranger** , “ Corrosion et protection des métaux ”, ed. Les Houches, 1981.
- [2] **J. J. Lamoureux** , “ Précis de corrosion ”, Beauchemin, ed. Masson et cie, 1994.
- [3] « **Métals handbook** , vol 13 : corrosion , Nith édition, 1987.
- [4] **D.Londolt** , traité des matériaux , Vol 12 : corrosion, ed.presses polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [5] **C.Chaussin, G.hilly**, métallurgie ,T1:alliages métalliques,2^{ème} ed.. dunod,1976.
- [6] **M. Smaali** , “ Etude du comportement électrochimique de deux aciers industriels de type (N80 et X52) utilisés dans le domaine pétrochimique ”, Thèse de PFE, ENP, juillet 1995.
- [7] **H. DE Leiris** , “ Métaux et alliages, TII : fer, acier et fente ”, Collection de l'école nationale supérieure de techniques avancées, ed. Masson et cie, paris, 1971.
- [8] **J. Baralis , G. Maeder**, “ Précis de métallurgie AFNOR ”, 6^{ème} ed. Nathan, paris, octobre 1995.
- [9] **J. Pokorny** , “ Album de métallographie ”, ed. Cessid, 1971.
- [10] **A. L. Malychev ,G.N.Nikolaev,G.A.C.Chouvalov**, “ Technologie des métaux ”, édition école supérieure, Moscou, 1965.
- [11] **H. Uhlig** , “Corrosion hand book ”, printed in USA , Mai 1966.
- [12] **H. Uhlig** , “Corrosion et protection ”, ed. Dunod, paris, 1970.
- [13] **M. Pourbaix**, “Atlas des équilibres électrochimique ”, ed. Gautier,Vilars et Cie,Parie, 1963.
- [14] **J. Besson** , “ Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique ”, ed. Ellipses, 1984.
- [15] **N. Chermat** ; “ Etude du comportement électrochimique d'un assemblage soudé vis-à-vis de la corrosion en milieu chlorure, en présence et en absence d'inhibiteur ”, Thèse de Magister, ENP, 1992.
- [16] **J. Be nard , A. Michel , J. Philibert, J. Talbot** , “Métallurgie générale ”, ed. Masson et cie , 1984.
- [17] “ Instructions manual ”, magnetique stirrer A-160, SBS. Instruments, S.A, Spain.