

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études  
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie des matériaux

---

**Effet de la salinité sur l'aciers inoxydables martensitique Z12C13 et duplex 2205**

---

**BESTANI Yasmine**

Sous la direction de :

- M. Mohammed Elamine DJEGHLAL Prof. ENP
- M. Abdelkarim BELLANI Ingénieur. SONATRACH

Présenté et soutenu publiquement le (11/07/2019)

Composition du jury :

|           |                              |            |           |
|-----------|------------------------------|------------|-----------|
| Président | M. Kamel ABADLI              | Dr.        | ENP       |
| Promoteur | M. Mohammed Elamine DJEGHLAL | Prof.      | ENP       |
| Promoteur | M. Abdelkarim BELLANI        | Ingénieur. | SONATRACH |
| Examineur | M. Abdelmadjid KASSER        | Dr.        | ENP       |
| Examineur | M. Seddik OUALLAM            | AdR.       | CRTI      |



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études  
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie des matériaux

---

**Effet de la salinité sur l'aciers inoxydables martensitique Z12C13 et  
duplex 2205**

---

**BESTANI Yasmine**

Sous la direction de :

- M. Mohammed Elamine DJEGHLAL Prof. ENP
- M. Abdelkarim BELLANI Ingénieur. SONATRACH

Présenté et soutenu publiquement le (11/07/2019)

**Composition du jury :**

|           |                              |            |           |
|-----------|------------------------------|------------|-----------|
| Président | M. Kamel ABADLI              | Dr.        | ENP       |
| Promoteur | M. Mohammed Elamine DJEGHLAL | Prof.      | ENP       |
| Promoteur | M. Abdelkarim BELLANI        | Ingénieur. | SONATRACH |
| Examineur | M. Abdelmadjid KASSER        | Dr.        | ENP       |
| Examineur | M. Seddik OUALLAM            | AdR.       | CRTI      |

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص المعدنية والكهروكيميائية لأنابيب الفولاذ المقاوم للصدأ من نوع مارتينسيت والتي تحتوي على 13 ٪ كروم والفولاذ المقاوم للصدأ من نوع دوبلكس و الذي يحتوي على 22 ٪ كروم ، يستخدم في صناعة البترول لتحديد سلوكهم وسط مكلور

## الكلمات الدالة

الفولاذ المقاوم للصدأ، تآكل بالثقوب، الملوحة، الكلوريدات، الكيمياء الكهربائية، الاستقطاب الدوري، منحنيات تافل، المقاومة

## Abstract

The objective of this work is to study the metallurgical and electrochemical properties of martensite stainless steel tubes containing 13% chromium and duplex stainless steel containing 22% chromium, used in the petroleum industry, to determine their behavior in chlorinated medium.

## Key Words :

Stainless steel, pitting corrosion, salinity, chlorides, electrochemistry, cyclic polarization, Tafel curves, impedance.

## Résumé :

Cette étude est consacrée à la caractérisation métallurgique et électrochimique des tubings en acier inoxydable martensitique à 13%Cr et en acier inoxydable duplex à 22%Cr utilisés dans l'industrie pétrolière afin de déterminer leurs comportements dans un milieu chloruré.

## Mots clés :

Acier inoxydable, corrosion par piqûres, salinité, chlorures, électrochimie, polarisation cyclique, courbes de Tafel, impédancemétrie.



## *Dédicaces*

*Grâce à dieu tout puissant, qui m'a donné le courage, la volonté, la force pour réaliser ce mémoire, que nul ne peut se faire sans son désir.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes chers parents, bien que les mots ne suffiront pas pour exprimer ma gratitude et ma reconnaissance, je tiens à les remercier pour leur bienveillance, leur affection et leur soutien de bonté, de générosité et de tendresse, en témoignage de mon grand amour pour eux « Que Dieu vous garde et vous protège ».*

*A mon adorable cher frère SALIM au nom de son amour et en témoignage de son encouragement.*

*A mes très chers amis : Souad, Chiraz, Najia, Ayoub, Amine et Anis ; ma seconde famille, merci d'être toujours à mes côtés, mon monde sans vous serait sans gout.*

*A toute ma famille.*

*Sous peine de ne pas mentionner une personne, ce travail est dédié à tous les gens qui m'ont encouragé et soutenu*

# *Remerciements*

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur **BELLANI Abdelkrim** chef de service Inspection Corrosion de **SONATRACH DP Rhourde-Nouss** de m'avoir proposé ce sujet et consenti tant d'effort et de temps pour diriger ce travail.

Ma haute gratitude, mes profonds respects, mes sincères remerciements et reconnaissance à mon encadreur Monsieur **DJEGHLAL Mohammed Elamine**, pour sa patience, sa compétence, sa grande rigueur scientifique et ses conseils judicieux qui m'ont été très précieux. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance .

J'exprime ma gratitude à Monsieur **ABADLI Kamel** Docteur à l'**ENP**, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie Le Docteur **KASSER Abdelmadjid** et Monsieur **OUALLAM Seddik** qui ont accepté de juger ce travail et d'y apporter leur caution.

J'adresse également mes vifs remerciements à tous les enseignants du département de Métallurgie-Génie des Matériaux qui, par leurs enseignements, leurs encouragements et leurs aides, ont contribué à ma formation.

Un grand merci à tous les membres du service Inspection Corrosion de **SONATRACH DP Rhourde-Nouss** pour l'accueil, les conseils et orientations qui ont été remarquables.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel du **Centre de Recherche en Technologie Industrielle (CRTI)** et plus particulièrement Monsieur **KABA Liamine** pour sa disponibilité et son aide.

Enfin, je souhaite exprimer mes remerciements à ceux qui, de près ou de loin, ont eu l'amabilité de m'épauler et chaque personne qui a ajouté sa pierre à l'édifice pour réaliser ce projet

Merci...

# Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale 17

**I Partie théorique 20**

**1 Les aciers inoxydables 21**

1.1 Historique . . . . . 22

1.2 Définition . . . . . 22

1.3 Structure des aciers inoxydables . . . . . 23

1.3.1 Diagramme Fer-Chrome . . . . . 23

1.3.2 Diagramme ternaire Fer-Chrome-Nickel . . . . . 25

1.4 Effets des éléments d'alliages . . . . . 26

1.4.1 Manganèse (Mn) . . . . . 26

1.4.2 Chrome (Cr) . . . . . 27

1.4.3 Nickel (Ni) . . . . . 27

1.4.4 Molybdène (Mo) . . . . . 27

1.4.5 Azote (N) . . . . . 28

1.4.6 Cuivre (Cu) . . . . . 28

1.4.7 Tungstène (W) . . . . . 28

1.4.8 Phosphore (P), Soufre (S) et Silicium (Si) . . . . . 29

1.5 Diagramme de Schaeffler . . . . . 29

1.6 Classification des aciers inoxydables . . . . . 30

1.7 Acier martensitique . . . . . 31

1.8 Acier austéno-ferritique (duplex) . . . . . 32

**2 Corrosion des aciers inoxydables 34**

2.1 Rappels sur la corrosion et la passivation . . . . . 35

2.2 Facteurs de corrosion . . . . . 36

2.3 Types de corrosion des aciers inoxydables . . . . . 37

2.3.1 Corrosion générale ou uniforme . . . . . 37

2.3.2 Corrosion intergranulaire . . . . . 38

|           |                                                                                      |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.3     | Corrosion caverneuse . . . . .                                                       | 39        |
| 2.3.4     | Corrosion par piqûres . . . . .                                                      | 40        |
| 2.3.4.1   | Identification des piqûres . . . . .                                                 | 41        |
| 2.3.4.2   | Mécanisme de la corrosion par piqûres . . . . .                                      | 41        |
| 2.3.4.3   | Sites d'amorçage . . . . .                                                           | 42        |
| 2.3.5     | Corrosion sous contrainte . . . . .                                                  | 42        |
| 2.3.6     | Corrosion par érosion-cavitation . . . . .                                           | 43        |
| 2.3.6.1   | Corrosion par érosion . . . . .                                                      | 43        |
| 2.3.6.2   | Corrosion par cavitation . . . . .                                                   | 44        |
| 2.4       | Passivité des aciers inoxydables . . . . .                                           | 45        |
| 2.4.1     | Le film passif . . . . .                                                             | 45        |
| 2.4.2     | Stabilité du film passif . . . . .                                                   | 46        |
| 2.4.3     | Propriétés des films passifs sur les aciers . . . . .                                | 46        |
| 2.5       | Courbe de polarisation des aciers inoxydables . . . . .                              | 46        |
| 2.6       | Action des chlorures sur la passivité . . . . .                                      | 48        |
| 2.7       | Lutte contre la corrosion par l'utilisation des d'inhibiteurs de corrosion . . . . . | 50        |
| 2.7.1     | Définition . . . . .                                                                 | 51        |
| 2.7.2     | Les inhibiteurs utilisés dans la protection des pipelines . . . . .                  | 51        |
| 2.7.3     | Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides . . . . .                       | 51        |
| <b>3</b>  | <b>Rapport sur la division de production de Rhourde-Nouss (SONA-TRACH)</b>           | <b>53</b> |
| 3.1       | Introduction . . . . .                                                               | 54        |
| 3.2       | Présentation du champ de Rhourde-Nouss . . . . .                                     | 54        |
| 3.3       | Composition du gaz brut . . . . .                                                    | 56        |
| 3.4       | Paramètres opératoires du puits d'étude . . . . .                                    | 57        |
| 3.5       | Description du tubing et du réseau de collecte . . . . .                             | 58        |
| 3.5.1     | Tubing . . . . .                                                                     | 58        |
| 3.5.2     | Réseau de collecte . . . . .                                                         | 58        |
| 3.6       | Spécifications des aciers utilisés . . . . .                                         | 59        |
| 3.6.1     | L'acier inoxydable à 13 % Cr . . . . .                                               | 59        |
| 3.6.2     | L'acier inoxydable duplex à 22 % de chrome . . . . .                                 | 62        |
| <b>II</b> | <b>Partie expérimentale</b>                                                          | <b>64</b> |
| <b>4</b>  | <b>Méthodes expérimentales</b>                                                       | <b>65</b> |
| 4.1       | Introduction . . . . .                                                               | 66        |
| 4.2       | Etude métallographique . . . . .                                                     | 66        |
| 4.2.1     | Présentation des matériaux utilisés . . . . .                                        | 66        |
| 4.2.2     | Prélèvement des échantillons . . . . .                                               | 67        |
| 4.2.3     | Détermination de la composition chimique . . . . .                                   | 67        |
| 4.2.4     | Analyse métallographique . . . . .                                                   | 69        |
| 4.2.4.1   | Enrobage . . . . .                                                                   | 69        |
| 4.2.4.2   | Polissage . . . . .                                                                  | 70        |
| 4.2.4.3   | L'attaque métallographique . . . . .                                                 | 71        |
| 4.2.4.4   | L'observation microstructurale par microscope optique . . . . .                      | 72        |
| 4.3       | Etude électrochimique . . . . .                                                      | 73        |

|          |                                                                                                                                                             |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.1    | Préparation des échantillons . . . . .                                                                                                                      | 73        |
| 4.3.2    | Dispositifs expérimentaux . . . . .                                                                                                                         | 74        |
| 4.3.2.1  | Potentiostat . . . . .                                                                                                                                      | 75        |
| 4.3.2.2  | La cellule électrochimique . . . . .                                                                                                                        | 75        |
| 4.3.2.3  | L'électrode de travail . . . . .                                                                                                                            | 75        |
| 4.3.2.4  | L'électrode de référence . . . . .                                                                                                                          | 76        |
| 4.3.2.5  | L'électrode auxiliaire (ou contre électrode) . . . . .                                                                                                      | 76        |
| 4.3.2.6  | L'électrolyte . . . . .                                                                                                                                     | 76        |
| 4.3.3    | Méthodes de mesure électrochimique . . . . .                                                                                                                | 77        |
| 4.3.3.1  | Mesure du potentiel à l'abandon (suivie du potentiel<br>en circuit ouvert) . . . . .                                                                        | 78        |
| 4.3.3.2  | Méthode de voltampérométrie cyclique . . . . .                                                                                                              | 78        |
| 4.3.3.3  | Méthode de Voltampérométrie linéaire (polarisation<br>potentiodynamique) . . . . .                                                                          | 79        |
| 4.3.3.4  | Méthode d'impédancemétrie . . . . .                                                                                                                         | 79        |
| 4.3.4    | Paramètre des essais électrochimiques . . . . .                                                                                                             | 79        |
| 4.3.5    | Examen du film passif . . . . .                                                                                                                             | 80        |
| 4.3.5.1  | Evaluation microscopique des piqûres . . . . .                                                                                                              | 80        |
| 4.3.5.2  | Analyse des produits de corrosion . . . . .                                                                                                                 | 80        |
| <b>5</b> | <b>Résultats et interprétations</b>                                                                                                                         | <b>83</b> |
| 5.1      | Résultats d'étude métallographique . . . . .                                                                                                                | 84        |
| 5.1.1    | Composition chimique . . . . .                                                                                                                              | 84        |
| 5.1.2    | L'observation microstructurale : . . . . .                                                                                                                  | 84        |
| 5.2      | Résultats de l'étude électrochimique . . . . .                                                                                                              | 85        |
| 5.2.1    | Etude électrochimique sans inhibiteur de corrosion . . . . .                                                                                                | 85        |
| 5.2.1.1  | Résultats de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique : . . . . .                                                                                             | 85        |
| 5.2.1.2  | Résultats sur l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal<br>d'apport) : . . . . .                                                                               | 86        |
| 5.2.1.3  | Résultats sur l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal<br>de base) : . . . . .                                                                                | 88        |
| 5.2.2    | Etude électrochimique avec inhibiteur de corrosion . . . . .                                                                                                | 89        |
| 5.2.2.1  | Résultats sur l'acier inoxydable 13%Cr martensitique : . . . . .                                                                                            | 89        |
| 5.2.2.2  | Résultats sur l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal<br>d'apport) : . . . . .                                                                               | 91        |
| 5.2.2.3  | Résultats sur l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal<br>de base) : . . . . .                                                                                | 92        |
| 5.2.3    | Interprétation des résultats de l'électrochimie . . . . .                                                                                                   | 93        |
| 5.3      | Résultats de l'examen du film passif . . . . .                                                                                                              | 97        |
| 5.3.1    | Evaluation microscopique des piqûres de l'acier inoxydable<br>22%Cr duplex après l'étude électrochimique sans inhibiteur de<br>corrosion à 25°C : . . . . . | 97        |
| 5.3.2    | Evaluation microscopique des piqûres des échantillons après<br>l'étude électrochimique avec inhibiteur de corrosion à 25°C : . . . . .                      | 98        |
| 5.3.3    | Résultats du MEB : . . . . .                                                                                                                                | 99        |
| 5.3.3.1  | A 25°C : . . . . .                                                                                                                                          | 99        |
| 5.3.3.2  | A 50°C : . . . . .                                                                                                                                          | 112       |

**Conclusion générale et recommandation** **130**

**Bibliographie** **133**

# Liste des tableaux

|      |                                                                                                                                                              |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1  | Compositions molaires des gaz prélevés au niveau de Rhourd-Nouss. . .                                                                                        | 56  |
| 3.2  | Paramètres opératoires du puits d'étude . . . . .                                                                                                            | 57  |
| 3.3  | Paramètres opératoires du puits d'étude. . . . .                                                                                                             | 57  |
| 3.4  | La composition chimique [1] . . . . .                                                                                                                        | 60  |
| 3.5  | Propriétés mécaniques [1] . . . . .                                                                                                                          | 61  |
| 3.6  | La composition chimique [1] . . . . .                                                                                                                        | 62  |
| 3.7  | Les propriétés mécaniques [1] . . . . .                                                                                                                      | 63  |
| 4.1  | Tableau des résultats de l'analyse physico-chimique des eaux de l'effluent Quartzite de la direction Hamra de la direction régionale Rhourde-Nouss . . . . . | 77  |
| 4.2  | Les paramètres des essais d'électrochimies . . . . .                                                                                                         | 80  |
| 5.1  | Tableau résumant les valeurs obtenues pendant les essais électrochimiques sans et avec inhibiteur de corrosion à 25°C. . . . .                               | 94  |
| 5.2  | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C. . . . .                                                                        | 100 |
| 5.3  | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C . . . . .                                                                       | 101 |
| 5.4  | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C . . . . .                                                                       | 102 |
| 5.5  | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C . . . . .                                                                       | 102 |
| 5.6  | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C . . . . .                                                                       | 103 |
| 5.7  | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 25 °C . . . . .                                                                    | 104 |
| 5.8  | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 25 °C . . . . .                                                                    | 105 |
| 5.9  | Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                                                                    | 107 |
| 5.10 | Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                                                                    | 108 |
| 5.11 | Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                                                                    | 108 |
| 5.12 | Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                                                                    | 109 |

|      |                                                                                           |     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.13 | Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 5 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . . | 110 |
| 5.14 | Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 6 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . . | 110 |
| 5.15 | Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 7 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . . | 111 |
| 5.16 | Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 8 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . . | 112 |
| 5.17 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .    | 114 |
| 5.18 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .    | 115 |
| 5.19 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .    | 115 |
| 5.20 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .    | 116 |
| 5.21 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .    | 117 |
| 5.22 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .    | 117 |
| 5.23 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 7 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .    | 118 |
| 5.24 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C. . . . .  | 120 |
| 5.25 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C. . . . .  | 121 |
| 5.26 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C. . . . .  | 121 |
| 5.27 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C. . . . .  | 122 |
| 5.28 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C. . . . .  | 124 |
| 5.29 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C. . . . .  | 125 |
| 5.30 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C. . . . .  | 126 |
| 5.31 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C. . . . .  | 127 |
| 5.32 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C. . . . .  | 127 |
| 5.33 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C. . . . .  | 128 |
| 5.34 | Résultats quantitatifs de l'EDS spot 7 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C. . . . .  | 129 |



# Table des figures

|     |                                                                                                                                                            |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Variétés allotropiques du fer pur. . . . .                                                                                                                 | 23 |
| 1.2 | Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn. . . . .                                                                     | 24 |
| 1.3 | Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C, d'après Williams. . . . .                                  | 25 |
| 1.4 | Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni. . . . .                                                                                                   | 26 |
| 1.5 | (a) Effet des éléments d'alliages sur la courbe de polarisation anodique ;<br>(b) Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités. | 28 |
| 1.6 | Diagramme de Schaeffler. . . . .                                                                                                                           | 30 |
| 2.1 | corrosion générale . . . . .                                                                                                                               | 38 |
| 2.2 | Corrosion intergranulaire . . . . .                                                                                                                        | 39 |
| 2.3 | Mécanisme de la corrosion cavernueuse . . . . .                                                                                                            | 40 |
| 2.4 | Morphologie de piqûre : (a) piqûre profonde, (b) piqûre occluse, (c) piqûre hémisphérique . . . . .                                                        | 41 |
| 2.5 | La structure métallurgique des aciers inoxydables influence leur comportement dans ce type de configuration . . . . .                                      | 43 |
| 2.6 | Principe de la corrosion-érosion (généralités, exemple pour un alliage passivé). . . . .                                                                   | 44 |
| 2.7 | Principe de la corrosion-cavitation (généralités, exemple pour un alliage passivé). . . . .                                                                | 45 |
| 2.8 | Courbe de polarisation d'un acier inoxydable . . . . .                                                                                                     | 48 |
| 2.9 | Courbe de polarisation d'un acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique pour des concentrations croissantes en chlorures. . . . .                | 50 |
| 3.1 | Puits RN 124. . . . .                                                                                                                                      | 59 |
| 4.1 | Méthode de prélèvement des échantillons . . . . .                                                                                                          | 67 |
| 4.2 | Lignes spectrales . . . . .                                                                                                                                | 68 |
| 4.3 | Monochromator . . . . .                                                                                                                                    | 69 |
| 4.4 | Schéma de principe du microscope optique . . . . .                                                                                                         | 73 |
| 4.5 | Mise en forme de l'électrode de travail . . . . .                                                                                                          | 74 |
| 4.6 | Dispositif expérimental (la cellule et le Voltalab). . . . .                                                                                               | 75 |
| 4.7 | Microscope électronique à balayage de type ZEISS GeminiSEM 300. . . . .                                                                                    | 82 |
| 5.1 | Microstructure de l'acier inoxydable austéno-ferritique à 22% Cr. 50X. . . . .                                                                             | 84 |
| 5.2 | Microstructure de l'acier inoxydable martensitique à 13% Cr. 50X. . . . .                                                                                  | 85 |

|      |                                                                                                                                           |     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3  | Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique à 25°C. . .                                                                     | 85  |
| 5.4  | Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique à 25°C. . . . .                                                        | 86  |
| 5.5  | Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) à 25°C . . . . .                                      | 86  |
| 5.6  | Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) à 25°C. . . . .                                                       | 87  |
| 5.7  | Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) à 25°C . . . . .                                             | 87  |
| 5.8  | Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) à 25°C . . . . .                                       | 88  |
| 5.9  | Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) à 25°C. . . . .                                                        | 88  |
| 5.10 | Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) à 25 °C. . . . .                                              | 89  |
| 5.11 | Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique avec inhibiteur à 25°C. . . . .                                 | 89  |
| 5.12 | Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 13%Cr supermartensitique avec inhibiteur à 25°C. . . . .                                            | 90  |
| 5.13 | Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique avec inhibiteur à 25°C. . . . .                                        | 90  |
| 5.14 | Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) avec inhibiteur à 25°C. . . . .                       | 91  |
| 5.15 | Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) avec inhibiteur à 25°C. . . . .                                       | 91  |
| 5.16 | Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) avec inhibiteur à 25°C. . . . .                        | 92  |
| 5.17 | Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) avec inhibiteur à 25°C. . . . .                                        | 92  |
| 5.18 | Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) avec inhibiteur à 25°C. . . . .                               | 93  |
| 5.19 | Observation au microscope optique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) après l'étude électrochimique à 25°C.50X. . . . .   | 97  |
| 5.20 | Observation au microscope optique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) après l'étude électrochimique à 25°C.50X. . . . .    | 97  |
| 5.21 | Observation au microscope optique de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique après l'étude électrochimique avec inhibiteur à 25°C.50X. . . | 98  |
| 5.22 | Observation au microscope optique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) après l'étude électrochimique à 25°C.50X. . . . .    | 98  |
| 5.23 | Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 500X. . .                                                                       | 99  |
| 5.24 | Observation à 25°C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB.1.00 k X. .                                                                       | 99  |
| 5.25 | Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 200X. . .                                                                       | 100 |
| 5.26 | EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C. . . . .                                                                                 | 100 |
| 5.27 | EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C. . . . .                                                                                 | 101 |
| 5.28 | EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C. . . . .                                                                                 | 101 |

|      |                                                                                     |     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.29 | EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C. . . . .                           | 102 |
| 5.30 | EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C. . . . .                           | 103 |
| 5.31 | Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma au MEB. 200X. . . . .          | 103 |
| 5.32 | Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 22 % Cr Ma au MEB. 9.00<br>k X. . . . . | 104 |
| 5.33 | EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 25 °C. . . . .                        | 104 |
| 5.34 | EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 25 °C . . . . .                       | 105 |
| 5.35 | Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb au MEB. 500X. . . . .          | 106 |
| 5.36 | Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 22 % Cr Ma au MEB. 1.00<br>k X. . . . . | 106 |
| 5.37 | EDS Spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                       | 107 |
| 5.38 | EDS Spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                       | 107 |
| 5.39 | EDS Spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                       | 108 |
| 5.40 | EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                       | 109 |
| 5.41 | EDS Spot 5 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                       | 109 |
| 5.42 | EDS Spot 6 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                       | 110 |
| 5.43 | EDS Spot 7 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                       | 111 |
| 5.44 | EDS Spot 8 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c . . . . .                       | 111 |
| 5.45 | Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 50X. . . . .              | 112 |
| 5.46 | Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 200X. . . . .             | 113 |
| 5.47 | Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 1.00 k X. . . . .         | 113 |
| 5.48 | EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .                          | 114 |
| 5.49 | EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C . . . . .                          | 114 |
| 5.50 | EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C . . . . .                         | 115 |
| 5.51 | EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C . . . . .                         | 116 |
| 5.52 | EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C . . . . .                         | 116 |
| 5.53 | EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C . . . . .                         | 117 |
| 5.54 | EDS spot 7 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C . . . . .                         | 118 |
| 5.55 | Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma au MEB. 500X. . . . .          | 119 |
| 5.56 | Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma au MEB. 1.00<br>k X. . . . .   | 119 |
| 5.57 | EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C. . . . .                        | 120 |
| 5.58 | EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C. . . . .                        | 120 |
| 5.59 | EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C. . . . .                        | 121 |
| 5.60 | EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C. . . . .                        | 122 |
| 5.61 | observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb au MEB. 200 X. . . . .         | 123 |
| 5.62 | observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb au MEB. 500 X. . . . .         | 123 |
| 5.63 | Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb au MEB. 1.00<br>k X. . . . .   | 124 |
| 5.64 | EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C. . . . .                        | 124 |
| 5.65 | EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C . . . . .                       | 125 |
| 5.66 | EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C . . . . .                       | 125 |
| 5.67 | EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C . . . . .                       | 126 |
| 5.68 | EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C . . . . .                       | 126 |

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.69 EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C . . . . . | 128 |
| 5.70 EDS spot 7 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C . . . . . | 128 |

# Liste des abréviations

**pH** : potentiel hydrogène

**TRC** : transformation en refroidissement continu

$\alpha$  : ferrite

$\gamma$  : austénite

$\delta$  : phase intermétallique sigma

$\alpha'$  : phase ferritique à teneur plus élevée en chrome

**$Cr_{eq}$**  : Chrome équivalent

**$Ni_{eq}$**  : Nickel équivalent

$\alpha$  : alpha

$\gamma$  : gamma

**$i_{max}$**  : Densité de courant maximale.

**ZAT** : zone affectée thermiquement.

**PREN** : piting resistance equivalent Number

**atm** : pression atmosphérique

**$E_{corr}$**  : Potentiel de corrosion

**$i_{corr}$**  : Densité de courant de corrosion

**$E_{cr}$**  : Potentiel critique

**$i_{cr}$**  : Densité de courant critique

**$i_p$**  : Densité de courant de passivation

**$E_t$**  : Potentiel de transpassivité

**$E_{pic}$**  : Potentiel du pic.

**NACE** : National Association of Corrosion Engineers

**RNS** : Rhourde-Nouss

**GPL** : gaz de pétrole liquéfié

**CPF** : Central Processing Facility  
**Cond** : condensat  
**Ppm** : partie par million  
**API** : American Petroleum Institute  
**CT** : tube de cuvelage et de production  
**e** : allongement  
**A** : section de l'éprouvette en  $mm^2$   
**U** : résistance minimale à la traction spécifiée en MPa  
**ASTM** : American Society for testing material  
**ENGTP** : Entreprise Nationale des Grands Travaux Pétroliers  
**CRTI** : centre de recherche en technologies industrielles  
**ALFEL** : Algérienne des fonderies d'EL-Harrach  
**USTHB** : Université des sciences et de la technologie Houari-Boumédiène  
**ET** : électrode de travail  
**ER** : électrode de référence  
**CE** : contre électrode  
**ECS** : l'électrode au calomel saturée  
 **$E_{rp}$**  : potentiel de repassivation  
**Re** : réel  
**Im** : imaginaire  
**I** : courant  
**Meb** : microscopie électronique à balayage  
 **$R_p$**  : Résistance de polarisation  
 **$V_{corr}$**  : vitesse de corrosion  
**EDS** : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

# Introduction générale

La région de Rhourde-Nouss exploite au total environ 60 puits de gaz à condensat et 33 puits injecteurs depuis janvier 1988. Le complexe de traitement et de recyclage de gaz naturel se compose de 4 unités de traitement de gaz brut dont la capacité totale est de 41 millions de mètres cubes par jour et d'une station de compression pour les réinjections de gaz. Après quelques temps de service du complexe, un problème important de corrosion se faisait sentir de plus en plus sur les différentes installations et particulièrement au niveau des puits.

C'est pourquoi, la corrosion demeure actuellement le problème majeur contraignant de l'exploitation du champ de Rhourde-Nouss. Le plus souvent, elle réduit la durée de vie des équipements par son effet dévastateur et cela entraîne une augmentation sans cesse de frais d'entretien des puits et des collectes.

La tendance à la déplétion naturelle du gisement entrainera une remontée des eaux du gisement (eaux libres) fortement minéralisées qui renferment des taux de chlorures de plus en plus importants.

La présence dans l'eau de sels dissous constitués de chlorures comme, peut conduire pour les aciers inoxydables à des phénomènes de corrosion localisée sous forme de piqûres, crevasses, fissurations sous contraintes, par attaque de leur film passif.

Pour le domaine du forage et de la production pétrolière, tous les équipements en aciers inoxydables peuvent être concernés par ce type de corrosion lorsqu'ils sont en contact avec de l'eau chargée en chlorures et contenant de l'oxygène dissous(eaux

utilisées pour les épreuves hydrauliques).

Pour les unités de traitement de gaz acides, les zones réactionnelles et les lignes de transfert, pour lesquelles l'acier inoxydable a été choisi de résister à la corrosion par les solvants à base d'amine, peuvent être affectées par des attaques par les chlorures associés à l'eau et aux pH acides.

Dans le domaine du raffinage, toutes les canalisations et réacteurs en acier inoxydable susceptibles de véhiculer de l'eau chargée ou contaminée en chlorures, peuvent être concernées : unités de dessalement, condenseurs refroidis à l'eau, condenseurs (côté procédé) de tête de distillation de brut. Egalement, lors des épreuves hydrauliques des réacteurs et pipelines construits en aciers inoxydables, une attention particulière doit être apportée à la composition de l'eau d'épreuve afin d'éviter toute attaque par les chlorures lors du test ou lors de la montée en température de l'équipement pendant le démarrage.

Ce phénomène de corrosion peut également se rencontrer à l'extérieur des équipements et pipelines en acier inoxydable calorifugés : la pénétration d'eau chargée en chlorure à l'interface acier inoxydable-calorifuge peut conduire à des percements.

Le but de cette étude est de déterminer le comportement des aciers inoxydables dans un milieu chloruré. Cela dans le but d'optimiser l'utilisation et d'aboutir à un choix judicieux de la classe des aciers inoxydables, répondant aux aspirations des exploitants confrontés à la corrosion des chlorures due à l'existence d'eau salée dans des puits de production des hydrocarbures.



Ce mémoire sera présenté sous forme de cinq chapitres :

**Chapitre I :** résume l'étude bibliographique des aciers inoxydables.

**Chapitre II :** est un rappel sur la corrosion des aciers inoxydables.

**Chapitre III :** ce chapitre est un résumé du rapport effectué à SONATRACH-Rhourde-Nouss au Sud Algérien.

**Chapitre IV :** chapitre, où sont présentées les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

**Chapitre V :** chapitre consacré aux résultats obtenus et à la discussion ainsi qu'aux interprétations.

Enfin on termine par une conclusion regroupant l'essentiel de nos déductions ainsi que les recommandations qui s'imposent.

Première partie

Partie théorique

# Chapitre 1

## Les aciers inoxydables

## 1.1 Historique

Il est connu que le fer et les aciers ont, en général, une mauvaise résistance à la corrosion, cela explique que, de tous temps, de nombreuses tentatives aient été faites pour protéger le fer de façon efficace et durable [2].

J. Stodart et M. Faraday en Angleterre ont publié en 1820, un rapport relatif à la résistance à la corrosion des différents alliages Fe-Cr. Cependant, la quantité maximale de Cr était inférieure à celle requise pour obtenir le phénomène de passivité et ils manquèrent de peu la découverte des aciers inoxydables [2].

Ce n'est qu'en 1821 qu'un métallurgiste français, Pierre Berthier, constata que le fer allié au chrome devenait plus résistant aux acides et que cette résistance augmentait avec la concentration en chrome [2].

Cependant, la véritable naissance des aciers inoxydables date du début du 20ème siècle, grâce à la mise au point par l'allemand Hans Goldsmith de ferrochrome à bas carbone élaboré par aluminothermie. Plusieurs métallurgistes y ont participé simultanément en France, en Allemagne et en Angleterre [2].

## 1.2 Définition

Les aciers inoxydables sont des aciers ayant une concentration en chrome comprise entre 12 % et 30 % , et en nickel de 0 % à 35 %. Ils se caractérisent par leur résistance à la corrosion et en particulier à l'oxydation grâce à la formation d'un film superficiel d'oxyde de chrome très mince et très stable. D'autres éléments sont ajoutés soit pour la résistance à la corrosion, soit pour les caractéristiques mécaniques, soit pour d'autres raisons.

## 1.3 Structure des aciers inoxydables

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

Pour comprendre les effets des éléments d'alliage, il est utile de rappeler les transformations allotropiques du fer pur, schématisées sur la figure 1.1

$T < 910^{\circ}\text{C}$  : Fer  $\alpha$  (ferrite) structure cubique centrée

$910^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$  : Fer  $\gamma$  (austénite) structure cubique à faces centrées

$T > 1400^{\circ}\text{C}$  : Fer  $\delta$  (ferrite) structure cubique centrée

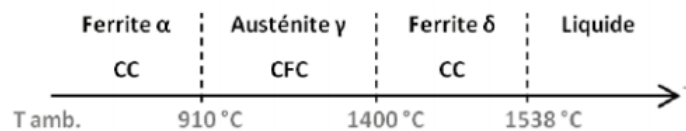


FIGURE 1.1: Variétés allotropiques du fer pur.

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

### 1.3.1 Diagramme Fer-Chrome

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (Figure 1.2) montre que l'existence de la phase  $\gamma$  est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle  $\gamma$  » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine  $\alpha$ .

Pour :  $\text{Cr} < 10.5 \%$  : l'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  et inversement au refroidissement.

Pour :  $\text{Cr} > 11.5 \%$  : Seul le domaine  $\alpha$  existe. L'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (Phase  $\alpha$ ).

Pour :  $10.5 \% < \text{Cr} < 11.5 \%$  : Les deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée  $\alpha + \gamma$ .

Il est à noter que les alliages fer-chrome peuvent former une phase intermétallique dite phase  $\sigma$  qui se développe en dessous de  $820 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 1.2). Les alliages à très haute teneur en chrome ( $\text{Cr} > 30 \%$ ) sont particulièrement sensibles à ce phénomène.

Cependant, son domaine d'existence peut également être rencontré dans des nuances à  $17 \%$  de chrome, ayant subi un long maintien en température dans l'intervalle  $550$  à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette situation est rare et elle ne peut se présenter que, soit lors du refroidissement de pièces moulées présentant une très grande inertie thermique, soit lors du soudage multi-passes à l'arc d'assemblages de forte section.

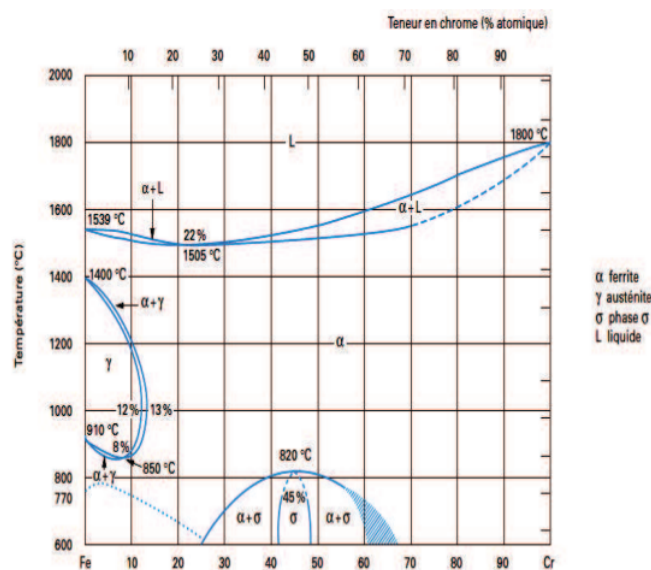


FIGURE 1.2: Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn.

Une dernière transformation peut se produire entre 400°C et 550 °C (Figure 1.3).

Il s'agit d'une démixtion de la phase  $\sigma$  en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de phase  $\alpha'$ . Elle se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice  $\alpha$ . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage.

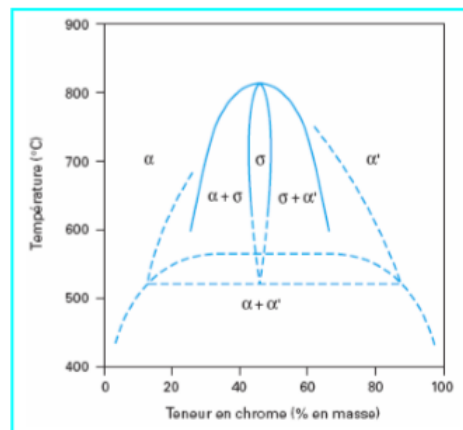


FIGURE 1.3: Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C, d'après Williams.

### 1.3.2 Diagramme ternaire Fer-Chrome-Nickel

L'addition du nickel conduit à augmenter la boucle  $\gamma$  des alliages fer-chrome. La phase  $\gamma$  du système Fe-Cr est présente avec une large extension en composition et en température et participe à des équilibres bi et triphasés.[3]

La figure 1.4. Qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni, montre clairement le déplacement de la boucle  $\gamma$  vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel.[3]

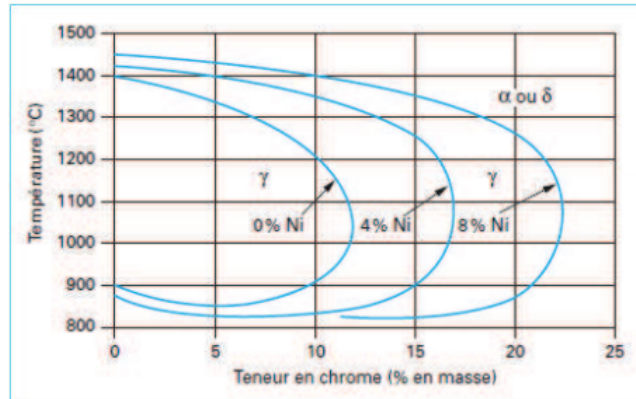


FIGURE 1.4: Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni .

## 1.4 Effets des éléments d'alliages

Partant du constat que certains éléments d'alliages ont un effet  $\alpha$ -gène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique centrée comme le chrome et que d'autres ont un effet  $\gamma$ -gène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique à faces centrées comme le nickel, on a regroupé ces éléments en deux familles [4] :

- La première est celle des éléments dits « $\alpha$ -gène » ; ce sont : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale.
- La seconde est celle des éléments dits « $\gamma$ -gène» ; ce sont : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse. Suivant la teneur de ce dernier élément dans l'alliage, son comportement est plus complexe et peut mettre en défaut cette classification.

### 1.4.1 Manganèse (Mn)

Pour les nuances austénitiques, le manganèse est classé comme élément  $\gamma$ -gène, mais pour les aciers duplex, des résultats mixtes ont été obtenus. On peut expliquer cela par le fait que le manganèse a un effet moindre sur l'équilibre des phases dans les aciers inoxydables duplex, particulièrement à des teneurs que l'on rencontre souvent, il est aussi exclu des formules donnant le et le . Néanmoins, il s'avère que le manganèse peut accroître l'intervalle de température et la vitesse de formation de la phase sigma.



### 1.4.2 Chrome (Cr)

L'avantage principal de l'ajout du chrome aux aciers est l'amélioration de la résistance à la corrosion. La résistance est d'autant plus grande que la teneur en chrome est élevée. Les aciers inoxydables contiennent au minimum 10.5 % de chrome. La résistance à la corrosion est due à la formation d'un film passif riche en chrome à la surface de l'acier. D'un point de vue électrochimique, ceci se traduit par l'extension du domaine passif (Figure 1.5.a) et la réduction de la vitesse de corrosion. Cependant, l'ajout du chrome aux aciers inoxydables est limité à cause du risque de précipitation des carbures de chrome et des phases intermétalliques (Figure I.5.b). Ces phases provoquent souvent la réduction de la ductilité, la ténacité et la résistance à la corrosion. Aussi, le chrome est un élément  $\alpha$ -gène qui stabilise la ferrite.

### 1.4.3 Nickel (Ni)

Le nickel est un élément  $\gamma$ -gène, il stabilise donc l'austénite et ce afin d'obtenir un équilibre d'environ 40 à 60 % de ferrite. C'est pour cette raison que les additions aux aciers inoxydables duplex dépendent principalement de la teneur en chrome. Si le taux du nickel est excessif, la fraction volumique de l'austénite peut atteindre des valeurs parfois supérieures à 0.5, provoquant l'enrichissement de la ferrite en chrome et en molybdène, favorisant ainsi la transformation de la ferrite en phases intermétalliques dans l'intervalle de température de 650 à 950°C de manière importante. De plus, les teneurs élevées en nickel accélèrent la formation de la ferrite  $\alpha'$ . Enfin, le nickel influe sur la résistance à la corrosion comme illustrée sur la Figure I.5.a.

### 1.4.4 Molybdène (Mo)

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses dans les solutions chlorurées et sulfatées. Comme le chrome, le molybdène élargit le domaine passif et réduit la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) dans la zone active. Cependant, une limite supérieure de 4 % Mo a été citée, cette limite provient du grand risque de formation de la phase sigma aux hautes températures.

### 1.4.5 Azote (N)

Les effets d'un ajout d'azote aux aciers inoxydables sont multiples : stabilisation de l'austénite et amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres en déplaçant  $E_p$  dans la direction des éléments nobles (Figure 1.5.a) et un élargissement de la zone passive. Les additions d'azote aux nuances austéno-ferritiques retardent la perte de résilience au cours d'un recuit isotherme, en particulier dans le domaine des températures critiques. Aussi, de par son effet -gène important, l'azote permet d'éviter la dissolution de l'austénite et encourager sa formation dans la ZAT.

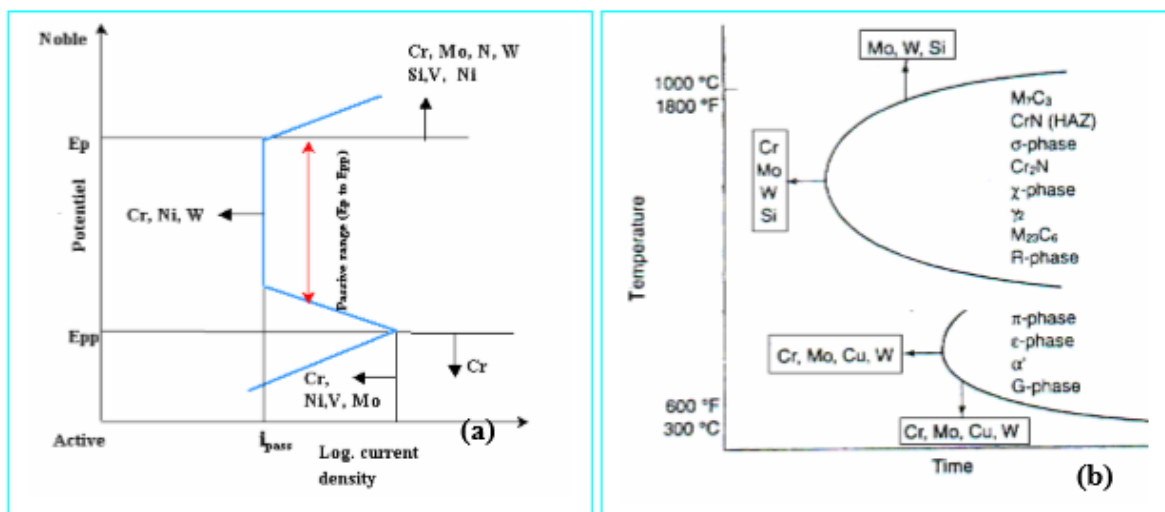


FIGURE 1.5: (a) Effet des éléments d'alliages sur la courbe de polarisation anodique ;  
 (b) Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités.

### 1.4.6 Cuivre (Cu)

Le cuivre est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour augmenter la résistance à la corrosion dans les environnements non oxydants tels que l'acide sulfurique. Généralement, l'ajout du cuivre aux aciers inoxydables duplex est limité à environ 2 %, car des teneurs élevées engendrent la réduction de la ductilité aux hautes températures et provoquent le durcissement structural.

### 1.4.7 Tungstène (W)

Le tungstène est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres (Figure 1.5.a). Le Tungstène favorise la formation des

phases intermétalliques dans l'intervalle de température entre 700 et 1000°C (Figure 1.5.b), et encourage la formation de l'austénite secondaire dans les structures soudées. Concernant la formation de la phase sigma, le Tungstène est thermodynamiquement équivalent mais cinétiquement non équivalent au Molybdène. Des additions en Tungstène entre 1 % et 3 % permettant de limiter la formation de la phase sigma.

#### 1.4.8 Phosphore (P), Soufre (S) et Silicium (Si)

Le phosphore et le soufre sont ajoutés pour améliorer l'usinabilité. Mais ils réduisent la résistance à la corrosion et augmentent le risque de fissuration durant le soudage. Le silicium quant à lui est envoyé comme agent désoxydant durant l'élaboration de l'acier. Dans les aciers inoxydables duplex, le silicium est ajouté pour améliorer davantage la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion sous tension. Cependant, du fait qu'il encourage la formation de la phase sigma (Figure 1.5.b), on limite son taux à 1 %.

### 1.5 Diagramme de Schaeffler

L'idée de distinguer entre éléments  $\alpha$ -gènes ou  $\gamma$ -gènes a conduit Schaeffler en 1949, à proposer un diagramme pour prédire la structure de l'acier en fonction du pourcentage en chrome (Cr) et nickel (Ni) équivalent (figure 1.6) [3].

Ces équivalents sont déterminés par des formules (équations 1.1 et 1.2) en fonction des différents éléments d'alliage. Chaque élément est affecté d'un coefficient qui représente son pouvoir  $\alpha$ -gène ou  $\gamma$ -gène. Les coefficients d'équivalence sont définis par rapport au chrome et au nickel auxquels sont attribués arbitrairement le coefficient 1 [3].

$$Cr_{eq}(\%massique) = \%Cr + \%Mo + 1.5\%Si + 0.5\%Nb \quad (1.1)$$

$$Ni_{eq}(\%massique) = \%Ni + 30\%C + 0.5\%Mn \quad (1.2)$$

Ces équivalents permettent de déterminer à la température ambiante la structure d'un acier inoxydable à l'aide de diagramme de Schaeffler, qui détermine les domaines de l'austénite, de la ferrite ou de la martensite [3].

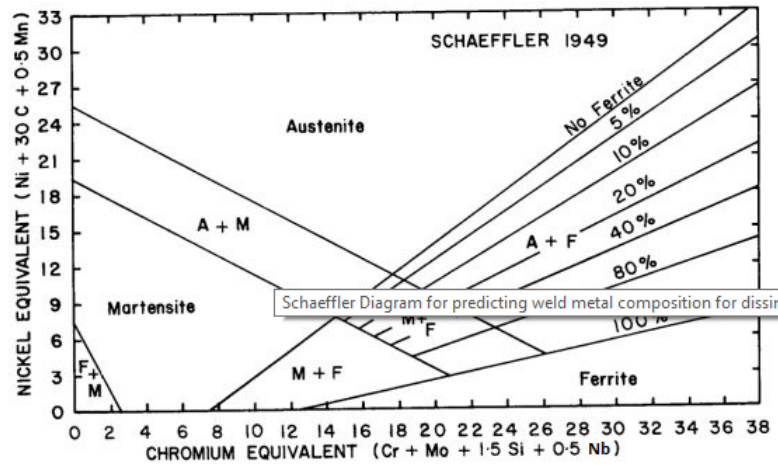


FIGURE 1.6: Diagramme de Schaeffler.

[3]

Dans ce diagramme, en ordonnée, on porte l'équivalent chrome représentatif des éléments  $\alpha$ -gène, et en abscisse l'équivalent nickel, représentatif des éléments  $\gamma$ -gène. La position du point représentatif ainsi défini permet de prévoir la structure du métal déposé et sa teneur [3].

L'inconvénient majeur de ce diagramme est de ne pas tenir compte de tous les éléments d'addition, en particulier l'azote. D'autres diagrammes permettent de prédire de façon plus précise et pour une plus large gamme de nuances la teneur finale en ferrite [3].

## 1.6 Classification des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables constituent une grande famille d'alliages métalliques. Suivant leur teneur en chrome et les traitements thermiques qu'ils ont subis, ils présentent une large gamme de propriétés.

Il existe quatre classes d'aciers inoxydables (de structures cristallographiques différentes), dont l'emploi dépend des propriétés recherchées, ils sont obtenus à partir des différentes zones de ces diagrammes :

- Les aciers ferritiques sont obtenus par refroidissement.
- Les aciers austénitiques sont obtenus par trempe à partir d'une composition située dans la boucle  $\gamma$ , la phase austénitique résultante étant thermodynamiquement métastable
- Les aciers martensitiques sont obtenus de la même manière que les aciers austénitiques, à la différence que dans ce cas l'austénite obtenue est très instable à cause de la présence du carbone et se transforme en martensite.
- Les aciers austéno-ferritiques sont obtenus à partir d'une composition située sur la limite de la boucle  $\gamma$ .

## 1.7 Acier martensitique

Ce sont essentiellement des aciers au chrome et au carbone qui possèdent une structure martensitique quadratique centrée [5]. Ils ont un comportement comparable aux aciers par traitements thermiques classiques. Ils sont ferromagnétiques durcissables par traitement thermiques et sont généralement résistants à la corrosion dans un environnement peu agressif. Leur trempabilité est excellente [5].

Leur teneur en chrome varie de 10.5 à 18.5 % avec des additions éventuelles de nickel allant jusqu'à 7 à 8 %. Le carbone quant à lui peut dépasser les 1.2 %, les additions de Mo, Al, Cu, Ti sont de l'ordre de 1 %. Les teneurs de chrome et de carbone se compensent mutuellement afin d'assurer à l'acier une structure martensitique, le chrome étant un élément  $\alpha$ -gène alors que le carbone est un élément  $\gamma$ -gène. Les excès de carbone étant présents pour améliorer la résistance à l'usure [5].

Des éléments d'addition tels que le Nb, Si, W et V peuvent être ajoutés pour modifier la réaction de trempe. S et Se sont ajoutés pour améliorer l'usinabilité [5].

La structure martensitique obtenue par trempe à partir du domaine austénitique confère à ces aciers de très bonnes propriétés mécaniques. Mais la résistance à la corrosion est en général tout juste suffisante pour l'emploi dans des conditions relativement peu agressives. Des trempes thermiques de revenu permettent d'ajuster les propriétés en modifiant la structure. Les propriétés mécaniques sont améliorées par l'élévation de la teneur en carbone de 0.1 à 0.5 %. Cela au détriment de la résistance à la corrosion, car l'augmentation de la teneur en carbone favorise la précipitation de carbures de chrome, avec des risques accrus de corrosion intergranulaire même dans des milieux assez peu agressifs [5] .

Les propriétés mécaniques peuvent aussi être augmentées par durcissement structural, avec durcissement de phases durcissantes à base de cuivre ou de phases particulières telles que les phases. On peut ainsi compenser au moins en partie la diminution de la teneur en carbone jusqu'à des niveaux assez faibles inférieurs à 0.1 % de façon à réduire les risques de corrosion intergranulaire [5] .

Les additions de molybdène et de cuivre améliorent la résistance à la corrosion, d'autant plus qu'elles sont effectuées à des alliages à faibles teneurs en carbone, inférieures à 0.1 %.

## 1.8 Acier austéno-ferritique (duplex)

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont apparus en 1933, et n'ont pas cessé d'évoluer depuis. Il s'agit d'aciers biphasés contenant une proportion ferrite/austénite de l'ordre de 50 %. Ces aciers sont caractérisés par de hautes teneurs en chrome (22 % et plus) et de relativement basses teneurs en nickel (3.5 à 8 %). Ils sont aussi désignés bien qu'improprement, comme appartenant à la famille des aciers austéno-ferritiques ce qui n'est pas justifié de par leur solidification d'abord en alliage ferritique (ferrite delta) suivie d'une transformation en phase solide en alliage austénitique ; ils devraient donc être désignés comme des aciers inoxydables ferrito-austénitiques.

Parmi les propriétés qui justifient le choix de ces aciers, on distingue :

- Leurs caractéristiques mécaniques en traction sont plus élevées que celles des aciers austénitiques (environ 1,2 fois pour la résistance et 2 fois pour la limite élastique).
- Leur résistance à la corrosion est globalement supérieure à celle des aciers austénitiques, en particulier dans le domaine de la corrosion sous contrainte.
- Ils présentent aussi un PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) supérieur à 40. Tel que :

$$PREN = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N \quad (1.3)$$

- Les procédures d'élaboration doivent être minutieuses, afin d'éviter la formation des phases secondaires et maintenir une bonne fraction volumique ferrite/austénite.

Les bonnes propriétés de ces aciers proviennent de leur structure biphasée : la ferrite assure une bonne résistance mécanique et une excellente résistance à la corrosion et l'austénite améliore la ductilité et augmente la résistance à la corrosion uniforme. Dans la pratique les aciers inoxydables duplex existent sous forme laminée ou moulée.

## **Chapitre 2**

# **Corrosion des aciers inoxydables**



## 2.1 Rappels sur la corrosion et la passivation

Les phénomènes de corrosion des métaux sont de nature électrochimique : le métal retrouve son état thermodynamiquement stable, l'état oxydé. En présence d'un milieu oxydant (eau, atmosphère), le métal réagit avec l'environnement, cette réaction se faisant avec des échanges d'électrons.

Le fer, constituant majoritaire des aciers, s'oxyde facilement ; le produit de corrosion, la rouille, s'effrite ou se dissout dans l'eau, ce qui crée une dégradation de la pièce. À chaud, la diffusion des atomes oxydants dans l'épaisseur du métal peut compliquer encore le problème.

Une des manières d'éviter la corrosion consiste à mettre une quantité importante de chrome (Cr) dans l'acier (plus de 10,5 % en masse) : le chrome réagit avec le dioxygène de l'air et forme une couche d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ .



Cette couche, compacte, adhérente et donc protectrice, est appelée « couche passive » : elle forme une barrière séparant l'acier de son milieu. En temps normal, elle est invisible car très fine. Ainsi, contrairement à son nom, l'acier n'est pas inoxydable : il s'oxyde rapidement, mais forme un oxyde protecteur, contrairement à la rouille. Par rapport à une électrode à hydrogène de référence, le potentiel des aciers inoxydables se situe entre le molybdène et le mercure, non loin de l'argent et du platine.

L'addition de divers éléments d'alliage permet de s'adapter au milieu spécifique dans lequel doit être utilisé l'acier, et de modifier ses propriétés mécaniques :

- L'ajout de nickel améliore les propriétés de la couche passive ; celui-ci s'intègre à la couche d'oxyde.



- Le nickel est un élément  $\gamma$ -gène, il permet d'obtenir une structure austénitique et donc d'avoir des tôles qui se mettent en forme facilement.

- Le carbone en haute teneur permet de tremper l'acier et d'obtenir un acier martensitique, très dur ; mais le carbone nuit à la soudabilité, et par ailleurs, il peut piéger le chrome et gêner la formation de la couche passive.
- D'autres éléments d'alliage, pour l'essentiel des métaux relativement « nobles » comme le nickel, le molybdène, le cuivre, améliorent encore la résistance chimique, en particulier dans les milieux non oxydants.

Il existe de très nombreuses nuances d'aciers inoxydables et le choix est parfois difficile, car ils n'ont pas tous le même comportement dans un milieu donné. On les désigne souvent par les pourcentages massiques en nickel et en chrome.

Les aciers inoxydables peuvent se corroder si l'on n'utilise pas la bonne nuance par rapport à l'environnement de la pièce (composition chimique de l'environnement, température), ou bien si la couche passive ne se forme pas avant la mise en service de la pièce.

On peut dire que :

- Les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif, pourvu que ce dernier soit parfaitement sec.
- Une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous points de la surface exposée.

## 2.2 Facteurs de corrosion

Les principaux facteurs qui conditionnent l'importance de la nature de la corrosion sont [5] :

- **Facteurs dépendant du milieu d'attaque** : la présence d'eau liquide au contact des parois d'oxygène dissous, la présence de chlorures, la présence de

bactéries, le pH, les paramètres physiques tels que la température et la pression du milieu.

- **Facteurs dépendant de la nature du métal** : composition chimique, impuretés, éléments d'addition, traitements thermiques et mécaniques, procédés d'élaboration.
- **Facteurs dépendant des conditions d'emploi** : état de la surface, conditions d'entretien et d'assemblage, moyens de protection (inhibiteurs), forme de la pièce, soudure.
- **Facteurs dépendant du temps** : températures, tensions mécaniques, conditions d'entretien.

## 2.3 Types de corrosion des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables ont des propriétés qui dépassent largement celles des aciers conventionnels au carbone ou faiblement alliés. Leurs propriétés mécaniques permettent à leurs structures de rester extrêmement résistantes à la rouille. Néanmoins, la corrosion ne peut être exclue.

La fine couche d'oxyde de chrome de l'acier inoxydable possède des techniques naturelles pour s'auto-réparer en cas de rupture mécanique (coups d'outils, rayures, érosion) ou chimique (agents très corrosifs). Cependant, si le dommage est trop important, une corrosion peut se produire.

Il existe différentes formes de corrosion à prendre en compte dont les principales sont énumérées ci-dessous :

### 2.3.1 Corrosion générale ou uniforme

Normalement, l'acier inoxydable ne se corrode pas uniformément comme les aciers au carbone et les aciers alliés ordinaires. Cependant, avec certains produits chimiques,

principalement des acides (les acides chlorhydrique et sulfurique à certaines concentrations sont particulièrement agressifs pour l'acier inoxydable), la couche passive peut être attaquée uniformément en fonction de la concentration et de la température; et la perte de métal est répartie sur toute la surface de l'acier [6].



FIGURE 2.1: Corrosion générale

[6]

### 2.3.2 Corrosion intergranulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide. Les joints de grain sont chimiquement plus actifs et par conséquent sont attaqués plus rapidement que les faces des grains lorsqu'ils sont exposés dans un milieu corrosif [7].

Dans ces conditions les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. Cette manifestation est pratiquement invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la cohésion et les propriétés mécaniques du matériau [7].

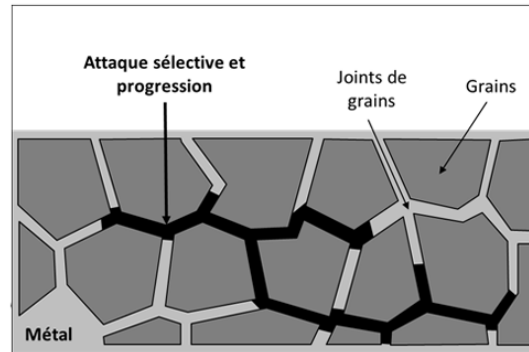


FIGURE 2.2: Corrosion intergranulaire

[7]

### 2.3.3 Corrosion caverneuse

Dans le cas d'un acier inoxydable au contact d'une solution aérée de chlorures, le processus de corrosion est décrit par les étapes suivantes [8] :

- Diffusion limitée de l'oxygène vers la solution imprégnant la crevasse
- Déplacement à l'extérieur de la crevasse de la réaction cathodique de l'oxygène



la crevasse devient la zone anodique et les ions  $Cl^-$  y affluent.

- Augmentation de l'agressivité de la solution interne à la crevasse par hydrolyse des sels conduisant à une chute importante du pH.
- Lorsque le pH de la solution caverneuse atteint une valeur critique, le film passif protégeant le matériau est détruit.
- Croissance rapide de la crevasse par dissolution du métal actif.

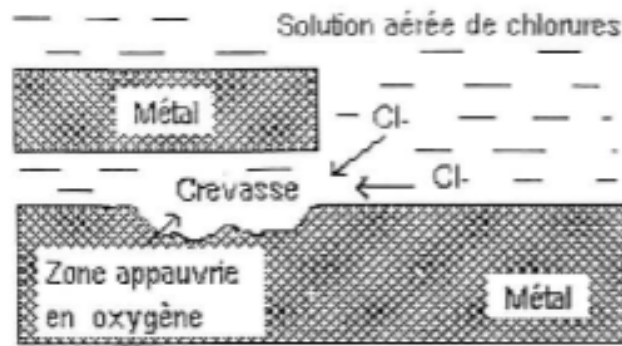


FIGURE 2.3: Mécanisme de la corrosion caverneuse

[8]

La corrosion caverneuse peut affecter les assemblages réalisés par rivetage ou par boulonnage de deux pièces métalliques entre lesquelles une zone occluse ou crevasse peut être créée figure 2.3. Elle peut aussi se produire sous des joints non étanches ou le métal est en contact avec un dépôt non métallique. Ce phénomène est accentué si le dépôt contient du chlore ou du soufre [8].

### 2.3.4 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres (pitting) est une forme de corrosion localisée au cours de laquelle le métal se dissout très rapidement en certains sites discrets de la surface, le reste de cette surface n'étant pas sensiblement attaqué. Cela se traduit souvent par la formation d'orifices de faibles dimensions mais de profondeur importante. La plupart des matériaux sont sensibles à la corrosion par piqûres mais la présence d'espèces agressives spécifiques est nécessaire. Ils sont le plus souvent représentés par les ions halogénures dont l'agressivité se manifeste vis-à-vis de la grande majorité des matériaux, parmi ceux-ci, les chlorures revêtent une importance particulière en raison de leur agressivité généralement plus élevée que celle des bromures et des iodures [5].

Cette forme d'attaque induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Le nombre et la forme des piqûres varient selon les conditions expérimentales (Figure 2.4) [5].

Elle est fréquemment associée à la rupture du film passif, ou à une passivation incomplète en milieu corrosif [5].

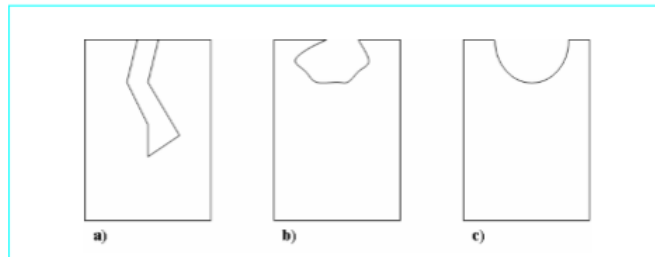


FIGURE 2.4: Morphologie de piqûre : (a) piqûre profonde, (b) piqûre occluse, (c) piqûre hémisphérique

[5]

#### 2.3.4.1 Identification des piqûres

La corrosion par piquuration intervient surtout dans les aciers passivables et particulièrement dans les solutions contenant des ions chlorures. Les piqûres peuvent être amorcées en des endroits qui sont caractérisées soit par des défauts dans les couches de passivation, soit aux défauts physiques de métal tels qu'une dislocation, un plan de glissement etc... , soit par des hétérogénéités dues aux inclusions de sulfures [4].

Les piqûres se forment après une période d'incubation qui dépend à la fois de l'acier et de l'agressivité de l'environnement [4].

#### 2.3.4.2 Mécanisme de la corrosion par piqûres

**Amorçage et propagation** La formation d'une piqûre comprend une première phase d'amorçage qui correspond, en réalité à une évolution locale du film passif. Plusieurs mécanismes liés à la présence d'ions peuvent être à l'origine de ces modifications, les principaux sont les suivants [4] :

- Adsorption d'ion  $Cl^-$  à l'interface métal/solution
- Pénétration des ions  $Cl^-$  dans le film et formation de chlorures
- Accélération de la dissolution anodique par formation d'un composé type  $MCl$

Ces modifications entraînent une diminution locale de la résistance de la couche passive correspondant à une augmentation du courant de passivité jusqu'au déclenchement de la piqûre [4].

Ensuite, la deuxième phase de la propagation se poursuit, le fond d'une piqûre peut être assimilé à une micro-crevasse ; les échanges avec l'extérieur sont d'autant plus faibles que la profondeur de la piqûre est grande [4].

### **2.3.4.3 Sites d'amorçage**

Les inclusions non métalliques, oxydes et sulfures, jouent un rôle prépondérant dans le mécanisme de corrosion par piqûre car ils constituent des sites privilégiés d'amorçage [5].

Les sulfures, spécialement les sulfures de manganèse, ont un effet particulièrement nocif. En effet, ils sont attaqués par le milieu corrosif provoquant une acidification locale et un enrichissement en espèces soufrées, phénomènes très défavorables. L'addition de titane provoque la formation de sulfures de titane plus stables et donc limite les dangers de sulfures MnS. D'autres inclusions, telles que les oxydes, sont plus stables, mais elles sont à l'origine de décohésion à l'interface matrice/solution. Ces petites cavités constituent des micro-crevasses engendrant la formation de piqûre [5].

Les précipitations de carbures peuvent provoquer des déchromisations locales qui sont des zones moins résistantes à la piqûre et donc source d'amorçage [5].

### **2.3.5 Corrosion sous contrainte**

On désigne par « corrosion sous contrainte », la formation de fissures qui démarrent après une période d'incubation plus ou moins longue et qui ensuite peuvent se propager très rapidement et provoquer la mise hors service des appareils par fissuration [9].



Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres :

- La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50°C
- Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce
- La corrosivité du milieu : présence de  $Cl^-$ ,  $H_2S$  ou milieux caustiques NaOH

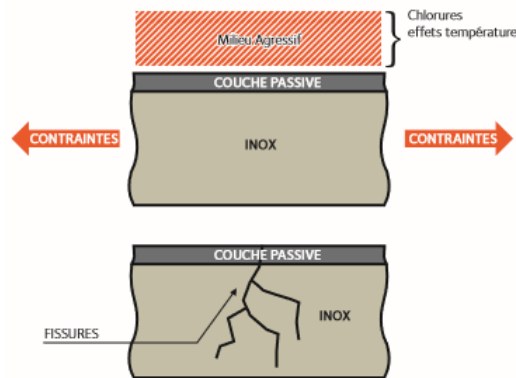


FIGURE 2.5: La structure métallurgique des aciers inoxydables influence leur comportement dans ce type de configuration

### 2.3.6 Corrosion par érosion-cavitation

Une circulation de liquide en régime laminaire ne provoque pas de localisation de la corrosion. Elle peut même réduire les risques de corrosion localisée en empêchant la précipitation de produits pulvérulents et en homogénéisant les conditions d'exposition du métal. Le régime turbulent, au contraire, tend à localiser l'attaque, en particulier dans les zones de modification de vitesse de circulation, en amplitude ou en direction [8].

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

#### 2.3.6.1 Corrosion par érosion

Le déplacement rapide d'un fluide (eau ou émulsion eau-vapeur) sur une surface métallique peut conduire à des dégradations ou à des ruptures très rapides. Il se

produit, en effet, un arrachement mécanique des oxydes ou des produits de corrosion constituant un écran protecteur. Les figures de corrosion par érosion se distinguent par des piqûres orientées dans le sens de l'écoulement [8].

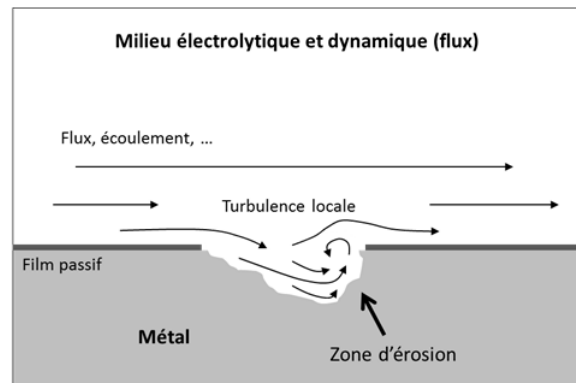


FIGURE 2.6: Principe de la corrosion-érosion (généralités, exemple pour un alliage passivé).

[8]

La résistance à l'érosion-corrosion dépend pour les métaux passivables de la rapidité de reconstitution des couches protectrices. Les projections de particules solides, gazeuses ou, dans le cas de corrosion par le gaz, de gouttelettes de liquides, augmentent nettement les vitesses de corrosion [8].

Pour prévenir contre ce type de dégradation, il faut apporter une attention spéciale à la conception des matériels, en évitant la création de tout obstacle à l'écoulement du liquide tel que les cordons de soudure, les coudes à courbures élevées et les brusques changements de direction[8].

### 2.3.6.2 Corrosion par cavitation

Ce type de corrosion résulte d'effets mécaniques et électrochimiques combinés [8] :

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

Une rugosité élevée du métal favorise l'apparition de bulles. Une structure hétérogène favorisera ce type de corrosion, surtout si les phases en présence ont des caractéristiques différentes [8].

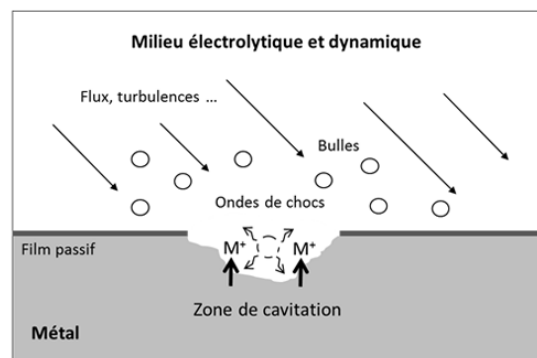


FIGURE 2.7: Principe de la corrosion-cavitation (généralités, exemple pour un alliage passivé).

[8]

## 2.4 Passivité des aciers inoxydables

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi inactive par formation d'une couche de passivation ou ce qu'on appelle «film passif» [3].

### 2.4.1 Le film passif

Les aciers inoxydables se recouvrent d'un film d'oxyde protecteur, très mince à la surface de l'alliage métallique leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Cette

couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur, elle se forme et se renouvelle seule en présence d'oxygène ou d'eau. Elle se compose d'un mélange d'oxyde de fer, oxyde de chrome et, si le molybdène est présent dans l'acier en bloc, on aura la présence d'un oxyde de molybdène [3].

### **2.4.2 Stabilité du film passif**

La couche passive est stable, mais dans certaines conditions seulement [3].

Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité de ces films [3].

Quand un choc a lieu dans un milieu particulièrement agressif, l'acier inoxydable perd localement sa passivité, et dans ce cas, devient susceptible de se corroder [3].

### **2.4.3 Propriétés des films passifs sur les aciers**

Pour déterminer la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables, il faut connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces couches d'oxydes. Les films passifs assurent la résistance à la corrosion par l'établissement d'une couche d'oxyde ou hydroxyde riche en chrome, qui constitue une barrière de diffusion qui réduit fortement la conductivité ionique. Le film passif, très adhérent au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'alliage et les agents agressifs présents dans l'environnement et donc les phénomènes de corrosion [3].

## **2.5 Courbe de polarisation des aciers inoxydables**

La courbe de polarisation d'un métal susceptible à se passiver à l'allure de celle de la figure 2.8. Cette courbe se compose de deux branches cathodique et anodique [5].

La branche cathodique c'est la branche d'immunité où aucune réaction n'est thermodynamiquement possible, on peut avoir qu'un dégagement d'hydrogène. Elle

varie des potentiels les moins nobles jusqu'au point de corrosion de potentiel  $E_{corr}$  et de densité de courant  $i_{corr}$ . Ce point est représenté sur la courbe par un pic ayant l'intensité la plus faible [5].

La branche anodique commence à partir du ce même point et varie vers des valeurs supérieures de potentiel et se divise en trois domaines : domaine actif où le métal subit une corrosion activée; il est représenté sur la courbe par l'augmentation de la densité de courant jusqu'au pont de transition activité passivité ( $E_{cr}, i_{cr}$ ) qui correspond au point où la valeur de la densité de courant est maximale [5].

Cette valeur est appelée densité critique  $i_{cr}$ . A partir de ce point la densité chute brutalement jusqu'à la valeur  $i_p$  (densité de courant de passivation). Ce point correspond au début du second domaine où la surface du métal est protégé par une couche oxydée dite couche passive, appelé ainsi domaine da passivation, où le courant reste constant jusqu'au point dont la valeur de potentiel est  $E_t$  en l'absence de chlorures et  $E_{pic}$  en présence de chlorures. A partir de ce point commence le dernier domaine appelé transpassivité qui correspond à un nouveau domaine d'activité et on distingue une dissolution uniforme due à la redissolution de la couche passive [5].

Dans une solution exempte de chlorures ce point correspond au dégagement d'oxygène par électrolyse de l'eau. En présence de chlore le film passif se rompt pour des valeurs inférieures du potentiel. La rupture du film est accompagnée par la formation de piqûres à la surface du métal. Ce potentiel est appelé potentiel de piqûration [5].

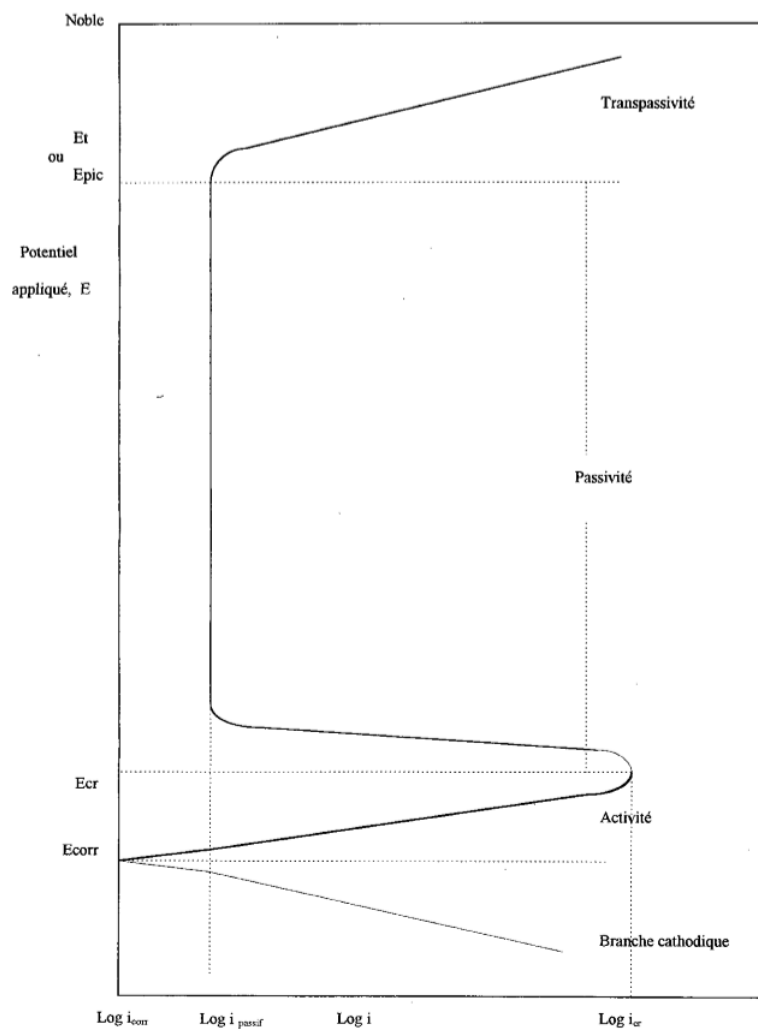


FIGURE 2.8: Courbe de polarisation d'un acier inoxydable

[5]

## 2.6 Action des chlorures sur la passivité

Les ions chlorures rompent le film passif ou préviennent sa formation sur les aciers inoxydables. Au point de vue de la théorie du film d'oxyde, le  $Cl^-$  pénètre plus facilement à travers les pores du film ou des défauts, il peut disperser de façon colloïdale le film et augmenter sa perméabilité [5].

En s'appuyant sur la théorie d'absorption, le  $Cl^-$  s'absorbe plus facilement à la surface du métal, il favorise l'hydratation des ions métalliques en solution : c'est-à-dire qu'il augmente le courant d'échange de la dissolution anodique de ces

métaux au-dessus de la valeur qui existe lorsque la surface est recouverte d'oxygène par exemple, le métal continue à se dissoudre, formant des ions à plus basse valence, en accord avec la loi de FARADAY [5].

La rupture de la passivité par le  $Cl^-$  se produit localement sur des sites préférentiels qui sont peut-être déterminés par de petites variations de la structure du film passif ou de son épaisseur. Des densités de courants élevés à l'anode produisent de grandes vitesses de pénétration dans le métal, accompagnées d'une protection cathodique de la surface du métal entourant immédiatement l'anode. Ceci fixe la position des anodes et conduit à une corrosion du type « par piqûres ». C'est pourquoi plus le passage du courant et la protection cathodique seront grands dans une piqûre, plus il sera difficile à une autre piqûre de prendre naissance dans son voisinage. Ainsi, le nombre de piqûres profondes par unité de surface est généralement plus faible que celui des piqûres peu profondes [5].

Selon J.Sedricks l'augmentation de la concentration des chlorures dans une solution d'acide sulfurique a pour effet la diminution de la résistance du film passif ainsi que l'aptitude à la passivation des aciers inoxydables. Cette influence est exprimée par la figure n°2 où la largeur du domaine de passivation ainsi que le potentiel de piqûration diminuent avec l'augmentation de la concentration en chlorures, alors que la densité de courant critique augmente [5].

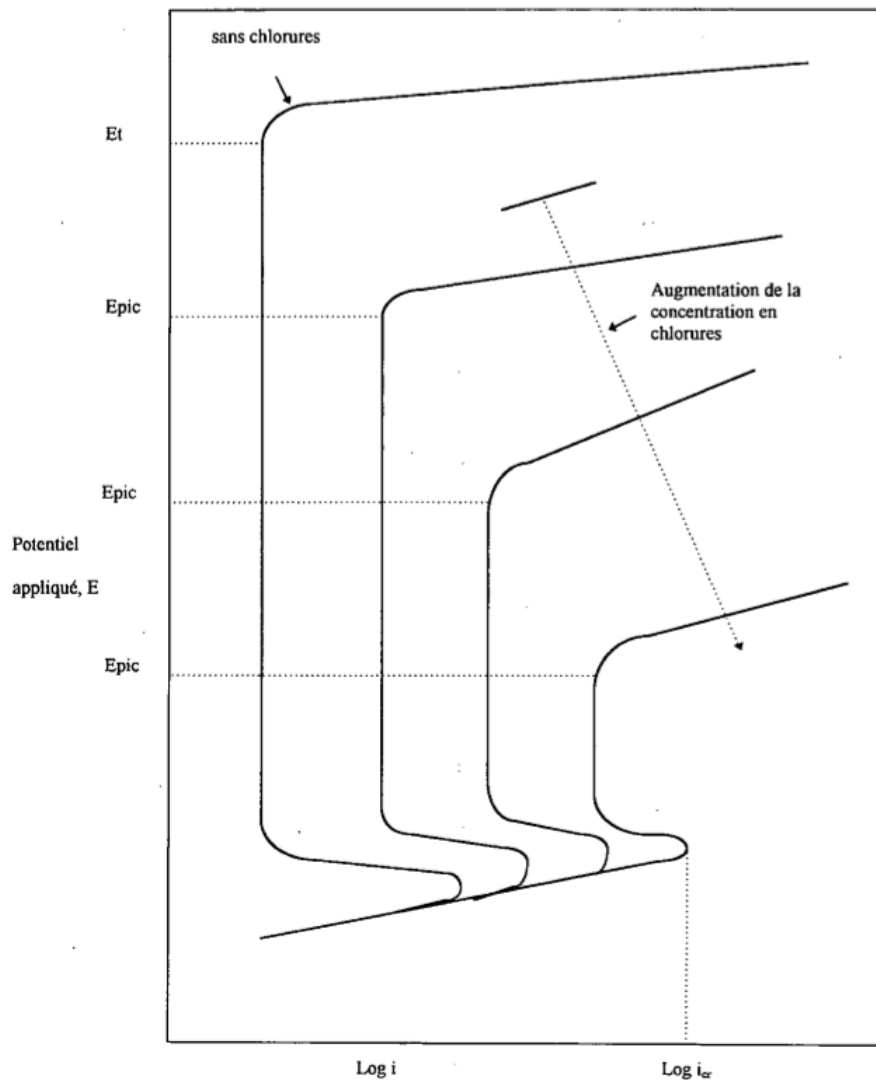


FIGURE 2.9: Courbe de polarisation d'un acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique pour des concentrations croissantes en chlorures.

[5]

## 2.7 Lutte contre la corrosion par l'utilisation des d'inhibiteurs de corrosion

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont très utilisés dans l'industrie pétrolière depuis l'extraction des produits pétroliers jusqu'au stockage [10].



### 2.7.1 Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion, retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée, à un environnement agressif, en faible concentration » [10].

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques du milieu dans lequel il est introduit. Il doit être stable à la température d'utilisation, efficace à faible concentration, compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux. Comme il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou temporaire [10].

L'efficacité d'un inhibiteur est définie par son taux et/ou son pourcentage d'inhibition :

$$(\text{Efficacité d'un inhibiteur})\% = (100(V_1 - V))/V_1\% \quad (2.4)$$

**V<sub>1</sub>** : Vitesse de corrosion sans inhibiteur de corrosion.

**V** : Vitesse de corrosion avec inhibiteur de corrosion.

### 2.7.2 Les inhibiteurs utilisés dans la protection des pipelines

Actuellement, les inhibiteurs les plus utilisés sont des substances organiques identifiées comme des espèces filmantes. Ils sont généralement constitués de longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'une ou plusieurs fonctions polaires à base d'azote, de soufre ou d'oxygène qui leur permettent de s'adsorber sur la surface du métal par des liaisons physiques ou chimiques [10].

### 2.7.3 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. De plus, ces inhibiteurs exigent un groupe polaire par

lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. Ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH) [10].

## Chapitre 3

# Rapport sur la division de production de Rhourde-Nouss (SONATRACH)

## 3.1 Introduction

Ce chapitre est un rapport de la visite effectuée à SONATRACH-Rhourde-Nouss au sud de l'Algérie. Cette visite avait pour but :

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

## 3.2 Présentation du champ de Rhourde-Nouss

La région de Rhourde-Nouss fait partie de la Willaya d'ILLIZI. Elle est située à 350 km au Sud/Sud-est d'OUARGLA, à 1200 km au Sud/Sud-Est d'ALGER et à 270 km au Sud/Sud-Est de HASSI MESSAOUD. Elle est reliée à la route nationale N3 (OUARGLA- ILLIZI) par une bretelle de 30km goudronnée.

- L'altitude moyenne est située à 275m par rapport au niveau de la mer.
- Son climat est désertique (sec avec un très faible taux d'humidité).
- La température maximale est de 50°C à l'ombre en été.
- La température minimale est de 2 à 3°C.
- Elle enregistre une pluviométrie très faible (2 à 4 mm/an).
- Les vents dominants sont de direction Nord/Est avec une vitesse maximale de 70 à 80 km/h pendant la période de vents de sable (Février/Mars).

La Direction Régionale de Rhourde-Nouss se trouve à la lisière de l'ERG ORIENTAL avec une alternance de HAMADA (ou GASSI) et d'ERG (ou SIOUF) de direction généralement Nord/Sud.

La région de Rhourde-Nouss est composée de plusieurs champs (Gisements) sur un rayon de 100 Km par rapport au siège de la Direction régionale qui est situé sur le champ de Rhourde-Nouss Centre.

Dates et faits marquants :

- 1962/1976 : développement de la région de RNS par l'exploitation d'anneau d'huile.
- 1976/1987 : développement des gisements du gaz.
- 1988 : mise en service de l'unité de traitement de gaz
- 1989 : la corrosion (gaz abrasif) engendre les premiers percements des tubings qui provoquent deux éruptions majeurs sur les puits RN36 et RN13.

La région RNS a pour objectif de produire des hydrocarbures et assure leur traitement pour l'expédition des différents effluents à savoir : (le gaz sec, GPL condensat et huile).

### 3.3 Composition du gaz brut

TABLE 3.1: Compositions molaires des gaz prélevés au niveau de Rhourd-Nouss.

| Point de Prélèvement | Sortie Slug Catcher<br>CPF | Sortie Slug Catcher<br>phase A |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Constituants         | % Molaire                  |                                |
| Azote                | 1.083                      | 0.612                          |
| Dioxyde de carbone   | 5.864                      | 0.504                          |
| éthane               | 82.762                     | 86.870                         |
| Ethane               | 6.453                      | 7.829                          |
| Propane              | 1.876                      | 2.096                          |
| iso-butane           | 0.512                      | 0.487                          |
| n-Butane             | 0.501                      | 0.521                          |
| iso-Pentane          | 0.243                      | 0.227                          |
| n-Pentane            | 0.139                      | 0.149                          |
| Hexanes              | 0.206                      | 0.209                          |
| Heptanes             | 0.150                      | 0.147                          |
| Benzène              | 0.012                      | 0.031                          |
| Octanes              | 0.103                      | 0.182                          |
| Toluène              | 0.019                      | 0.025                          |
| Nonanes              | 0.067                      | 0.079                          |
| Décanes              | 0.009                      | 0.024                          |
| Undécanes            | 0.001                      | 0.005                          |
| Dodécanes            | 0.000                      | 0.002                          |
| Tridécanes           | 0.000                      | 0.001                          |
| TOTAL                | 100.000                    | 100.000                        |

### 3.4 Paramètres opératoires du puits d'étude

TABLE 3.2: Paramètres opératoires du puits d'étude

| Profondeur | Pression | Température | Gradient  | Gradient |
|------------|----------|-------------|-----------|----------|
| (m)        | (psi)    | (°C)        | (°C/100m) | (psig/m) |
| 0          | 3897,298 | 24,46       | 0,000     | 0,000    |
| 500        | 4124,854 | 40,62       | 3,232     | 0,457    |
| 1000       | 4348,615 | 56,91       | 3,258     | 0,446    |
| 1500       | 4566,497 | 71,93       | 3,004     | 0,436    |
| 2000       | 4781,555 | 86,17       | 2,848     | 0,430    |
| 2500       | 4995,806 | 99,53       | 2,672     | 0,429    |
| 2742       | 5101,546 | 111,31      | 4,868     | 0,437    |

TABLE 3.3: Paramètres opératoires du puits d'étude.

| Date                   | 03/08/2018 | 04/08/2018 |
|------------------------|------------|------------|
| Duse (")               | REG        | REG        |
| Ptete(psi)             | 1276       | 1377       |
| Ttete (°C)             | 70         | 67         |
| Débit Gaz(m3/j)        | 125869     | 91732      |
| Débit Cond(m3/h)       | 823        | .707       |
| Débit Cond(m3/j)       | 19.743     | 16.966     |
| Densité Gaz            | .738       | .738       |
| Densité Cond           | .757       | .76        |
| Richesse Corrigé(g/m3) | 140.86     | 162.58     |
| Débit Eau(l/h)         | 1400       | 935        |
| CO2(%)                 | 5.88       | 5.88       |
| Salinité Eau (ppm)     | 280800     | 280800     |
| Test Type              | JAUGEAGE   | JAUGEAGE   |
| Réservoir Testé        | QUA-HAMRA  | QUA-HAMRA  |
| Fluide                 | GAS        | GAS        |

## 3.5 Description du tubing et du réseau de collecte

### 3.5.1 Tubing

Le tubing (tube de production) a d'abord été, en début d'exploitation un tube en acier au carbone. En raison de la dégradation (faible résistance à la corrosion par  $CO_2$  et faible résistance mécanique) de l'acier au carbone, les tubings sont progressivement remplacés par des tubings en acier inoxydable à 13 % de chrome.

**Caractéristiques** La complétion du puits s'effectue en plusieurs étapes. Le casing (ou tube de cuvelage), d'un diamètre de 13" 3/8 est le premier tube inséré dans le puits foré, il est cimenté aux parois du puits. Un deuxième tube de diamètre 9" 5/8 est inséré dans le casing puis à son tour cimenté. Un troisième tube descend jusqu'au fond du puits de diamètre 7". Vient, enfin, le tubing qui dans cet exemple a un diamètre de 4" 1/2.

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

### 3.5.2 Réseau de collecte

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

La liaison entre l'unité de traitement de gaz et la tête de puits se fait au moyen d'une série de conduites ou de pipelines en acier inoxydable à 22 % de chrome appelée réseau de collecte. La première conduite appelée descente est raccordée au sol à une deuxième conduite dite manchette, Cette dernière est raccordée à un pipeline après une détente du gaz. Ce pipeline rejoint les pipelines, venant d'autres puits producteurs situés dans le champ de Rhourde-Nouss, au niveau du collecteur (manifold) pour poursuivre sa route vers l'unité de traitement.



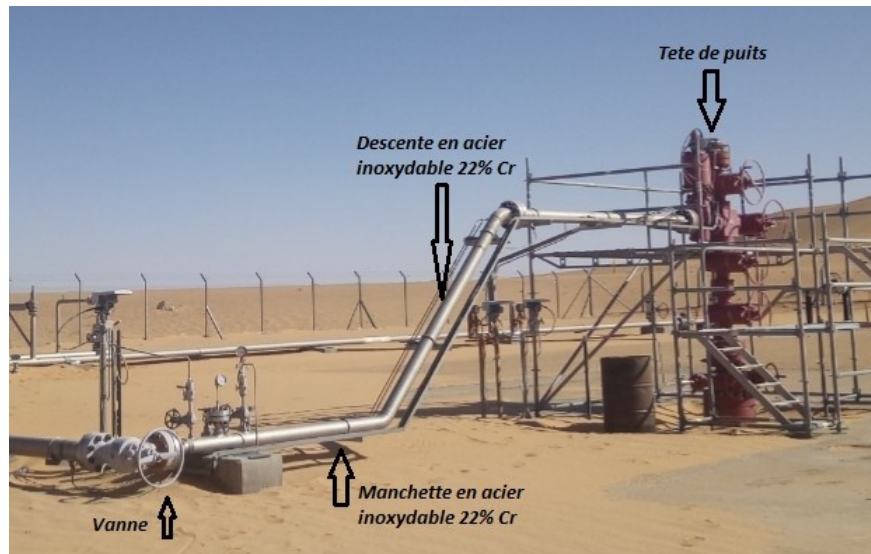


FIGURE 3.1: Puits RN 124.

## 3.6 Spécifications des aciers utilisés

### 3.6.1 L'acier inoxydable à 13 % Cr

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

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

TABLE 3.4: La composition chimique [1]

|      |        |    |
|------|--------|----|
| L-   | Nuance |    |
| 13 C | Type   |    |
| C-T  | Usage  |    |
| 0.15 | min    | C  |
| 0.22 | max    |    |
| 0.25 | min    | Mn |
| 1.00 | max    |    |
| -    | min    | Mo |
| -    | max    |    |
| 12.0 | min    | Cr |
| 14.0 | max    |    |
| 0.5  | Ni     |    |
| 0.25 | Cu     |    |
| 0.02 | P      |    |
| 0.01 | S      |    |
| 1.0  | Si     |    |

C : tube de cuvelage.

T : tube de production.

Le produit doit être conforme aux propriétés mécaniques suivantes :

TABLE 3.5: Propriétés mécaniques [1]

| <b>L80-13Cr</b> | <b>Nuance</b>        |                        |                  |
|-----------------|----------------------|------------------------|------------------|
| S               | Fabrication          |                        |                  |
| RT              | Traitement thermique |                        |                  |
| 80.0            | ksi                  | Min                    | Limite élastique |
| 552             | MPa                  |                        |                  |
| 95.0            | ksi                  | Max                    |                  |
| 655             | MPa                  |                        |                  |
| 95.0            | ksi                  | Résistance Rupture Min |                  |
| 655             | MPa                  |                        |                  |
| Voire note 1    | Allongement          |                        |                  |
| 23              | HR                   | Dureté Max             |                  |
| 241             | BH                   |                        |                  |

S : sans soudure.

1. L'allongement minimal sur 50,8 mm (2") est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$e = A^{0.2}/U^{0.9} \quad (3.1)$$

Dans laquelle :

$e$  = allongement minimal sur 50,8 mm (2") en pourcents arrondi au plus proche 1/2 pourcent.

$A$  = section de l'éprouvette en  $mm^2$ .

$U$  = résistance minimale à la traction spécifiée en MPa

2. Le L80-13 Cr peut être trempés à l'air.

### Raccordement :

- Raccord manchonné

Le tube de production API fileté manchonné est fileté des deux côtés d'un tube à extrémités non repoussées ou repoussées. Les longueurs unitaires sont

raccordées par un manchon taraudé. Le diamètre extérieur du manchon peut être «regular» ou «special clearance» (dia.ext. réduit). Le filetage des tubes de production est de type API round thread [1].

- Raccord intégral

Le tube de production API joint intégral est fileté sur l'extrémité repoussée intérieurement et taraudé sur l'extrémité repoussée extérieurement [1].

### 3.6.2 L'acier inoxydable duplex à 22 % de chrome

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

TABLE 3.6: La composition chimique [1]

| A79  | Nuance |    |
|------|--------|----|
| 0.03 | max    | C  |
| 2.00 | max    | Mn |
| 0.03 | max    | P  |
| 0.02 | max    | S  |
| 1.00 | max    | Si |
| 4.50 | min    | Ni |
| 6.50 | max    |    |
| 21.0 | min    | Cr |
| 23.0 | max    |    |
| 2.5  | min    | Mo |
| 3.5  | max    |    |
| 0.08 | min    | N  |
| 0.20 | max    |    |

Le produit doit être conforme aux propriétés mécaniques suivantes :

TABLE 3.7: Les propriétés mécaniques [1]

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

**Raccordement :**

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

## Deuxième partie

### Partie expérimentale

# Chapitre 4

## Méthodes expérimentales

## 4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les différentes techniques expérimentales et de caractérisation utilisées dans ce travail. Nous aborderons le principe de fonctionnement et le mode opératoire de chaque appareillage ainsi que les paramètres d'expérience.

Ce chapitre se divise en deux parties :

- La première, destinée à l'étude métallographique, a pour objet d'identifier la composition et la structure des aciers étudiés et d'en définir les caractéristiques.
- La seconde se résume à l'étude électrochimique de ces aciers dans un milieu chloruré en employant la méthode potentiocinétique

## 4.2 Etude métallographique

La connaissance des propriétés du matériau métallique nécessite l'étude et l'analyse métallographique qui consiste en la détermination des phases qui le compose aussi bien d'un point de vue nature chimique, que d'un point de vue forme, distribution et quantité.

### 4.2.1 Présentation des matériaux utilisés

Les aciers étudiés sont des aciers inoxydables provenant de produits tubulaires utilisés dans l'industrie pétrolière pour l'extraction et le transport d'hydrocarbures par l'entreprise SONATRACH suivant les spécifications de l'Institut Américain du Pétrole (API).

Les échantillons d'aciers étudiés sont prélevés sur :

- Un acier inoxydable 13% Cr utilisé comme tube (acier numéro 1)
- Un acier inoxydable 22% Cr utilisé comme pipe (acier numéro 2)



### 4.2.2 Prélèvement des échantillons

Les échantillons ont été prélevés lors de la visite sur le site de Rhourde-Nouss d'un tubing 13% Cr (tube de production) de diamètre de 4"1/2 (4 pouces et un demi) et d'une épaisseur de 7.37mm, et d'un pipeline 22% Cr soudé de diamètre 4" fourni par l'Entreprise Nationale des Grands Travaux Pétroliers (ENGTP).

Le prélèvement des spécimens a été effectué au niveau de l'atelier des travaux neufs grâce à une scie mécanique. Lors du découpage, les surfaces sont abondamment lubrifiées par un mélange d'eau et d'huile, afin d'éviter un échauffement excessif des surfaces des pièces pouvant modifier la microstructure initiale des matériaux.

L'étude métallographique et électrochimique nécessite la réalisation de petits échantillons :

- d'environ 20mm\*5mm de surface et de 5mm d'épaisseur pour l'acier inoxydable 22% Cr.
- d'environ 10mm\*10mm de surface et de 10mm d'épaisseur pour l'acier 13% Cr,

Découpés à l'aide d'une tronçonneuse au niveau du centre de recherche de technologies industrielles (CRTI). Pour ce faire, la plaque soudée de l'acier inoxydable 22% Cr est divisée en six échantillons, quatre échantillons seront soumis aux essais de corrosion en variant la température (à 25°C et 50°C). Le reste sera conservé pour le but de caractérisation métallographique.

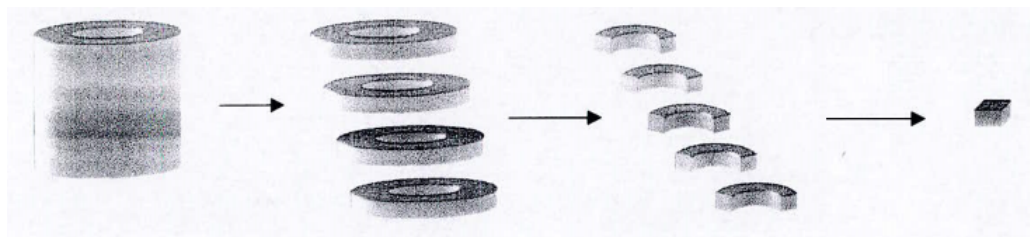


FIGURE 4.1: Méthode de prélèvement des échantillons

### 4.2.3 Détermination de la composition chimique

La détermination de la composition chimique par spectrométrie d'émission optique à source d'étincelle qui a été faite au niveau de la société Algérienne des fonderies

d'EL-Harrach (ALFEL), est un essai rapide et simple à mettre en œuvre pour valider la conformité d'une pièce par rapport à une norme produit ou une spécification particulière ou pour en connaître la nature [11].

**Le principe de la spectrométrie d'émission optique :** La spectrométrie à émission optique consiste à appliquer de l'énergie électrique sous la forme d'étincelle générée entre une électrode et un échantillon de métal, les atomes vaporisés étant alors amenés à un état de haute énergie dans un "plasma de décharge" [12].

Ces atomes et ions excités dans le plasma de décharge créent un spectre d'émission spécifique à chaque élément, comme illustré dans la figure 4.3. Ainsi, un seul élément génère de nombreuses lignes spectrales d'émission caractéristiques [12].

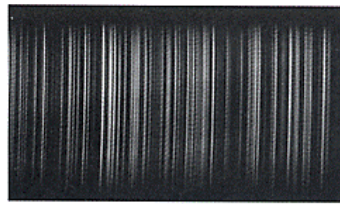


FIGURE 4.2: Lignes spectrales

[12]

Par conséquent, on peut dire que la lumière générée par la décharge est une collection des raies spectrales générées par les éléments de l'échantillon. Cette lumière est divisée par un réseau de diffraction pour extraire le spectre d'émission des éléments cibles. L'intensité de chaque spectre d'émission dépend de la concentration de l'élément dans l'échantillon. Les détecteurs (tubes photomultiplicateurs) mesurent la présence, l'absence ou la présence du spectre extrait pour chaque élément et l'intensité du spectre afin d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des éléments [12].

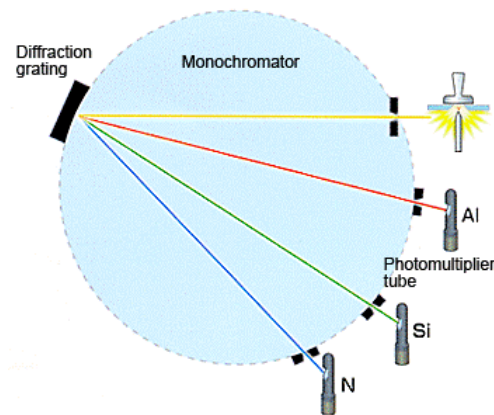


FIGURE 4.3: Monochromator

[12]

#### 4.2.4 Analyse métallographique

La métallographie est la technique consistant à déterminer la microstructure d'un métal en l'observant avec un microscope optique. On peut déterminer ainsi la nature de la structure, la répartition des phases, la taille de grains et leurs formes, la nature et la teneur des inclusions, la direction des lignes de glissement (intersection des plans de glissement avec la surface), dans le cas d'un échantillon déformé ou encore les traitements de surface. L'observation simple d'un objet métallique ne donne pas de renseignement particulier hormis l'état de surface (aspérités, fissures).

Pour avoir des informations sur la microstructure, il faut en général une soignée préparation :

##### 4.2.4.1 Enrobage

Après prélèvement, la seconde étape du processus consiste à enrober les échantillons. Le but de l'enrobage est de pouvoir manipuler de petits échantillons de forme irrégulière. En effet, grâce à ce procédé, la taille des enrobages des échantillons métallographiques sera uniforme.

Les spécimens destinés à l'observation métallographique ont été enrobés au niveau du laboratoire de la faculté de génie mécanique et génie des procédés de l'USTHB dans une résine dentaire à froid de la marque (ARCOO dentaire), deux volumes de la poudre de résine sont mélangés à un volume de liant pour donner une crème laiteuse qui se solidifie au bout de 15 à 30 min à température ambiante.

#### 4.2.4.2 Polissage

Enfin, la dernière étape mais non la moindre dans le processus de préparation d'échantillons est l'étape de polissage [5].

Le polissage est un élément clef dans la chaîne de production d'un échantillon métallographique [5].

Afin d'obtenir une surface hautement réfléchissante, sans rayures et déformations, les échantillons doivent être soigneusement rectifiés et polis avant qu'ils puissent être examinés au microscope [5].

Le polissage se fait généralement en 2 étapes : Pré-polissage. Polissage de finition.

**Le pré-polissage** Les échantillons sont passés successivement sur différents papiers abrasifs de granulométries décroissantes (P 80-120-240-320-400-600-800-1000 et 1200)

Ce processus s'effectue sous arrosage pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon, avec la rotation des papiers aux alentours de 400 tr/min.

Une pression modérée est appliquée sur les échantillons qui doivent être déposés de façon horizontale. Après chaque polissage l'échantillon est rincé et nettoyé par l'eau courante.

Avant chaque nouveau polissage, l'échantillon est présenté de façon à former un angle de 45 à 90° avec les stries du polissage précédent. Le polissage de finition a été effectué avec une poudre d'alumine ( $Al_2O_3$ ) de granulométrie 0.05  $\mu m$ , en suspension sur un tissu en soie imbibée d'eau distillée.

Cette préparation a été réalisée dans une polisseuse au sein de l'ENP pour avoir à la fin un état miroir.

#### 4.2.4.3 L'attaque métallographique

Il est assez rare que l'examen au microscope de la surface simplement polie puisse fournir des renseignements sans qu'il soit nécessaire de faire appel à certaines techniques particulières d'illumination telles que le fond noir, la lumière polarisée ou le contraste de phase interférentiel. Le plus souvent on doit faire agir sur la surface polie un réactif chimique ou électrolytique; de tels réactifs corrodent ou colorent préférentiellement certaines phases et mettent en évidence certaines hétérogénéités de la structure [13].

Généralités sur l'attaque :

L'attaque est un procédé chimique ou électrolytique utilisé après les procédures métallographiques de pré-polissage de polissage de finition. L'attaque améliore le contraste des phases afin de révéler leurs micro- ou macrostructure [14].

L'attaque métallographique agit sur les différentes phases ou les propriétés optiques d'un matériau au niveau des joints de grains, des phases ou des surfaces des grains. L'examen au microscope est alors possible avec éventuellement l'utilisation complémentaire de filtres optiques [14].

Le polissage initial de l'échantillon exige une surface lisse dépourvue de déformations et de rayures [14].

L'attaque chimique :

L'attaque chimique implique l'immersion complète d'un échantillon préparé, généralement pré-poli (pour l'attaque macro) ou poli finement (pour l'attaque micro), dans un réactif d'attaque [14].

Pour l'acier super martensitique est attaqué pendant 30s par le réactif Villela (1g d'acide picrique, 5 ml de HCl et 100 ml d'éthanol).

L'acier inoxydable duplex est attaqué pendant 3 min par une solution de 10 ml Acide Nitrique 30 ml HCl et 30 ml Glycérol.

#### 4.2.4.4 L'observation microstructurale par microscope optique

Afin de mettre en évidence la microstructure de nos échantillons, nous avons effectué l'examen métallographique des surfaces polies au microscope optique [3].

L'observation des microstructures a été réalisée au laboratoire de l'école à l'aide d'un microscope optique de type Oxion-Euromex [3].

**Principe du microscope optique** Le principe du microscope métallographique repose sur la réflexion de la lumière par les échantillons métalliques et l'agrandissement des images, effectués par un jeu de lentilles disposées dans les objectifs et les oculaires. Une source lumineuse émet une lumière focalisée grâce à un condenseur et éclaire l'échantillon pour donner une image agrandie grâce à la lentille objectif. Un miroir permet de transformer l'image sur l'oculaire et sur la caméra. L'étalonnage de mesure des dimensions réelles après agrandissement est effectué au moyen d'une réglette, fournie avec le microscope, de 1 mm de taille, divisée en 100 subdivisions. La figure (4.5) montre le schéma de principe du microscope optique utilisé [3].

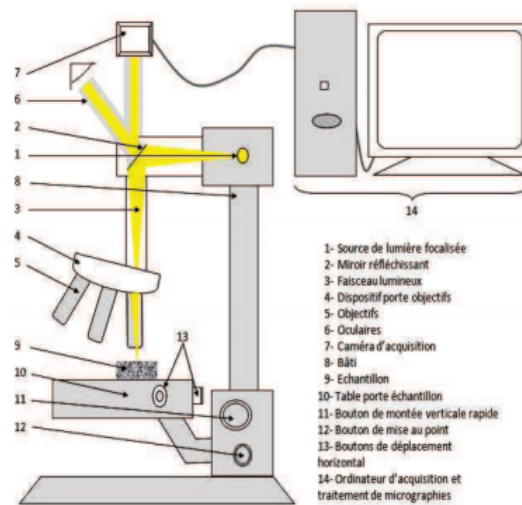


FIGURE 4.4: Schéma de principe du microscope optique

### 4.3 Etude électrochimique

L'étude électrochimique a pour but de comparer la résistance à la corrosion des deux nuances d'aciers inoxydables dans deux milieux :

1. Milieu acide en présence de chlorures (eau de gisement).
2. Milieu acide en présence de chlorures (eau de gisement) plus l'ajout d'inhibiteur de corrosion.

L'étude consiste à :

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

#### 4.3.1 Préparation des échantillons

La préparation de l'électrode de travail se fait à partir des échantillons déjà prélevés pour les tests de corrosion comme suit :

- Un fil conducteur en cuivre inséré dans une gaine en plastique est légèrement soudé à l'échantillon avec de l'étain.
- L'échantillon est enrobé à froid de sorte que la soudure fil électrique / échantillon soit recouverte.
- Après durcissement de la résine, la surface de l'électrode doit subir un polissage mécanique grossier à l'aide des disques de papiers abrasifs en carbure de silicium, selon une granulométrie décroissante (120, 180, 240, 400, 600, 800, 1000 et 1200 p).

Afin de retrouver le même état de surface et obtenir des résultats cohérents et reproductibles, le polissage mécanique de la surface de l'électrode exposée à la solution corrosive, est nécessaire avant chaque essai électrochimique.

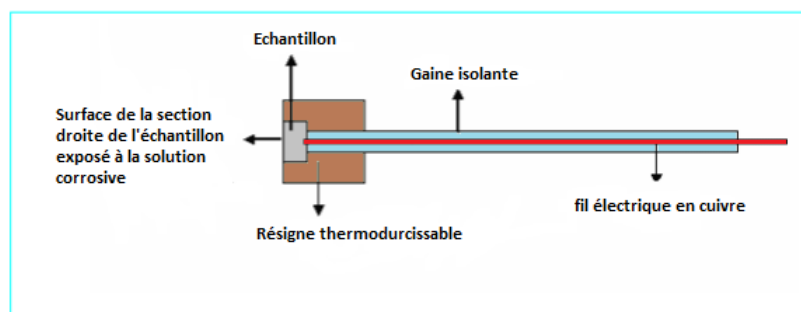


FIGURE 4.5: Mise en forme de l'électrode de travail

### 4.3.2 Dispositifs expérimentaux

L'étude électrochimique a été réalisée au Laboratoire de génie des matériaux de l'USTHB pour les essais à 20°C, à l'aide d'un potentiostat (Voltalab) piloté par un micro-ordinateur. Dans toutes les expériences on a utilisé le montage à trois électrodes (Figure 4.7) : une électrode de référence, une électrode auxiliaire et une électrode de travail (le substrat).





FIGURE 4.6: Dispositif expérimental (la cellule et le Voltalab).

#### 4.3.2.1 Potentiostat

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode. Nous avons affaire à un circuit à trois électrodes qui est utilisé couramment en électrochimie [15].

#### 4.3.2.2 La cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre, de forme cylindrique d'une contenance de 100 ml, à double paroi permettant la circulation d'un liquide caloporteur assurant ainsi le maintien de la solution à une température constante, grâce à un régulateur de température. La cellule est surmontée d'un couvercle muni de cinq rodages, permettant de placer en position fixe et reproductible les électrodes de travail ET, de référence ER et l'électrode auxiliaire (ou contre électrode) CE. Les deux autres rodages sont réservés au thermomètre et à la circulation d'un gaz, qui servirait à désaérer la solution [15].

#### 4.3.2.3 L'électrode de travail

C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude dont on veut connaître les caractéristiques électrochimiques [4].

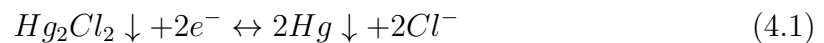
Les échantillons préparés préalablement sous forme d'électrodes de travail sont liés à la chaîne électrochimique par le biais d'un fil électrique relié au potentiostat.

L'électrode elle-même est immergée dans la cellule de manière à ne laisser que la surface de sa section droite exposée à la solution corrosive [4].

#### 4.3.2.4 L'électrode de référence

L'électrode de référence est le deuxième composant-clef de toute cellule électrochimique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes [15].

L'électrode de référence est utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail. Toutes les mesures de potentiel de notre étude sont prises par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS) en chlorure de potassium KCl, constituée par le système calomel (chlorure mercurieux/mercure+chlorure de potassium) représentée par :



Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène :

$$E_{/ECS} = +0.245_{/ENH} \text{ \AA } 25^\circ\text{C} \quad (4.2)$$

#### 4.3.2.5 L'électrode auxiliaire (ou contre électrode)

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite.

L'électrode que nous avons utilisée consiste en un fil en platine inséré dans un matériau inerte, en général il s'agit du verre.

#### 4.3.2.6 L'électrolyte

Le milieu corrosif étudié est une eau de l'effluent Quartzite de Hamra Division Production, Direction régionale de Rhourde-Nouss, prélevé d'un puits (RN 124) dont

la composition chimique se résume dans le tableau (tableau IV.1) l'eau de ce puits est caractérisée par un pH acide, elle renferme une concentration élevée en sels dissous et en ions  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  et  $Ba^{++}$ .

Dans nos essais on a optés à l'utilisation d'un milieu similaire composé de 3.5% de NaCl

TABLE 4.1: Tableau des résultats de l'analyse physico-chimique des eaux de l'effluent Quartzite de la direction Hamra de la direction régionale Rhourde-Nouss

|                       |           |         |
|-----------------------|-----------|---------|
| Paramètres            | RNZ 124   |         |
| pH à 20° C (sur site) | 3.6       |         |
| pH à 20°C             | 3.0       |         |
| Cations               | mg/l      | Méq     |
| $Ca^{++}$             | 25282.46  | 1264.12 |
| $Mg^{++}$             | 5778.43   | 475.20  |
| $Na^{+}$              | 53380.00  | 2320.87 |
| $K^{+}$               | 3172.00   | 81.33   |
| $Ba^{++}$             | 2605.10   | 37.93   |
| $Fe^{++}$             | 42.15     | 1.50    |
| $Sr^{++}$             | 1864.00   | 42.54   |
| TOTAL                 | 92124.15  | 4223.52 |
| Anions                | mg/l      | Méq     |
| $Cl^{-}$              | 152461.60 | 4299.90 |
| $CO^{-3}$             | 0.00      | 0.00    |
| $HCO^{-3}$            | 0.00      | 0.00    |
| $SO^{-4}$             | 0.00      | 0.00    |
| TOTAL                 | 152461.60 | 4299.90 |
| Extrait sec mg/l      | 255570    |         |

### 4.3.3 Méthodes de mesure électrochimique

Dans le cadre de cette étude électrochimique de la corrosion, nous avons utilisé trois méthodes principales qui sont :

1. Méthode potentiométrique, ou mesure du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion).
2. Méthode de voltampérométrie cyclique
3. Méthode de voltampérométrie linéaire (polarisation potentiodynamique).
4. Méthode d'impédancemétrie.

#### **4.3.3.1 Mesure du potentiel à l'abandon (suivie du potentiel en circuit ouvert)**

La détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique, afin de mesurer le potentiel libre de l'électrode au cours du temps d'immersion dans l'électrolyte sans courant imposé, nous utilisons la méthode potentiométrique qui consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps  $E=f(t)$  [16].

Le potentiel tend à se stabiliser vers une valeur d' $E_{corr}$  qui correspond au potentiel de corrosion du matériau. Le tracé des courbes de voltampérométrie nécessite la connaissance du potentiel libre, ce dernier permet de fixer le domaine de balayage de la rampe de potentiel. Dans nos essais le temps d'immersion pour atteindre l'état stationnaire dépend des échantillons immergés dans l'électrolyte[16].

#### **4.3.3.2 Méthode de voltampérométrie cyclique**

L'essai consiste à effectuer un balayage en potentiel du domaine cathodique vers le domaine anodique (l'intervalle de potentiel déterminé), puis retour instantané vers le domaine cathodique [17].

Les courbes de polarisation cyclique peuvent donner des informations utiles sur la reconstitution du film passif par la détermination du potentiel de repassivation ( $E_{rp}$ ) [17].

#### 4.3.3.3 Méthode de Voltampérométrie linéaire (polarisation potentiodynamique)

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à balayer une gamme de potentiels du domaine anodique au domaine cathodique avec une vitesse constante du potentiel. A la fin de chaque essai on obtient une courbe de polarisation  $f(E) = \log I$ .

#### 4.3.3.4 Méthode d'impédancemétrie

Elle est de plus en plus utilisée en électrochimie aussi bien pour des études académiques que pour des applications industrielles pour caractériser les processus aux électrodes [18].

Cette technique repose sur l'analyse de la réponse en courant (en potentiel) à une perturbation de faible amplitude, souvent sinusoïdale, du potentiel (du courant) [18].

L'impédance contient des informations sur les processus qui se déroulent à l'interface (réactions électrochimiques et chimiques, diffusion, . . .) et sur sa structure [18].

Tracée dans un plan complexe ( $\text{Re}[Z(f)]$ ,  $-\text{Im}[Z(f)]$ ), la limite haute fréquence donne généralement la résistance de l'électrolyte et la limite basse fréquence la résistance de polarisation (inverse de la pente de la courbe courant-tension)[18].

Les résultats expérimentaux peuvent être interprétés de deux façons. D'une part, on peut chercher un circuit équivalent ayant la même impédance [18].

D'autre part, on peut chercher un modèle mettant en jeu les équations cinétiques décrivant les réactions et le transport de matière et après linéarisation, calculer une impédance théorique qui peut être comparée aux données expérimentales[18].

#### 4.3.4 Paramètre des essais électrochimiques

Les échantillons ont été étudiés sans et avec inhibiteur à 25°C, sous une pression atmosphérique.

La température est maintenue grâce à un régulateur de température.

Les paramètres expérimentaux réglés pour chaque échantillon, sont pilotés et traités à l'aide du logiciel VoltaMaster 4.0 et sont résumés dans le tableau (4.2)

TABLE 4.2: Les paramètres des essais d'électrochimies

| Méthodes utilisées                | Paramètres fixes                    | Valeurs pour l'acier<br>13 % Cr | Valeurs pour l'acier<br>22% Cr |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Potentiel en circuit<br>ouvert    | Courant imposé                      | I=0 circuit ouvert              | I=0 circuit ouvert             |
|                                   | Densité de l'acier                  | 54.25g/mol                      | 47.65g/mol                     |
|                                   | Temps d'immersion                   | 60min                           | 60min                          |
| Polarisation<br>potentiodynamique | Potentiel initial                   | -1000mV                         | -1000mV                        |
|                                   | Potentiel final                     | 1500mV                          | 1500mV                         |
|                                   | Vitesse de balayage<br>du potentiel | 2mV/s                           | 2mV/s                          |
|                                   | Densité de l'acier                  | 7.73                            | .7.85                          |
| Méthode<br>d'impédancemétrie      | Fréquence initial                   | 100mHz                          | 100mHz                         |
|                                   | Fréquence finale                    | 100KHz                          | 100KHz                         |

### 4.3.5 Examen du film passif

#### 4.3.5.1 Evaluation microscopique des piqûres

Après chaque essai d'électrochimie, les échantillons doivent être observés au microscope optique (mise en évidence de la corrosion par piqûres).

#### 4.3.5.2 Analyse des produits de corrosion

Les échantillons choisis sont issus de l'essai de corrosion à 25°C et à 50° C.

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

**L'imagerie par microscopie électronique à balayage :** La microscopie électronique à balayage (MEB) a le gros avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'un cliché permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre.

**Le principe de la microscopie MEB** Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon [15]. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [15].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc [15].

**Appareillage** Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type ZEISS GeminiSEM 300 qui se trouve au niveau de (CRTI) (figure 4.8) [15]

Cette technique classique permet d'observer différents types de contraste, de composition des phases, contrastes cristallins et contrastes de potentiel, et peut être combinée à une analyse chimique par rayons X. La tension d'accélération, le diamètre de la sonde, la distance de travail, le type d'électrons et l'échelle sont montrés sur les images obtenues [15].



FIGURE 4.7: Microscope électronique à balayage de type ZEISS GeminiSEM 300.

[15]



# Chapitre 5

## Résultats et interprétations

## 5.1 Résultats d'étude métallographique

### 5.1.1 Composition chimique

Les résultats de l'étude concernant la composition chimique des échantillons sont confinés dans le tableau 5.1 :

### 5.1.2 L'observation microstructurale :

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

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

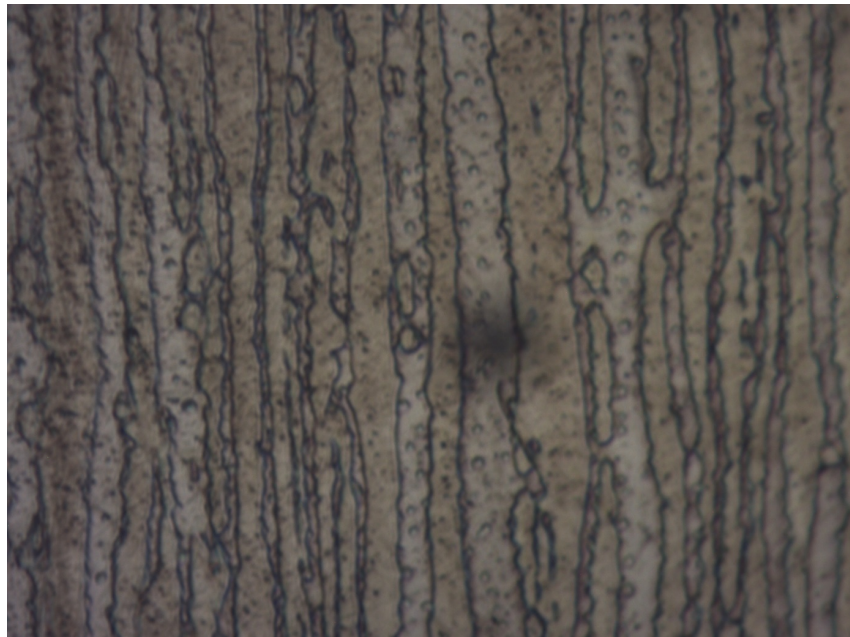


FIGURE 5.1: Microstructure de l'acier inoxydable austéno-ferritique à 22% Cr. 50X.

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

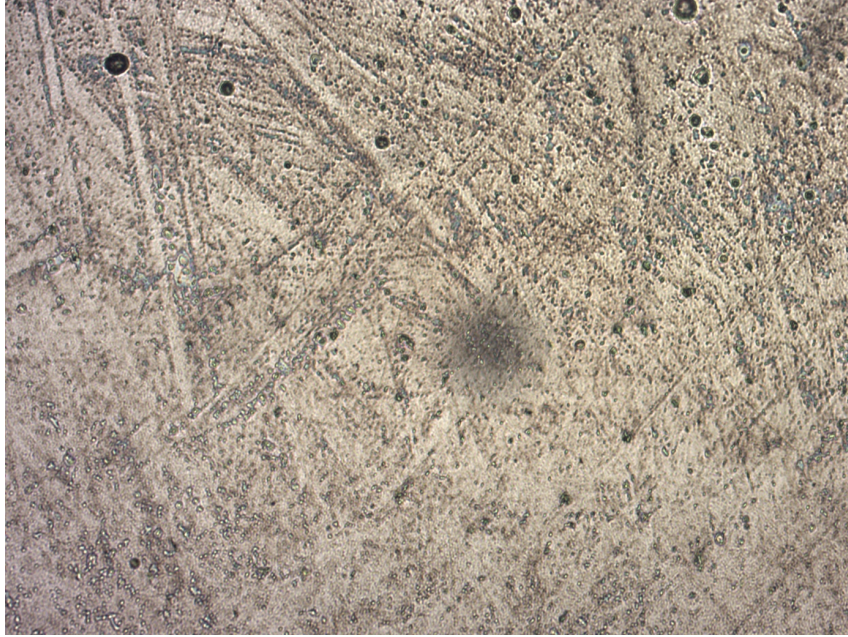


FIGURE 5.2: Microstructure de l'acier inoxydable martensitique à 13% Cr. 50X.

## 5.2 Résultats de l'étude électrochimique

### 5.2.1 Etude électrochimique sans inhibiteur de corrosion

Essais électrochimiques à 25 °C :

#### 5.2.1.1 Résultats de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique :

- Polarisation potentiodynamique :

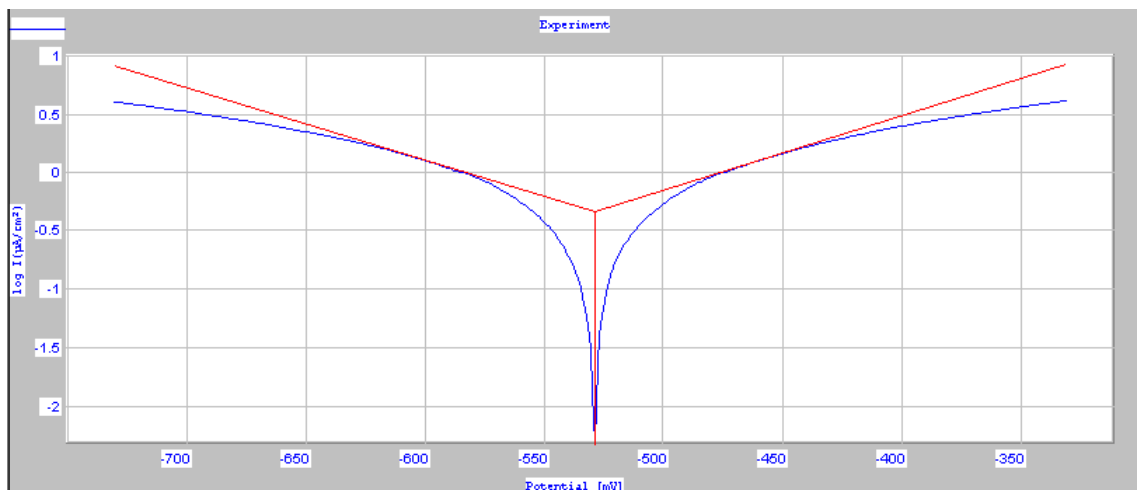


FIGURE 5.3: Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique à 25°C.

- Impédancemétrie :

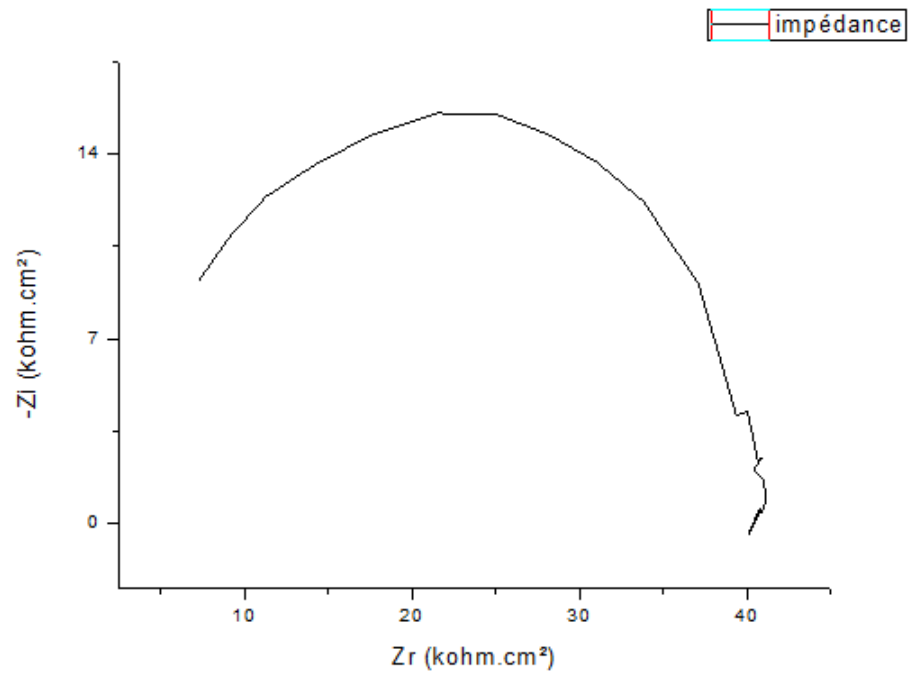


FIGURE 5.4: Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique à 25°C.

### 5.2.1.2 Résultats sur l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) :

Essais électrochimiques à 25 °C :

- polarisation cyclique :

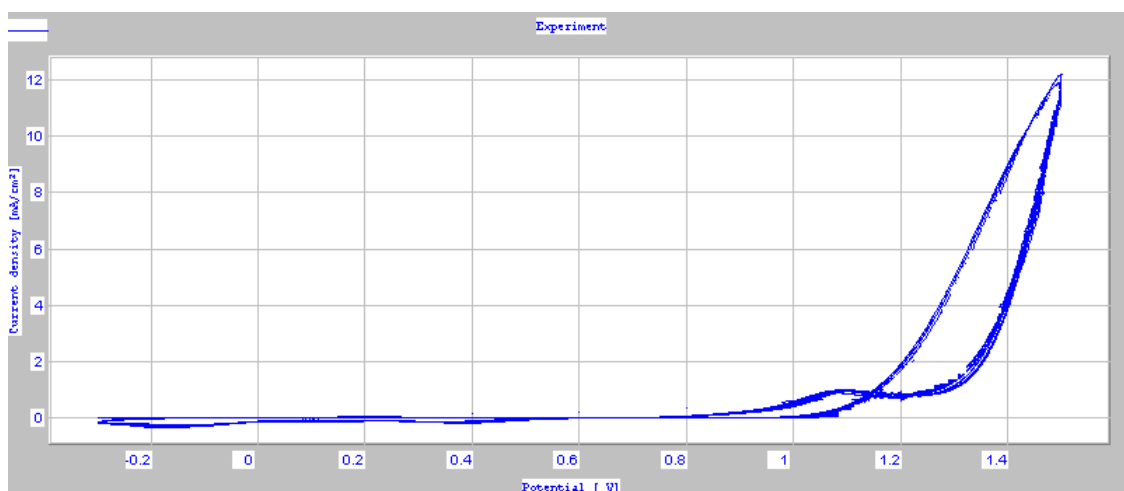


FIGURE 5.5: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) à 25°C

- Polarisation potentiodynamique :

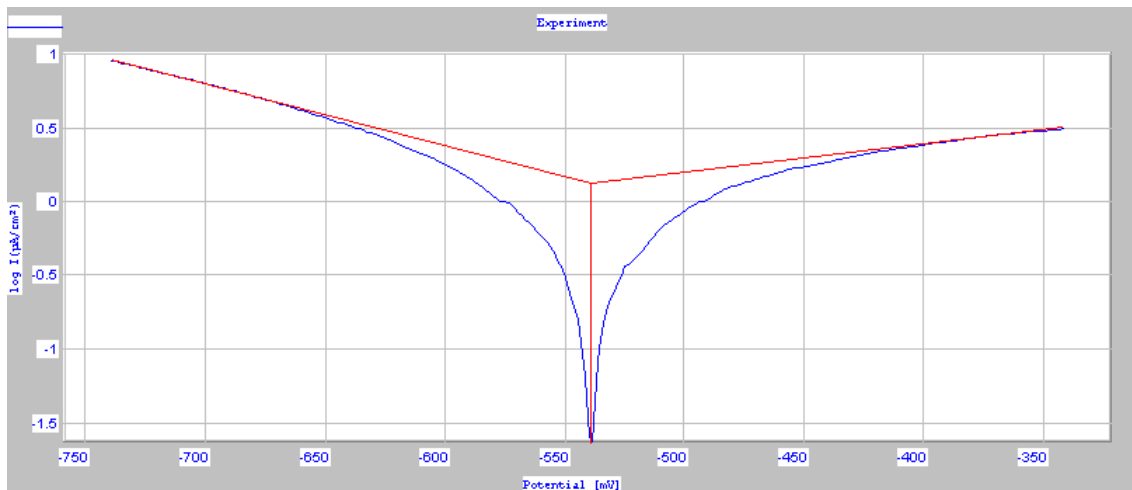


FIGURE 5.6: Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) à 25°C.

- Impédancemétrie :

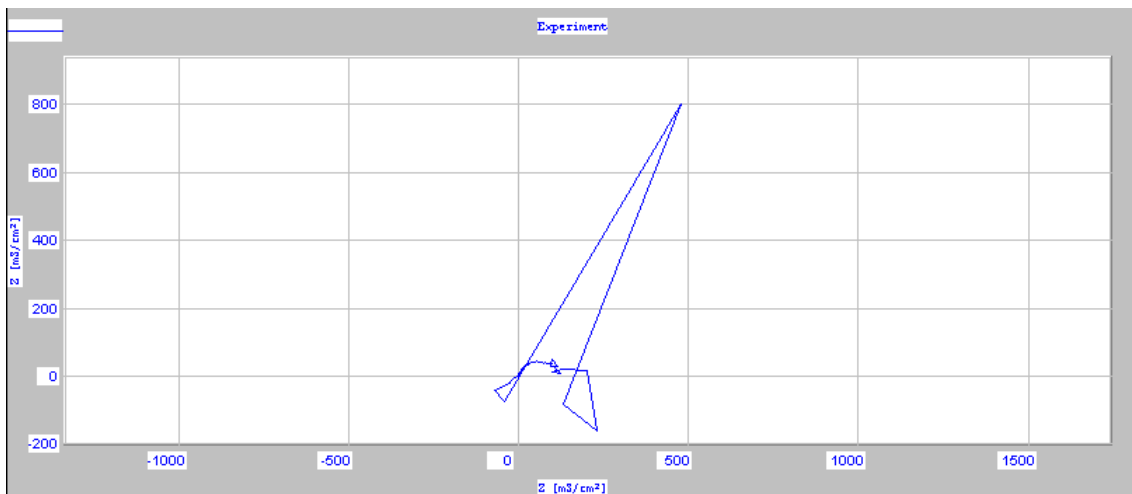


FIGURE 5.7: Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) à 25°C

### 5.2.1.3 Résultats sur l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) :

Essais électrochimiques à 25 °C :

- polarisation cyclique :

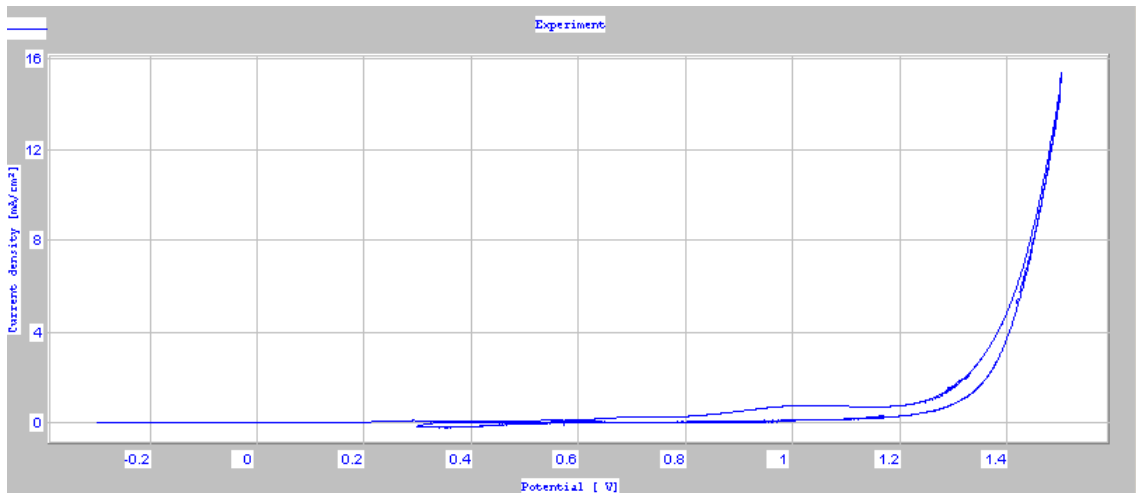


FIGURE 5.8: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) à 25°C

- Polarisation potentiodynamique :

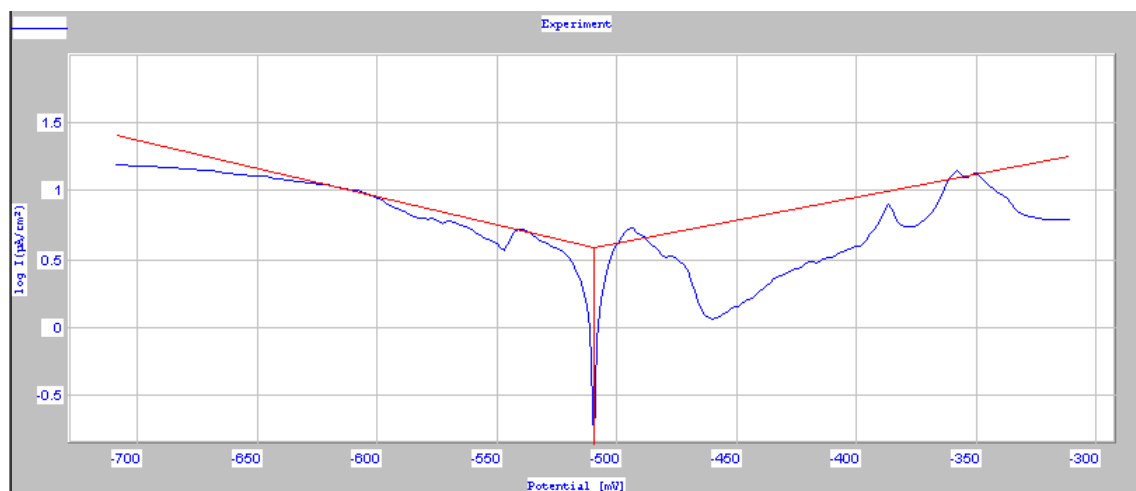


FIGURE 5.9: Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) à 25°C.

- Impédancemétrie :

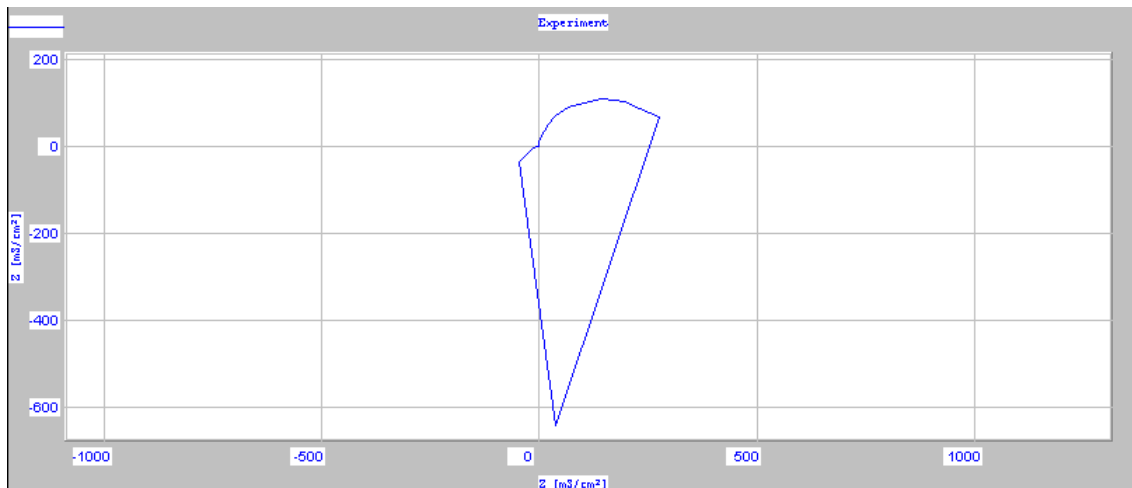


FIGURE 5.10: Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) à 25 °C.

## 5.2.2 Etude électrochimique avec inhibiteur de corrosion

Essais électrochimique avec l'inhibiteur de corrosion à 25°C :

Dans cette étude on a utilisé une quantité de 10ppm de l'inhibiteur (voir annexe 1)

### 5.2.2.1 Résultats sur l'acier inoxydable 13%Cr martensitique :

- polarisation cyclique :

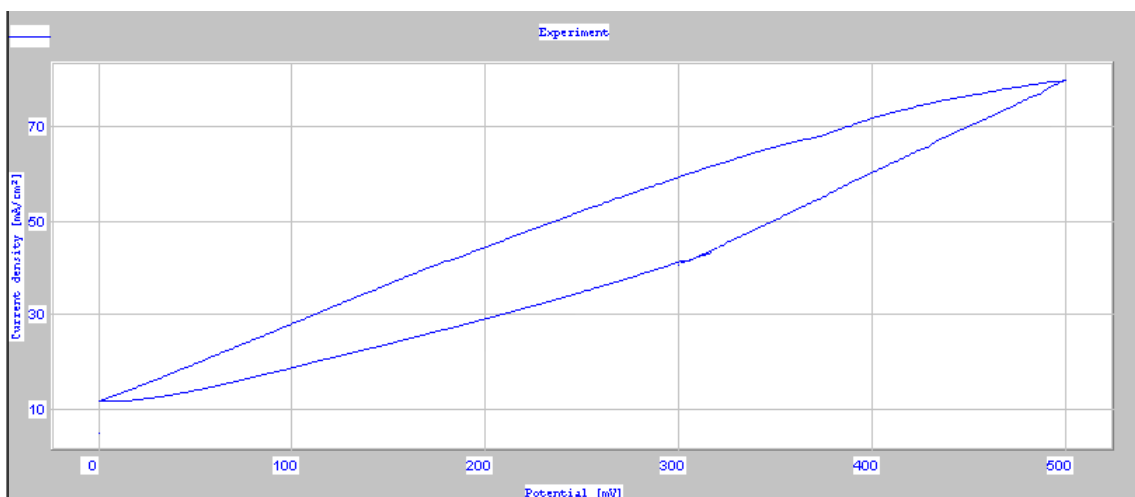


FIGURE 5.11: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique avec inhibiteur à 25°C.

- Polarisation potentiodynamique :

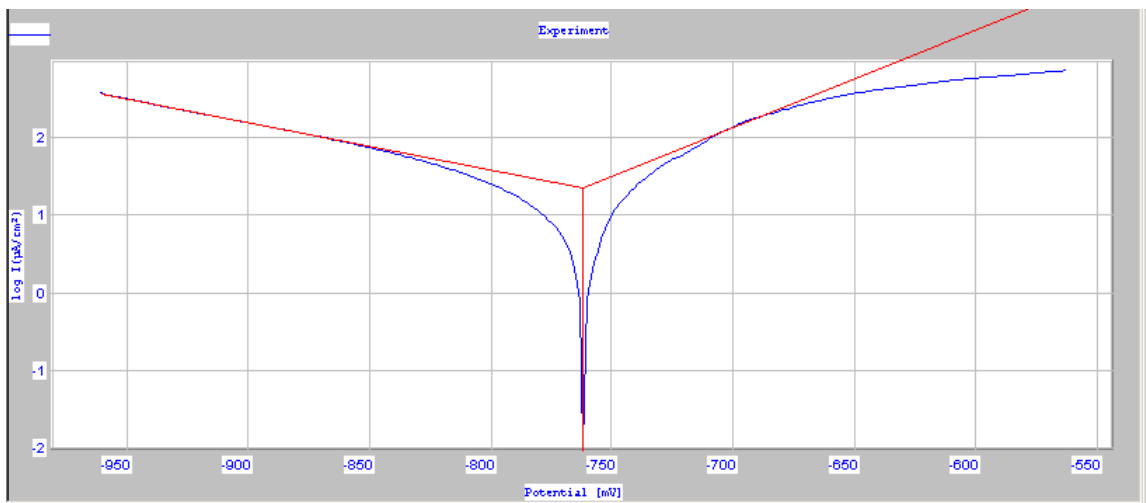


FIGURE 5.12: Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 13%Cr supermartensitique avec inhibiteur à 25°C.

- Impédancemétrie :

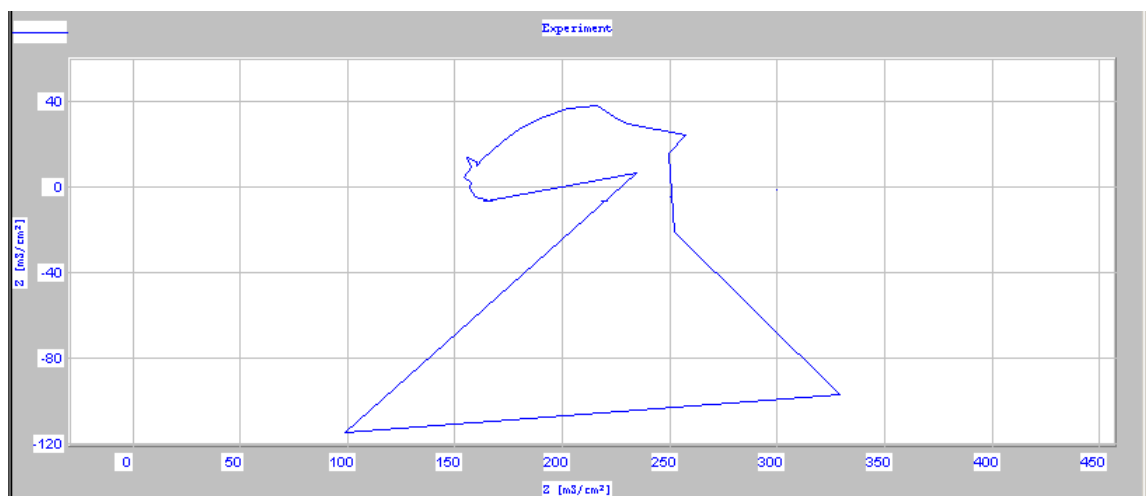


FIGURE 5.13: Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique avec inhibiteur à 25°C.



### 5.2.2.2 Résultats sur l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) :

- polarisation cyclique :

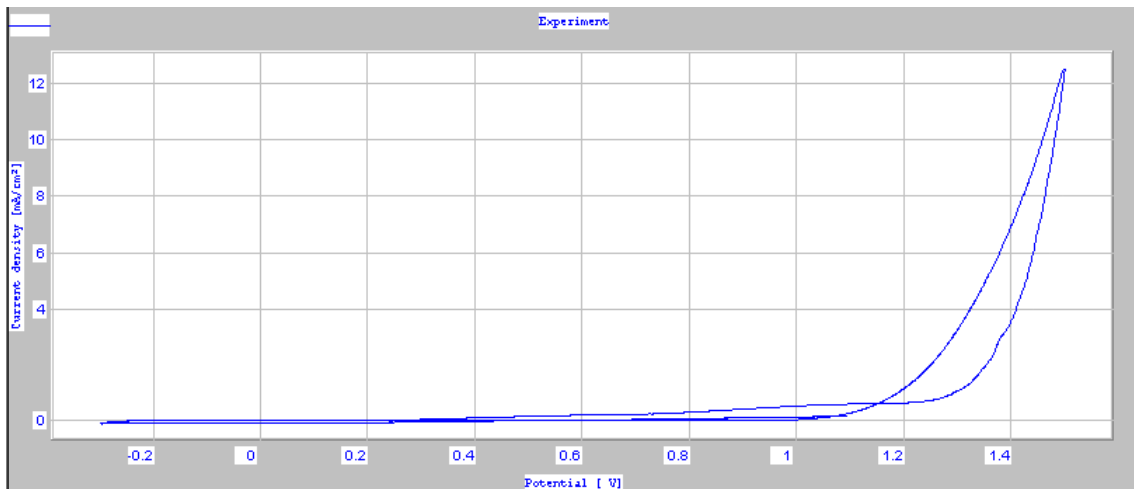


FIGURE 5.14: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) avec inhibiteur à 25°C.

- Polarisation potentiodynamique :

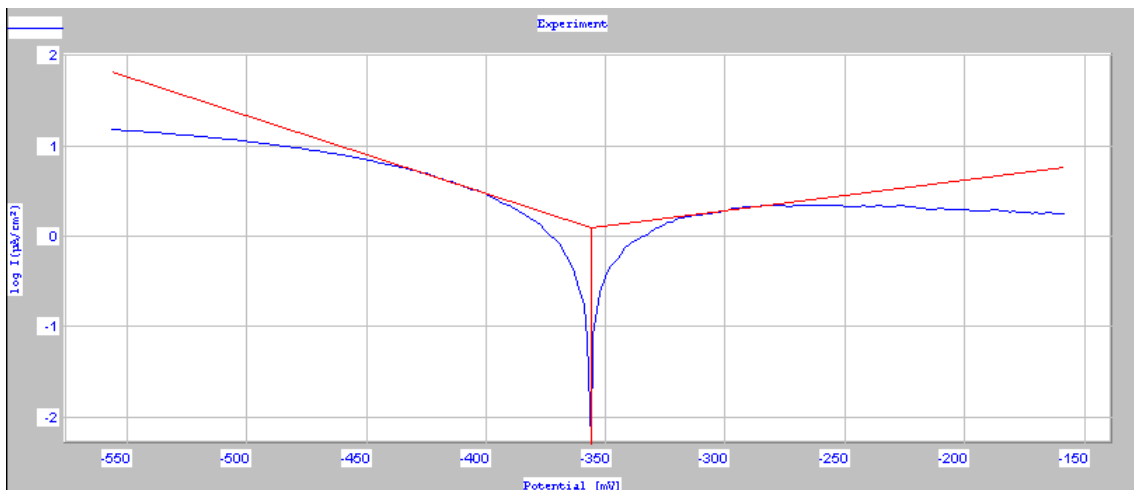


FIGURE 5.15: Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) avec inhibiteur à 25°C.

### 5.2.2.3 Résultats sur l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) :

- polarisation cyclique :

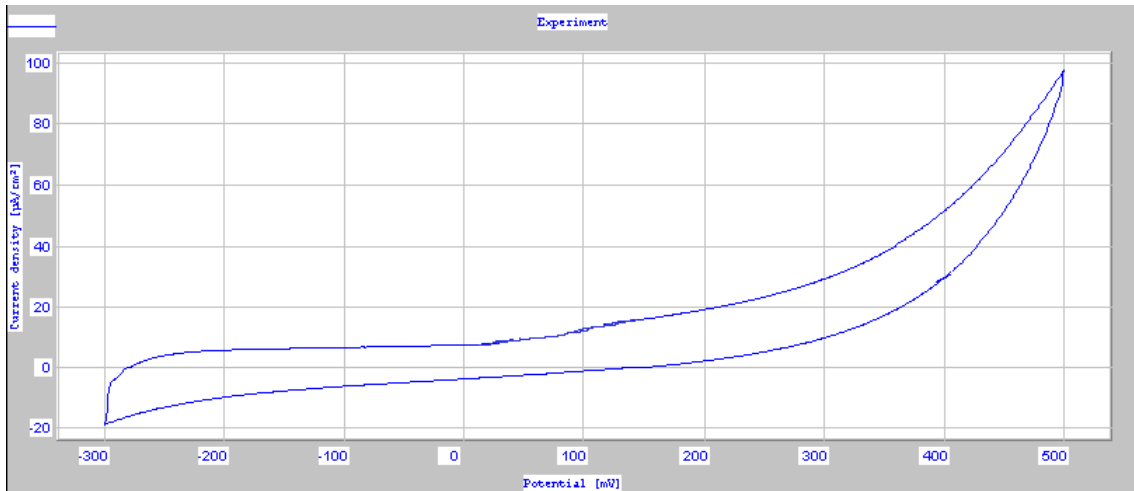


FIGURE 5.16: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) avec inhibiteur à 25°C.

- Polarisation potentiodynamique :

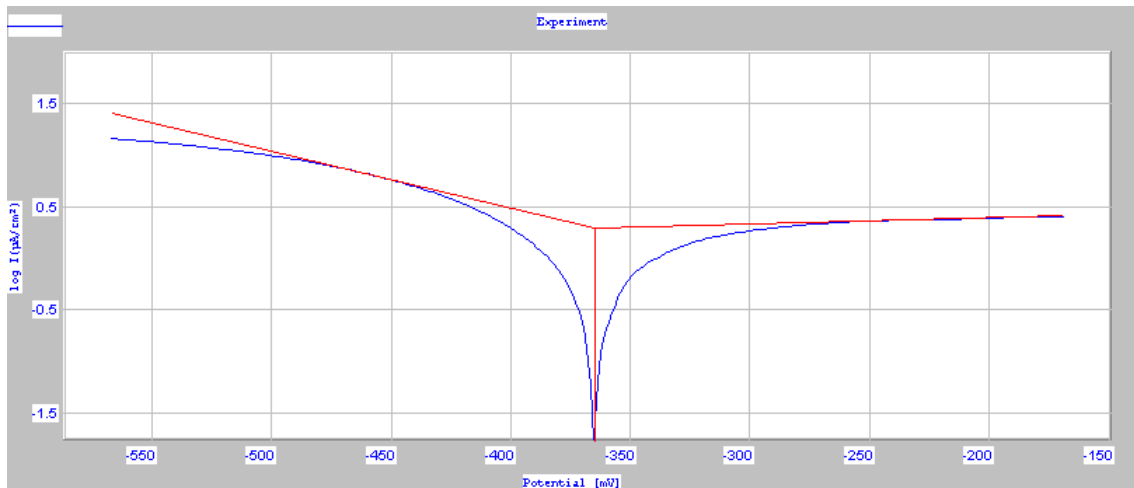


FIGURE 5.17: Courbe de Tafel de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) avec inhibiteur à 25°C.

- Impédancemétrie :

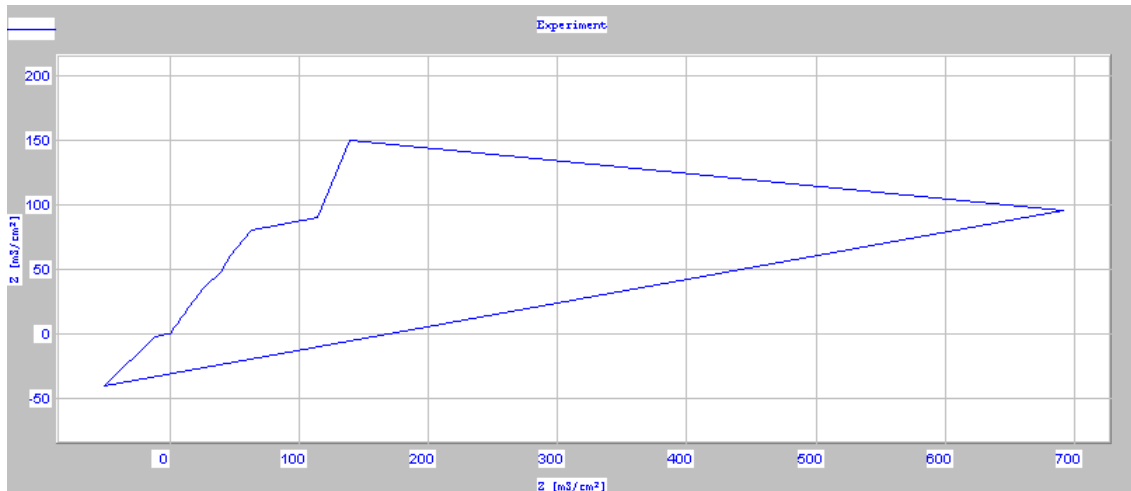


FIGURE 5.18: Courbe d'impédancemétrie de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) avec inhibiteur à 25°C.

### 5.2.3 Interprétation des résultats de l'électrochimie

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

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

Les valeurs obtenues pendant les essais électrochimiques sans et avec inhibiteur de corrosion sont résumées dans le tableau suivant :

TABLE 5.1: Tableau résumant les valeurs obtenues pendant les essais électrochimiques sans et avec inhibiteur de corrosion à 25°C.

| Essai                   | Nuance<br>d'acier                                    | E (i=0)<br>(mV) | $i_{corr}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | $R_p$<br>(Kohm $cm^2$ ) | $V_{corr}$<br>( $\mu m/an$ ) |
|-------------------------|------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 25°C sans<br>inhibiteur | Acier inoxydable<br>martensitique 13%Cr              | -529.2          | 20.4599                        | 55.58                   | 353.39                       |
|                         | Acier inoxydable<br>duplex 22%Cr<br>(métal d'apport) | -538.8          | 4.0341                         | 38.87                   | 42.81                        |
|                         | Acier inoxydable<br>duplex 22%Cr<br>(métal de base)  | -509.2          | 5.853                          | 5.44                    | 47.18                        |
| 25°C avec<br>inhibiteur | Acier inoxydable<br>martensitique<br>13%Cr           | -762.3          | 22.5838                        | 1.45                    | 264.8                        |
|                         | Acier inoxydable<br>duplex 22%Cr<br>(métal d'apport) | -356.4          | 1.2782                         | 19.05                   | 14.99                        |
|                         | Acier inoxydable<br>duplex 22%Cr<br>(métal de base)  | -365.1          | 1.9722                         | 22.32                   | 23.12                        |

- L'eau entraînée par le gaz brut est fortement minéralisée. La concentration en chlorures et dans l'intervalle de 100000 à 180000 mg/l.

La présence des ions de chlorures avec une telle concentration dans l'eau augmente sa corrosivité en réduisant en particulier le pouvoir protecteur de la surface en conduisant ainsi à des attaques localisées par effet de synergie. Cet effet de synergie dépend de la concentration des sels.

- Les potentiels de stabilisation pour chacun des aciers sont proches.
- La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la nuance d'acier (martensitique et duplex) n'est pas négligeable.

- Le problème majeur rencontré avec l'usage de l'acier inoxydable martensitique à 13%Cr et l'acier inoxydable duplex à 22%Cr est le risque important résultant du développement aussi rapide du phénomène de la corrosion électrochimique localisée et profonde découlant de la présence importante des anions halogénures chlorures ( $Cl^-$ ) se manifestant par piqûres (pitting) et crevasses (grooves).

### Le mécanisme réactionnel

Se déroule en 3 étapes ; comme suit :

#### 1ère Etape : Effet d'adsorption :

Les anions halogénures chlorures ( $Cl^-$ ) s'adsorbent sur les zones (plages) de la surface superficielle de l'acier inoxydable martensitique à 13%Cr partiellement protégée ou non protégée (non passivée) par le film protecteur de passivation développé par les éléments d'additions (d'alliages), tels que Chrome, Manganèse, Nickel, Cuivre et molybdène attribuent et confèrent aux aciers d'une part, une couche de passivation épaisse et résistante, répartie uniformément sur toute la surface de la matrice mère, assurant une bonne résistance à la corrosion électrochimique et d'autre part, améliorant encore d'autant plus les caractéristiques de l'acier.

Or que l'acier inoxydable martensitique à 13%Cr est moyennement pourvu en éléments d'alliages, ce qui justifie le manque appréciable du film protecteur de passivation, d'où les anions halogénures chlorures ( $Cl^-$ ) s'adsorbent donc facilement aux zones non protégées (non passivées) par le film protecteur.

Le processus d'adsorption se développe facilement en présence des trois (03) facteurs suivants :

- 1 ( $Cl^-$ ) est un anion très fort, classé en seconde position après l'anion ( $F^-$ ) dans le rang d'activité des halogènes, donnant les acides correspondants forts (HF et HCL), donc les anions chlorures sont stimulateurs de la corrosion électrochimique.
- 2 Faible masse atomique MA de MA ( $Cl^-$ ) = 35,5 UMA (unité masse atomique).
- 3 Absence ou insuffisance dans l'acier des éléments d'additions de passivation et particulièrement l'élément molybdène.

**2ème Etape : Effet de mobilité**

Les anions halogénures chlorures ( $Cl^-$ ) modifient les liaisons inter granulaires, d'où naissance de l'effet de mobilité favorisant la dislocation (détachement) des grains du réseau cristallin de la matrice mère de l'acier.

**3ème Etape : Effet électrochimique**

Etant donné que l'acide chlorhydrique (HCL) est déjà formé selon le mécanisme suivant :

Le sel (Na Cl) est un électrolyte fort, d'où en milieu aqueux se dissocie complètement.

**Effet de l'affinité électrochimique :**

le mécanisme réactionnel de la corrosion électrochimique de type inter granulaire se déclenche automatiquement par la présence simultanée des deux (02) acides ( $H_2CO_3$  et HCL), phénomène connu sous l'effet de synergie qui ne fait que stabiliser davantage les constantes de dissociation et augmenter la force ionique en protons ( $H^+$ ) du milieu aqueux qui devient très agressif (corrosif) sur les zones non protégées (non passivées) par les éléments d'additions, formant ainsi donc des plages anodiques propices à la migration du Fe vers l'interface.

## 5.3 Résultats de l'examen du film passif

### 5.3.1 Evaluation microscopique des piqûres de l'acier inoxydable 22%Cr duplex après l'étude électrochimique sans inhibiteur de corrosion à 25°C :

- Acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) :



FIGURE 5.19: Observation au microscope optique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal d'apport) après l'étude électrochimique à 25°C.50X.

- Acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) :

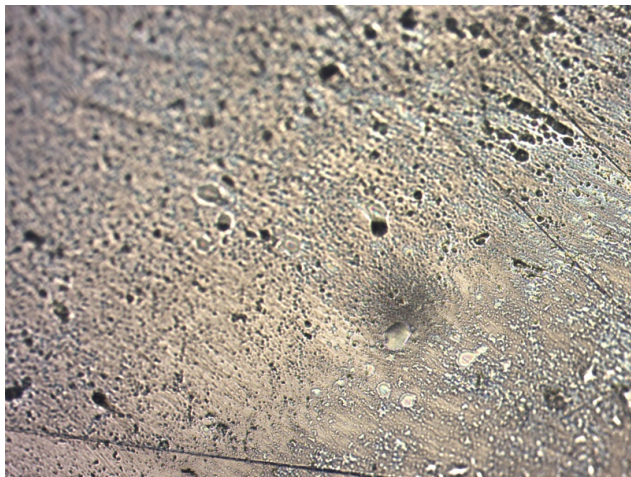


FIGURE 5.20: Observation au microscope optique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) après l'étude électrochimique à 25°C.50X.

### 5.3.2 Evaluation microscopique des piqûres des échantillons après l'étude électrochimique avec inhibiteur de corrosion à 25°C :

- Acier inoxydable 13%Cr martensitique

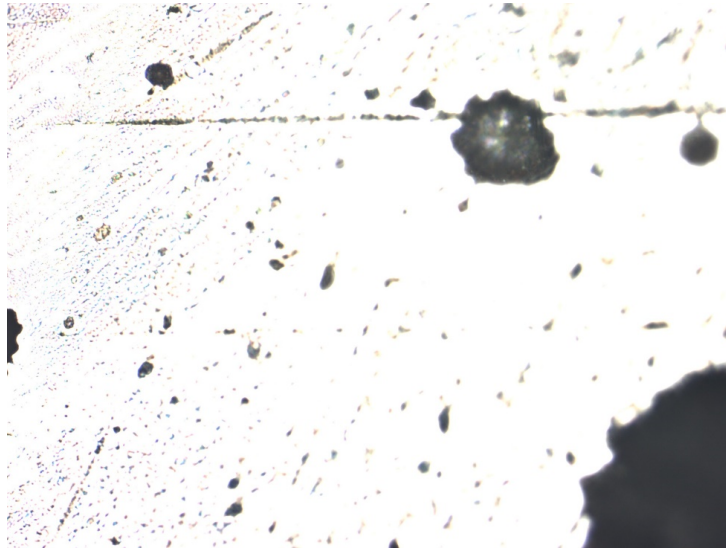


FIGURE 5.21: Observation au microscope optique de l'acier inoxydable 13%Cr martensitique après l'étude électrochimique avec inhibiteur à 25°C.50X.

- Acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) :

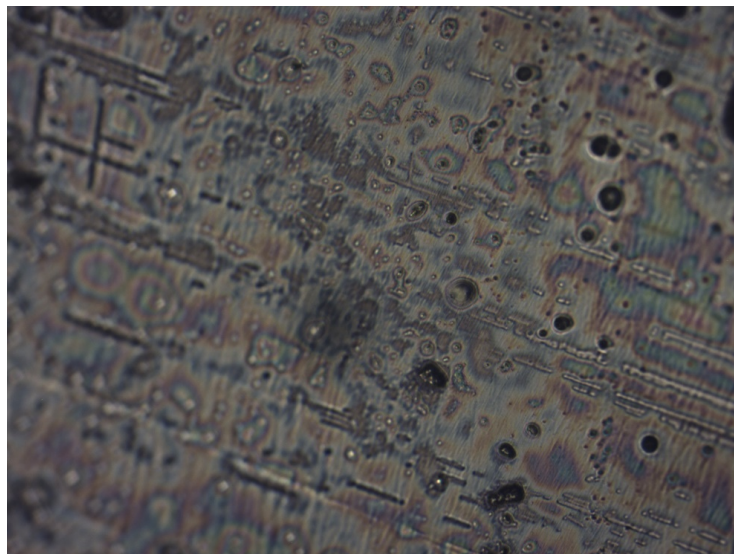


FIGURE 5.22: Observation au microscope optique de l'acier inoxydable 22%Cr duplex (métal de base) après l'étude électrochimique à 25°C.50X.



### 5.3.3 Résultats du MEB :

#### 5.3.3.1 A 25°C :

- Acier inoxydable à 13%Cr :

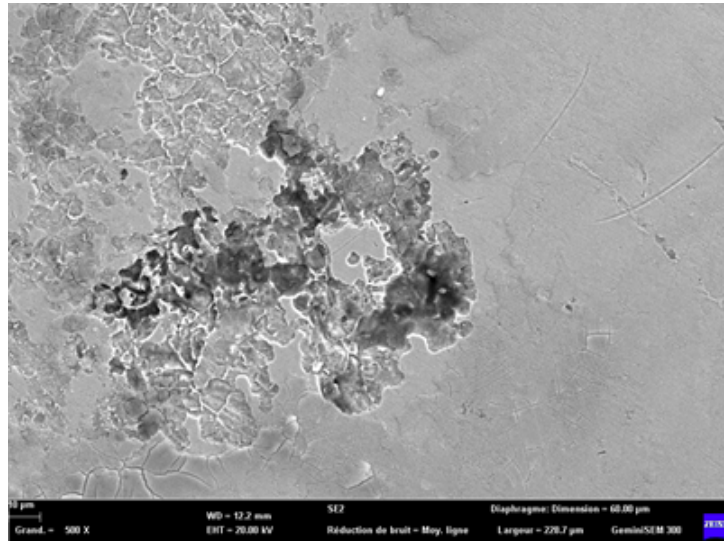


FIGURE 5.23: Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 500X.

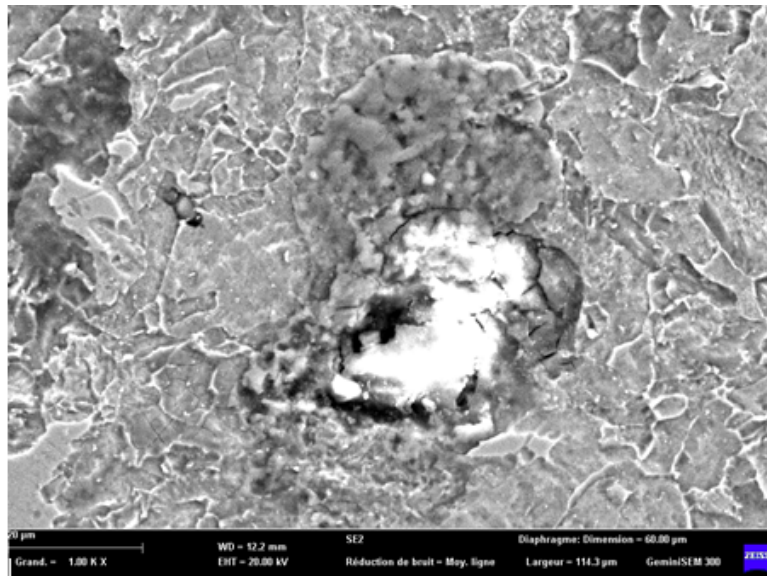


FIGURE 5.24: Observation à 25°C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB.1.00 k X.

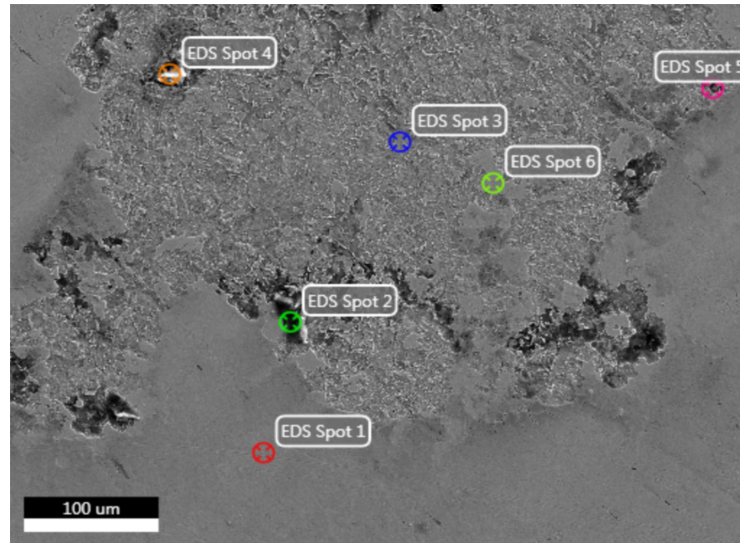


FIGURE 5.25: Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 200X.

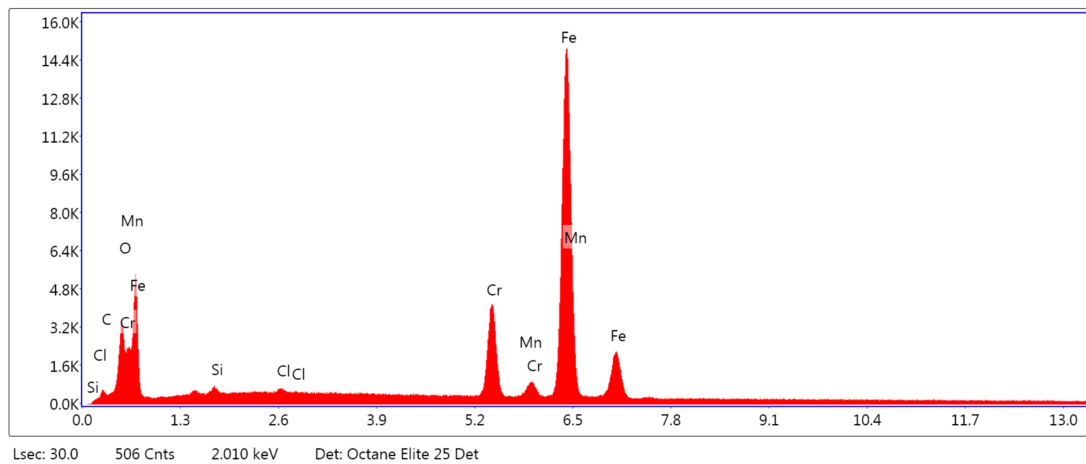


FIGURE 5.26: EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C.

TABLE 5.2: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 2.10     | 8.17     | 14.49   |
| O K     | 4.11     | 12.03    | 8.02    |
| SiK     | 0.33     | 0.55     | 17.72   |
| ClK     | 0.27     | 0.35     | 23.55   |
| CrK     | 11.47    | 10.33    | 3.66    |
| MnK     | 0.45     | 0.38     | 27.80   |
| FeK     | 81.28    | 68.18    | 1.94    |

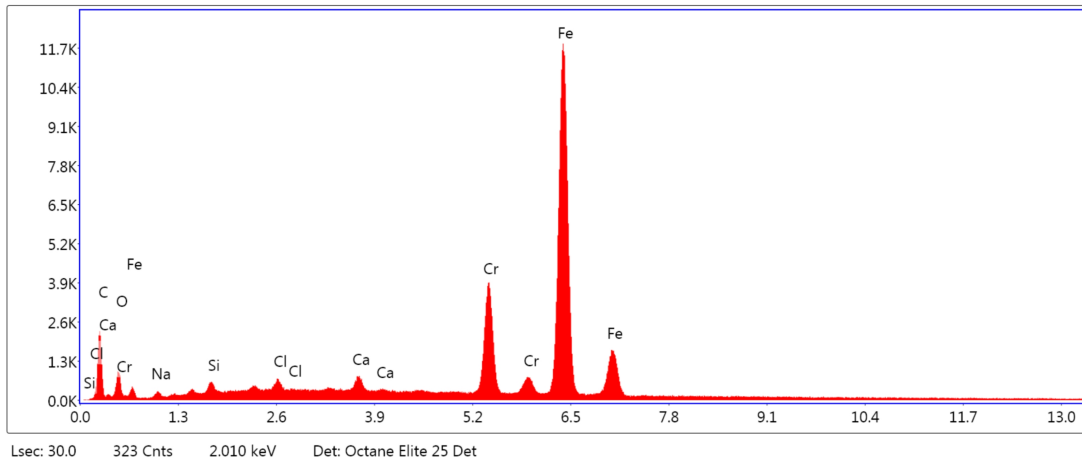


FIGURE 5.27: EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C.

TABLE 5.3: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 14.91    | 43.20    | 9.68    |
| O K     | 1.35     | 2.95     | 11.43   |
| NaK     | 0.57     | 0.87     | 18.89   |
| SiK     | 0.27     | 0.34     | 18.28   |
| ClK     | 0.45     | 0.44     | 12.24   |
| CaK     | 1.14     | 0.99     | 6.58    |
| CrK     | 12.14    | 8.12     | 3.35    |
| FeK     | 69.17    | 43.10    | 1.96    |

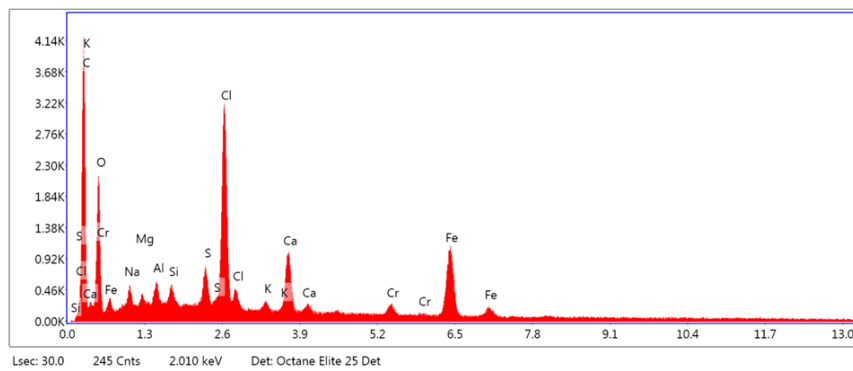


FIGURE 5.28: EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C.

TABLE 5.4: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 50.50    | 67.30    | 12.50   |
| O K     | 21.19    | 21.20    | 10.56   |
| NaK     | 2.11     | 1.47     | 10.48   |
| MgK     | 0.45     | 0.30     | 13.95   |
| AlK     | 0.69     | 0.41     | 9.66    |
| SiK     | 0.54     | 0.31     | 10.08   |
| S K     | 1.25     | 0.62     | 6.08    |
| ClK     | 7.63     | 3.44     | 2.37    |
| K K     | 0.43     | 0.18     | 13.13   |
| CaK     | 3.50     | 1.40     | 3.60    |
| CrK     | 1.04     | 0.32     | 12.46   |
| FeK     | 10.68    | 3.06     | 3.20    |

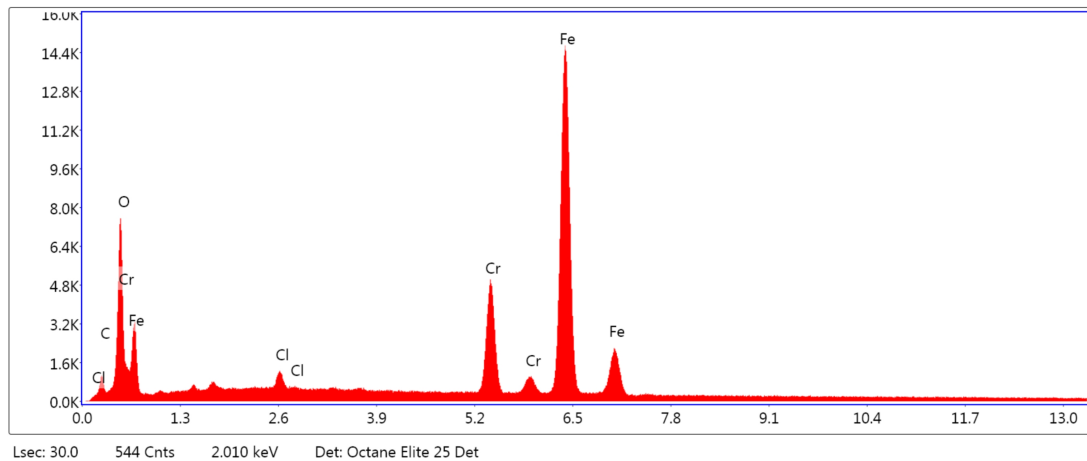


FIGURE 5.29: EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C.

TABLE 5.5: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 3.97     | 13.07    | 11.44   |
| O K     | 10.15    | 25.09    | 7.28    |
| ClK     | 0.87     | 0.97     | 10.67   |
| CrK     | 12.54    | 9.54     | 3.42    |
| FeK     | 72.47    | 51.33    | 1.95    |

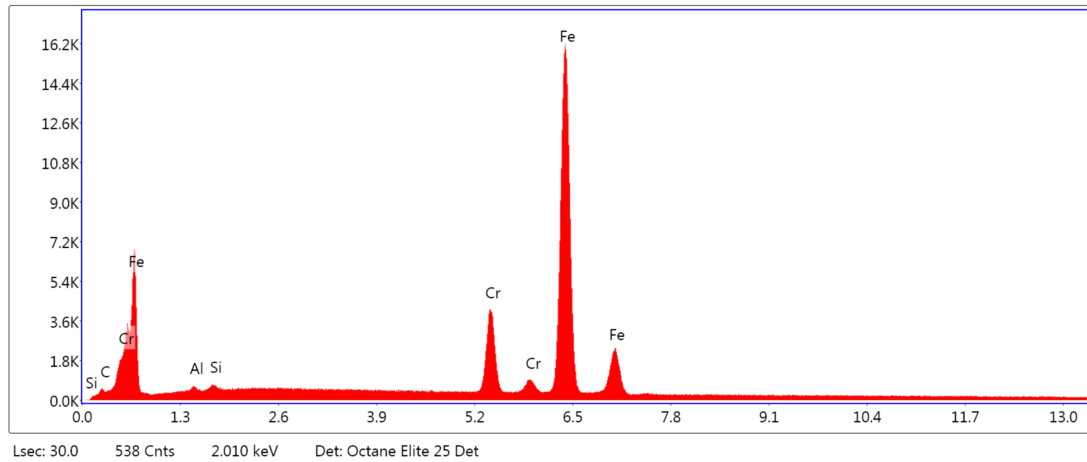


FIGURE 5.30: EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C.

TABLE 5.6: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 25 °C

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 2.14     | 9.12     | 14.39   |
| AlK     | 0.31     | 0.58     | 21.62   |
| SiK     | 0.31     | 0.56     | 19.27   |
| CrK     | 10.88    | 10.69    | 3.75    |
| FeK     | 86.37    | 79.05    | 1.93    |

### Acier inoxydable 22%Cr Ma

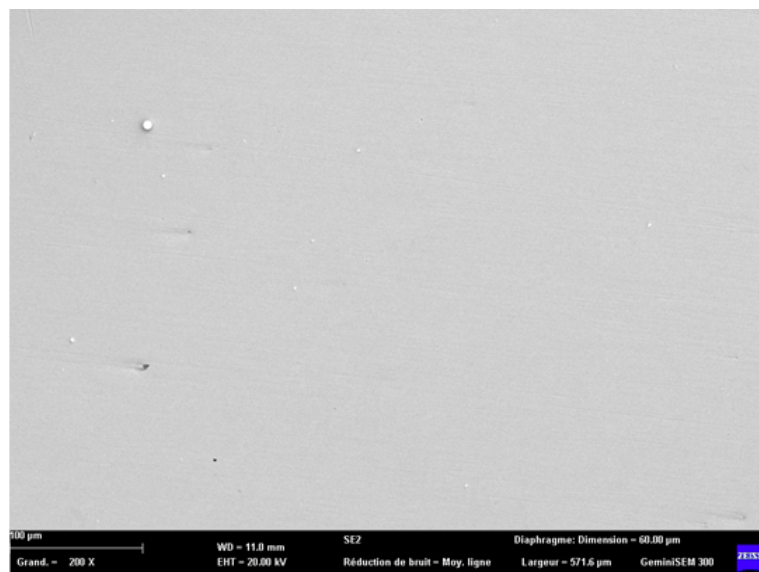


FIGURE 5.31: Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma au MEB. 200X.

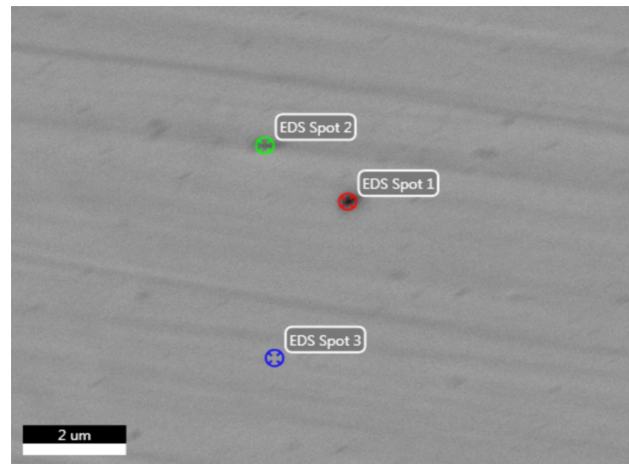


FIGURE 5.32: Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 22 % Cr Ma au MEB. 9.00 k X.

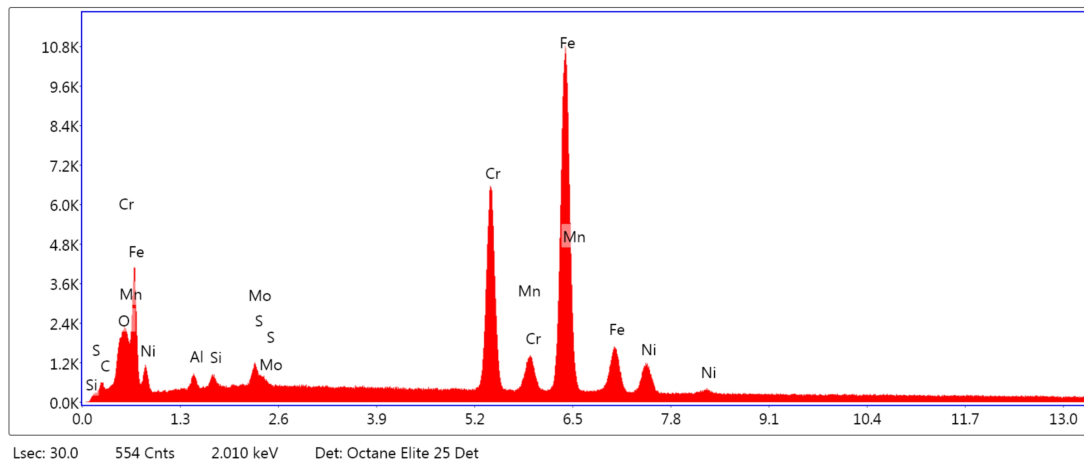


FIGURE 5.33: EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 25 °C.

TABLE 5.7: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 25 °C

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 2.36     | 9.58     | 14.51   |
| O K     | 1.60     | 4.87     | 10.54   |
| AlK     | 0.95     | 1.71     | 12.07   |
| SiK     | 0.66     | 1.14     | 13.21   |
| MoL     | 1.90     | 0.96     | 9.49    |
| S K     | 0.00     | 0.00     | 99.99   |
| CrK     | 21.56    | 20.19    | 2.79    |
| MnK     | 1.34     | 1.19     | 11.83   |
| FeK     | 61.35    | 53.49    | 2.32    |
| NiK     | 8.28     | 6.87     | 5.26    |

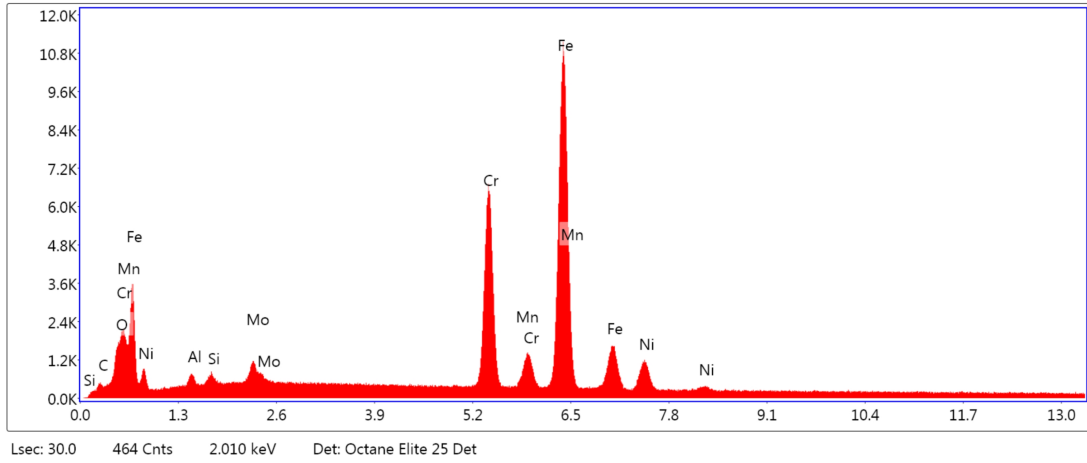


FIGURE 5.34: EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 25 °C

TABLE 5.8: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 25 °C

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 1.95     | 8.12     | 14.74   |
| O K     | 1.14     | 3.56     | 11.03   |
| AlK     | 0.67     | 1.24     | 14.34   |
| SiK     | 0.36     | 0.65     | 18.78   |
| MoL     | 1.67     | 0.87     | 6.09    |
| CrK     | 21.89    | 21.08    | 2.80    |
| MnK     | 1.35     | 1.23     | 12.71   |
| FeK     | 62.83    | 56.31    | 2.32    |
| NiK     | 8.13     | 6.93     | 5.31    |

## Acier inoxydable à 22%Cr Mb :

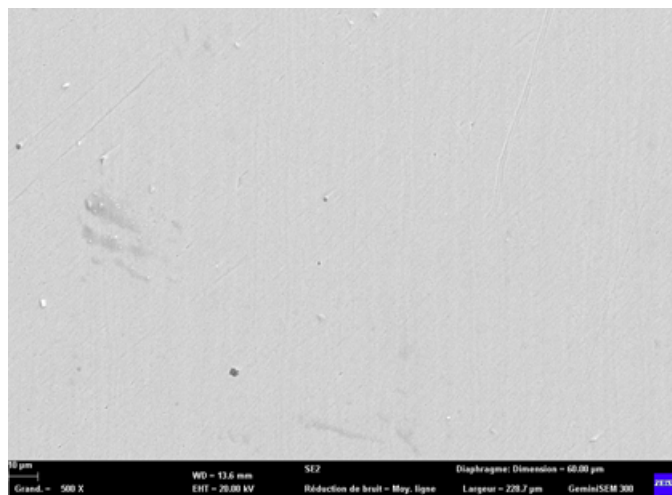


FIGURE 5.35: Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb au MEB. 500X.

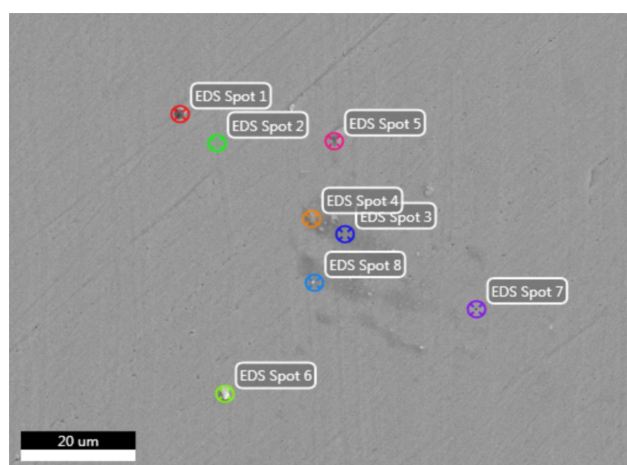


FIGURE 5.36: Observation à 25 °C de l'acier inoxydable à 22 % Cr Ma au MEB. 1.00 k X.



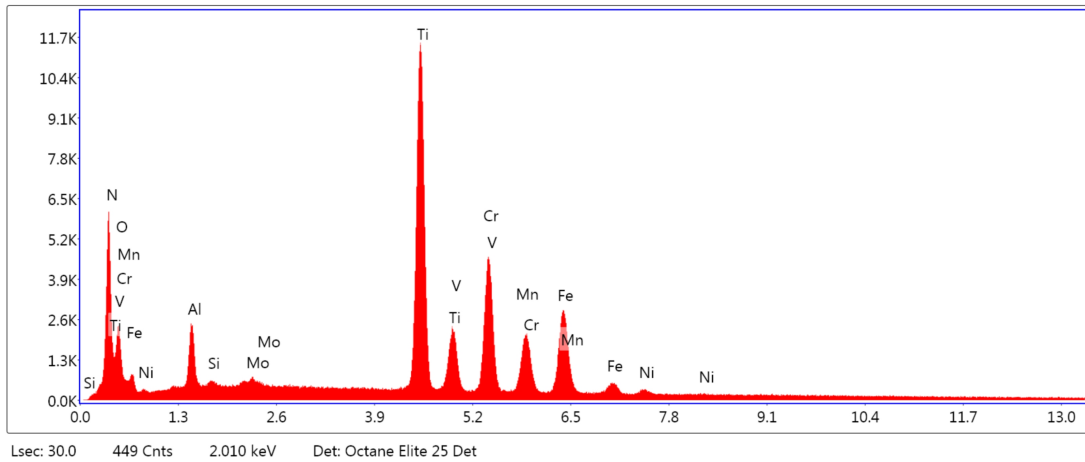


FIGURE 5.37: EDS Spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

TABLE 5.9: Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| N K     | 15.40    | 34.54    | 7.29    |
| O K     | 9.01     | 17.69    | 11.17   |
| AlK     | 3.00     | 3.49     | 7.94    |
| SiK     | 0.12     | 0.14     | 32.74   |
| MoL     | 0.60     | 0.20     | 19.09   |
| TiK     | 28.40    | 18.62    | 1.95    |
| V K     | 2.71     | 1.67     | 4.89    |
| CrK     | 17.12    | 10.34    | 2.80    |
| MnK     | 7.27     | 4.15     | 3.60    |
| FeK     | 15.10    | 8.49     | 3.09    |
| NiK     | 1.26     | 0.67     | 18.12   |

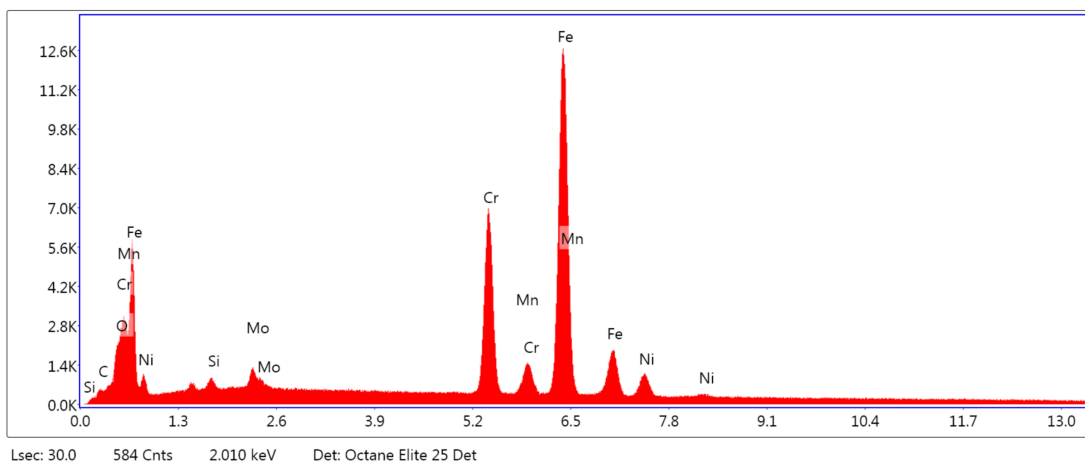


FIGURE 5.38: EDS Spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

TABLE 5.10: Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 1.07     | 4.61     | 20.43   |
| O K     | 1.13     | 3.67     | 10.55   |
| SiK     | 0.45     | 0.83     | 14.13   |
| MoL     | 1.75     | 0.95     | 9.49    |
| CrK     | 20.52    | 20.47    | 2.86    |
| MnK     | 1.41     | 1.34     | 10.86   |
| FeK     | 67.08    | 62.32    | 2.24    |
| NiK     | 6.58     | 5.82     | 5.50    |

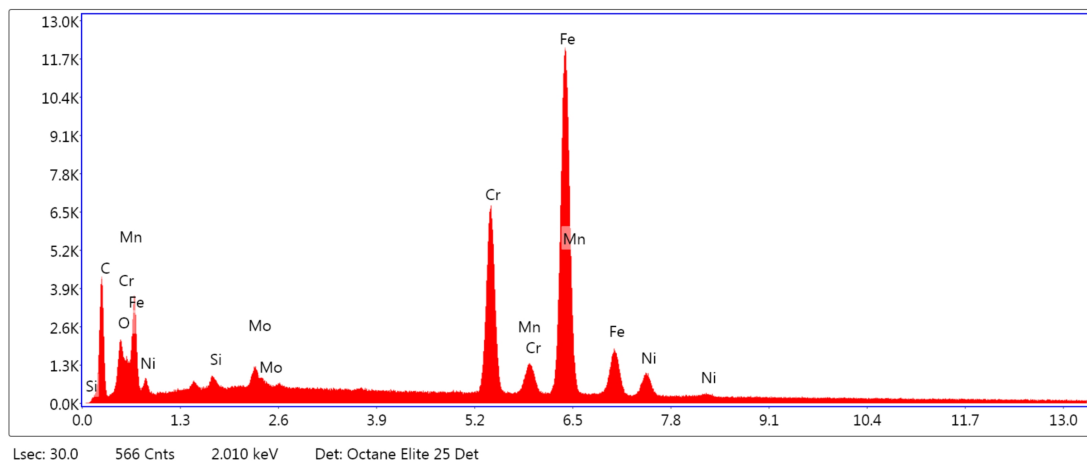


FIGURE 5.39: EDS Spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

TABLE 5.11: Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 19.34    | 50.42    | 9.26    |
| O K     | 2.83     | 5.54     | 9.60    |
| SiK     | 0.11     | 0.12     | 42.70   |
| MoL     | 0.99     | 0.32     | 8.89    |
| CrK     | 16.85    | 10.15    | 2.75    |
| MnK     | 1.22     | 0.69     | 9.47    |
| FeK     | 53.29    | 29.88    | 2.10    |
| NiK     | 5.37     | 2.87     | 5.05    |

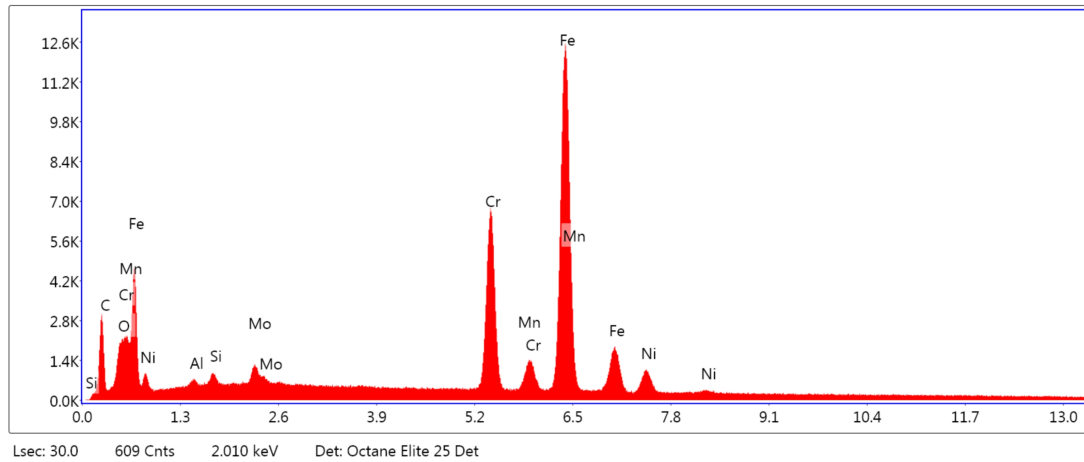


FIGURE 5.40: EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

TABLE 5.12: Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 15.11    | 43.79    | 9.53    |
| O K     | 1.70     | 3.69     | 10.05   |
| AlK     | 0.24     | 0.31     | 20.91   |
| SiK     | 0.38     | 0.47     | 13.88   |
| MoL     | 1.41     | 0.51     | 10.26   |
| CrK     | 17.21    | 11.52    | 2.80    |
| MnK     | 1.25     | 0.79     | 10.00   |
| FeK     | 57.14    | 35.62    | 2.13    |
| NiK     | 5.56     | 3.30     | 5.44    |

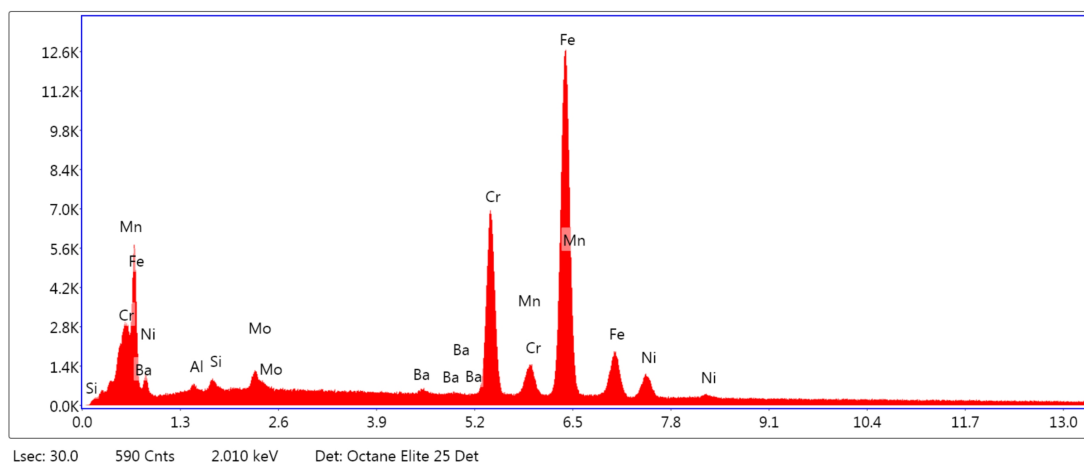


FIGURE 5.41: EDS Spot 5 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

TABLE 5.13: Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 5 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| AlK     | 0.30     | 0.62     | 21.40   |
| SiK     | 0.46     | 0.91     | 15.46   |
| MoL     | 1.64     | 0.95     | 9.72    |
| BaL     | 0.84     | 0.34     | 33.04   |
| CrK     | 20.78    | 22.14    | 2.85    |
| MnK     | 1.50     | 1.51     | 9.21    |
| FeK     | 67.39    | 66.84    | 2.26    |
| NiK     | 7.09     | 6.69     | 5.20    |

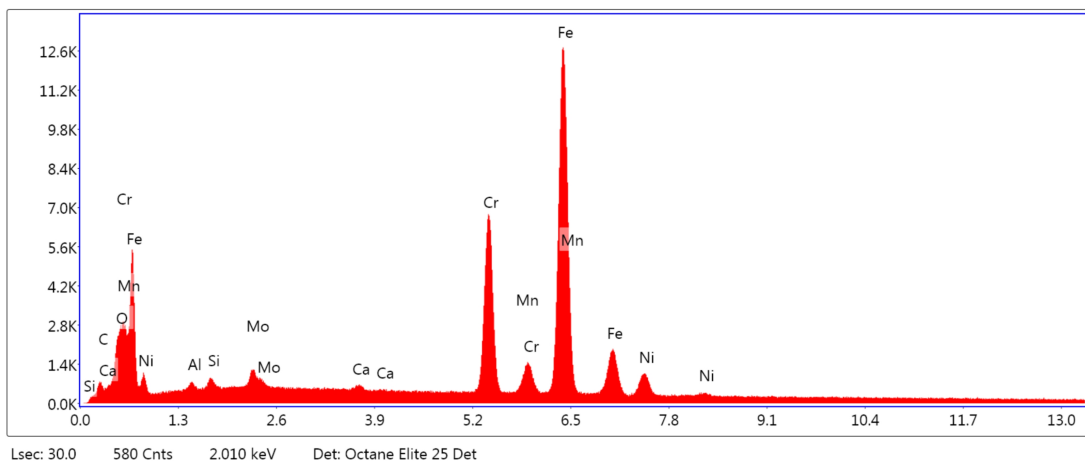


FIGURE 5.42: EDS Spot 6 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

TABLE 5.14: Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 6 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 2.46     | 9.94     | 14.27   |
| O K     | 1.94     | 5.88     | 8.93    |
| AlK     | 0.44     | 0.78     | 15.97   |
| SiK     | 0.41     | 0.70     | 14.90   |
| MoL     | 1.61     | 0.81     | 8.37    |
| CaK     | 0.16     | 0.20     | 36.64   |
| CrK     | 19.70    | 18.36    | 2.86    |
| MnK     | 1.57     | 1.38     | 8.01    |
| FeK     | 65.10    | 56.49    | 2.21    |
| NiK     | 6.61     | 5.46     | 5.56    |

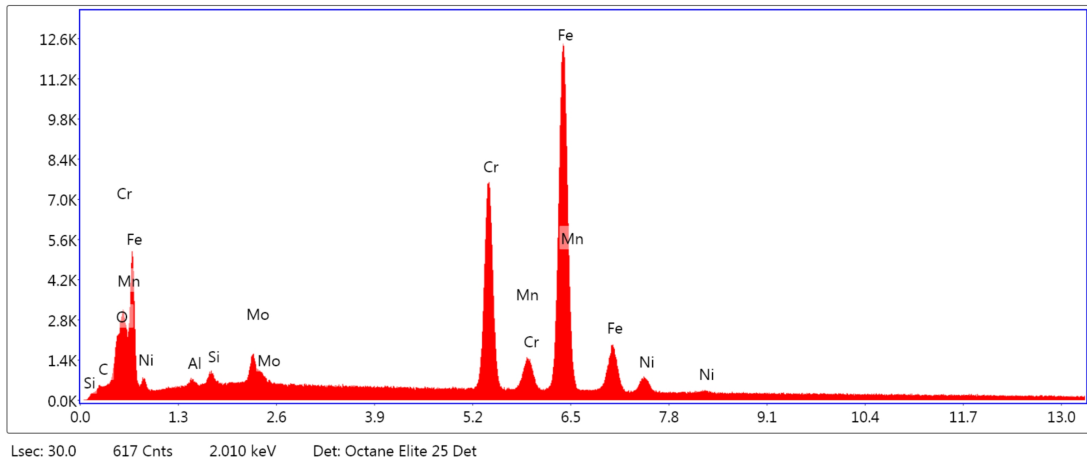


FIGURE 5.43: EDS Spot 7 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

TABLE 5.15: Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 7 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 0.45     | 1.97     | 46.74   |
| O K     | 1.28     | 4.22     | 10.38   |
| AlK     | 0.17     | 0.32     | 43.94   |
| SiK     | 0.49     | 0.91     | 14.48   |
| MoL     | 2.37     | 1.30     | 5.67    |
| CrK     | 23.50    | 23.81    | 2.75    |
| MnK     | 1.32     | 1.26     | 11.13   |
| FeK     | 65.90    | 62.14    | 2.29    |
| NiK     | 4.53     | 4.07     | 6.71    |

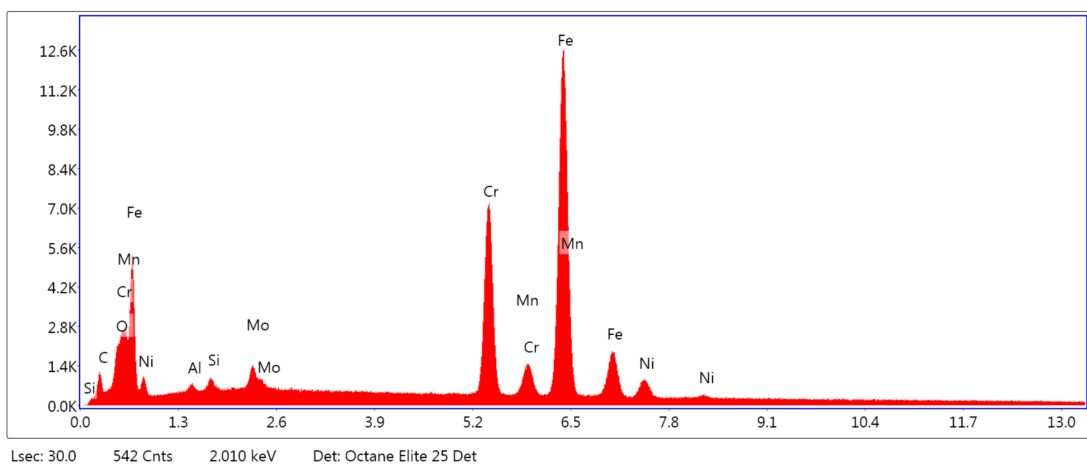


FIGURE 5.44: EDS Spot 8 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

TABLE 5.16: Résultats quantitatifs de l'EDS Spot 8 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 25 °c

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 5.19     | 19.50    | 11.17   |
| O K     | 1.45     | 4.07     | 10.74   |
| AlK     | 0.35     | 0.58     | 18.26   |
| SiK     | 0.45     | 0.73     | 15.05   |
| MoL     | 2.00     | 0.94     | 8.83    |
| CrK     | 20.73    | 17.98    | 2.79    |
| MnK     | 1.37     | 1.12     | 9.97    |
| FeK     | 63.24    | 51.07    | 2.23    |
| NiK     | 5.23     | 4.01     | 6.17    |

## 5.3.3.2 A 50°C :

L'acier inoxydable 13%Cr :

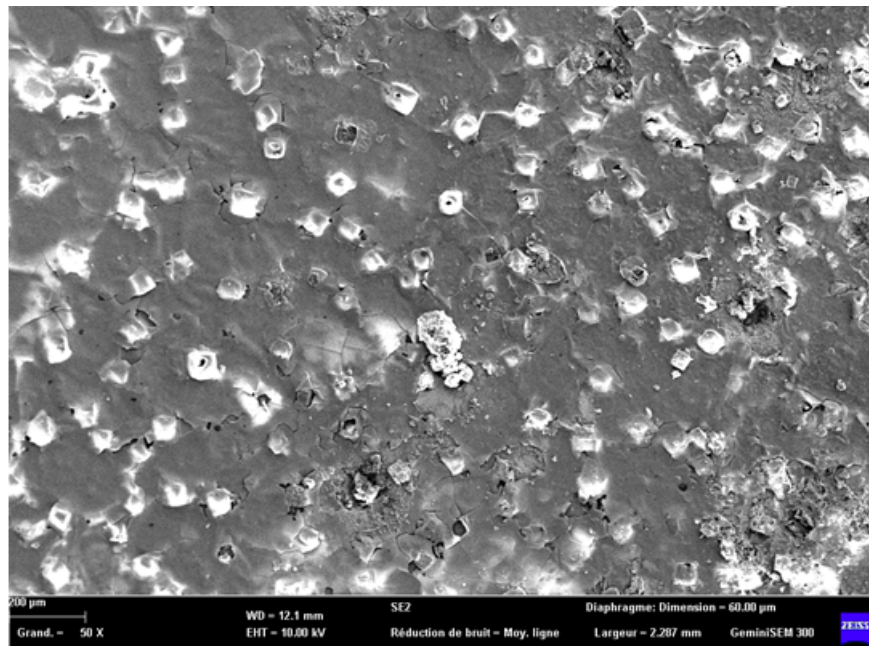


FIGURE 5.45: Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 50X.

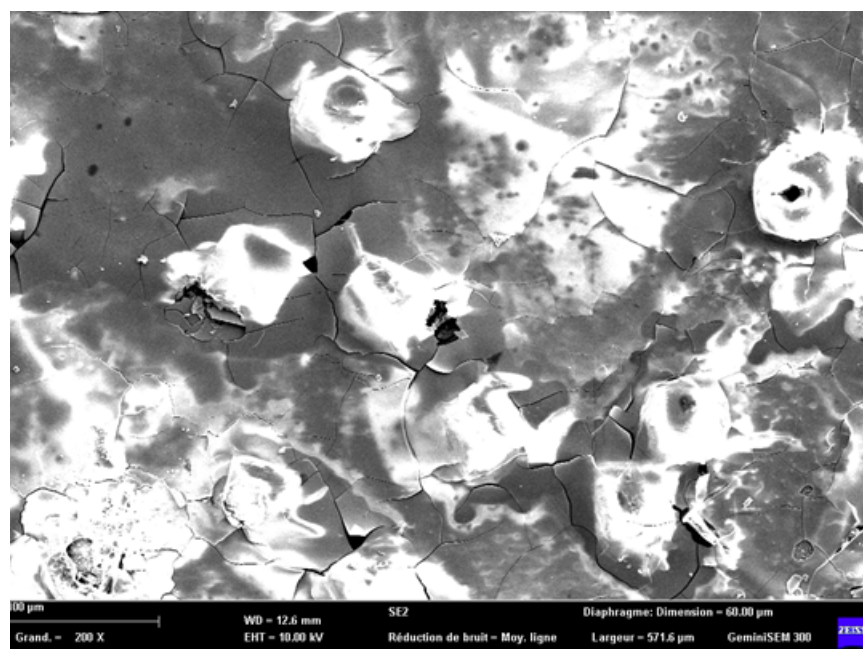


FIGURE 5.46: Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 200X.

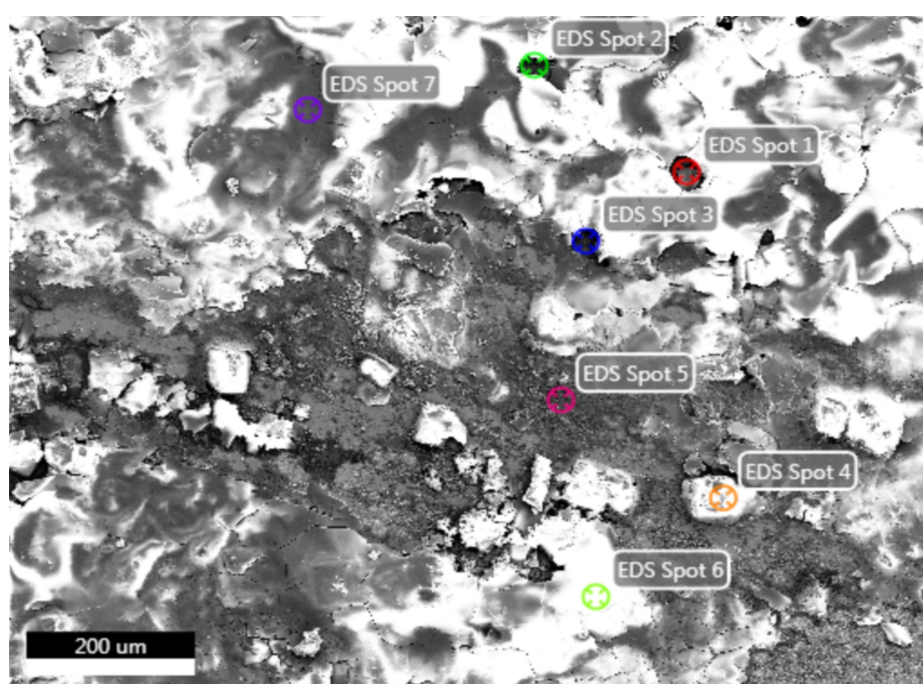


FIGURE 5.47: Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 13%Cr au MEB. 1.00 kX.

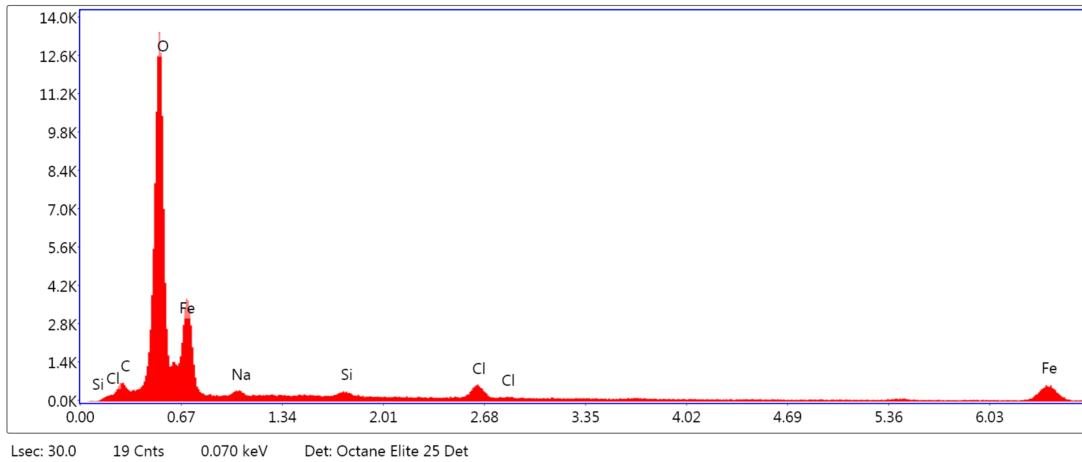


FIGURE 5.48: EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .

TABLE 5.17: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 3.67     | 7.20     | 12.29   |
| O K     | 47.56    | 70.04    | 5.04    |
| FeL     | 42.11    | 17.77    | 6.66    |
| NaK     | 1.17     | 1.20     | 16.08   |
| SiK     | 0.82     | 0.69     | 14.88   |
| ClK     | 4.66     | 3.10     | 7.34    |

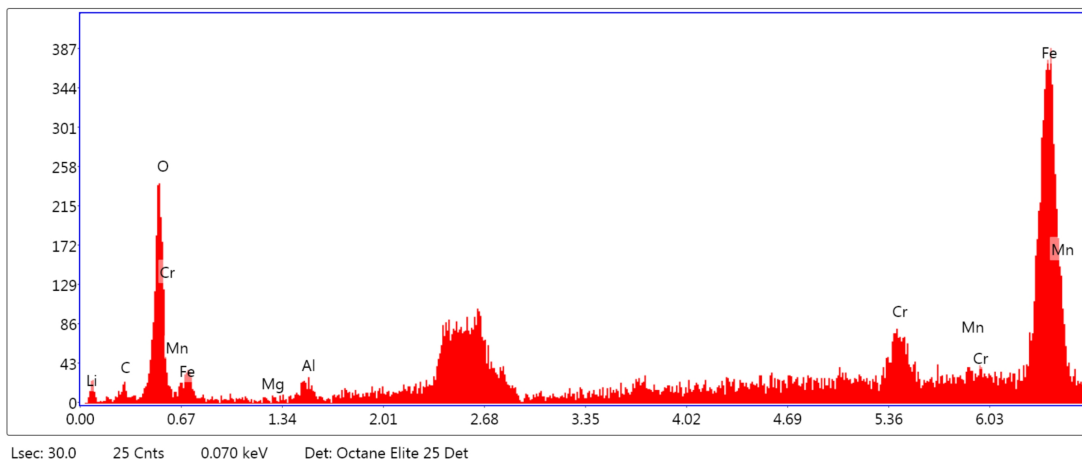


FIGURE 5.49: EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .



TABLE 5.18: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| LiK     | 0.00     | 0.00     | 78.48   |
| C K     | 1.81     | 6.23     | 26.24   |
| O K     | 8.69     | 22.46    | 7.81    |
| FeL     | 6.80     | 5.04     | 19.69   |
| MgK     | 0.24     | 0.41     | 77.20   |
| AlK     | 1.74     | 2.67     | 18.20   |
| CrK     | 57.17    | 45.47    | 17.94   |
| MnK     | 23.54    | 17.72    | 46.73   |

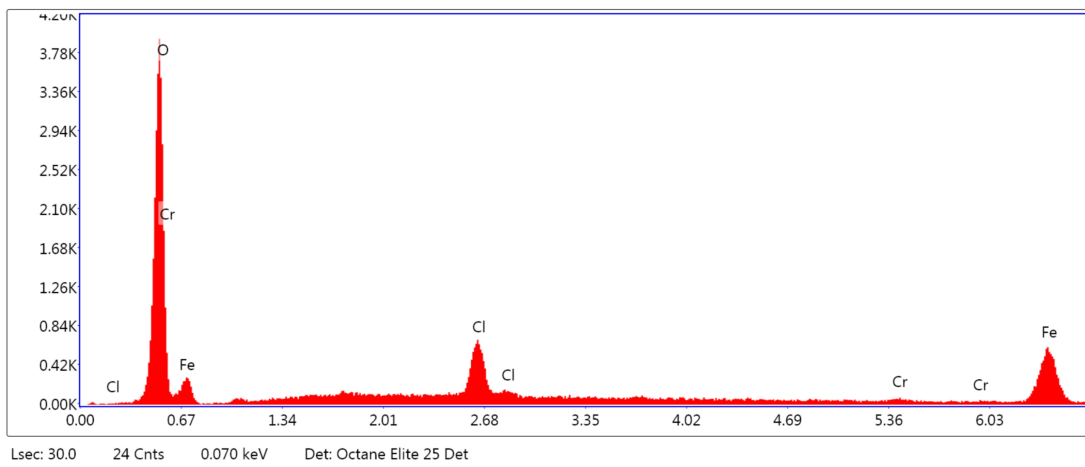


FIGURE 5.50: EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C .

TABLE 5.19: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| O K     | 57.94    | 78.40    | 6.74    |
| FeL     | 13.43    | 5.21     | 11.04   |
| ClK     | 23.03    | 14.06    | 5.02    |
| CrK     | 5.59     | 2.33     | 52.13   |

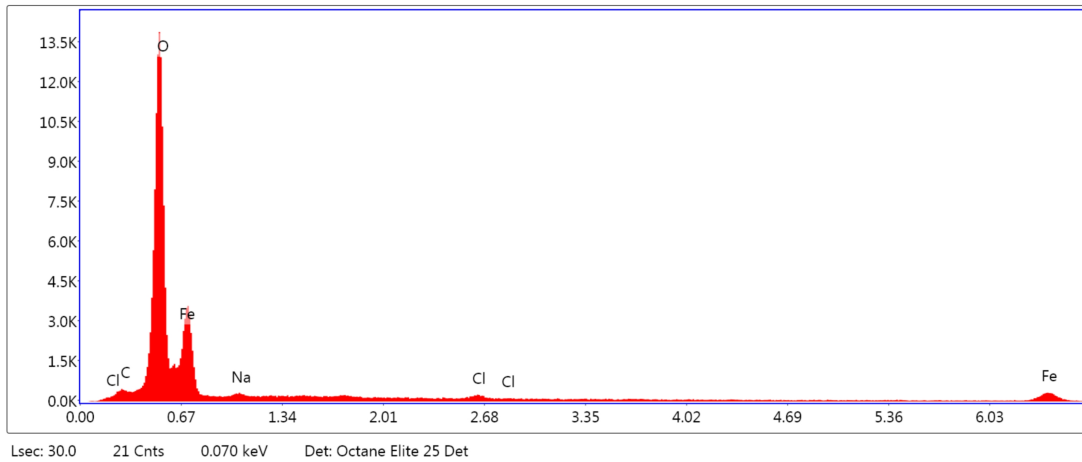


FIGURE 5.51: EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C .

TABLE 5.20: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 1.66     | 3.32     | 16.26   |
| O K     | 50.23    | 75.24    | 4.37    |
| FeL     | 45.92    | 19.71    | 6.73    |
| NaK     | 0.71     | 0.74     | 22.75   |
| ClK     | 1.47     | 0.99     | 15.43   |

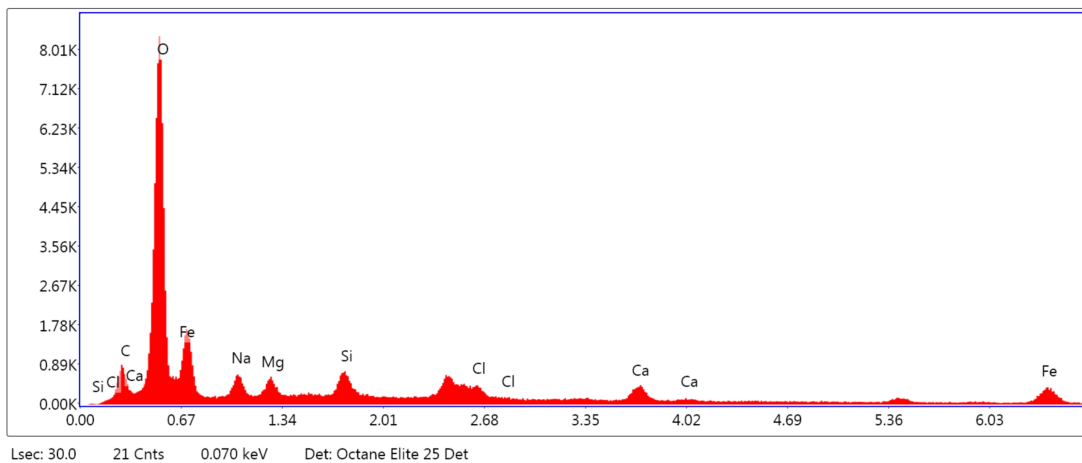


FIGURE 5.52: EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C .

TABLE 5.21: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 8.19     | 14.33    | 11.62   |
| O K     | 47.22    | 62.04    | 6.55    |
| FeL     | 22.81    | 8.58     | 7.74    |
| NaK     | 3.86     | 3.53     | 9.31    |
| MgK     | 2.29     | 1.98     | 9.54    |
| SiK     | 3.45     | 2.58     | 7.85    |
| ClK     | 8.36     | 4.95     | 5.92    |
| CaK     | 3.83     | 2.01     | 17.26   |

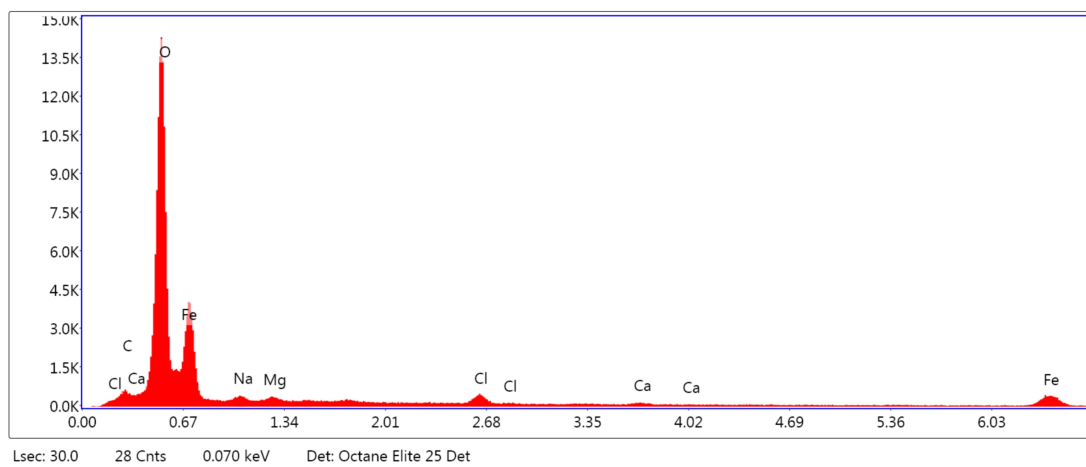


FIGURE 5.53: EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C .

TABLE 5.22: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 1.83     | 3.69     | 17.56   |
| O K     | 47.73    | 72.30    | 4.80    |
| FeL     | 44.52    | 19.32    | 6.61    |
| NaK     | 1.21     | 1.28     | 16.05   |
| MgK     | 0.78     | 0.78     | 13.91   |
| ClK     | 3.32     | 2.27     | 10.53   |
| CaK     | 0.60     | 0.36     | 58.30   |

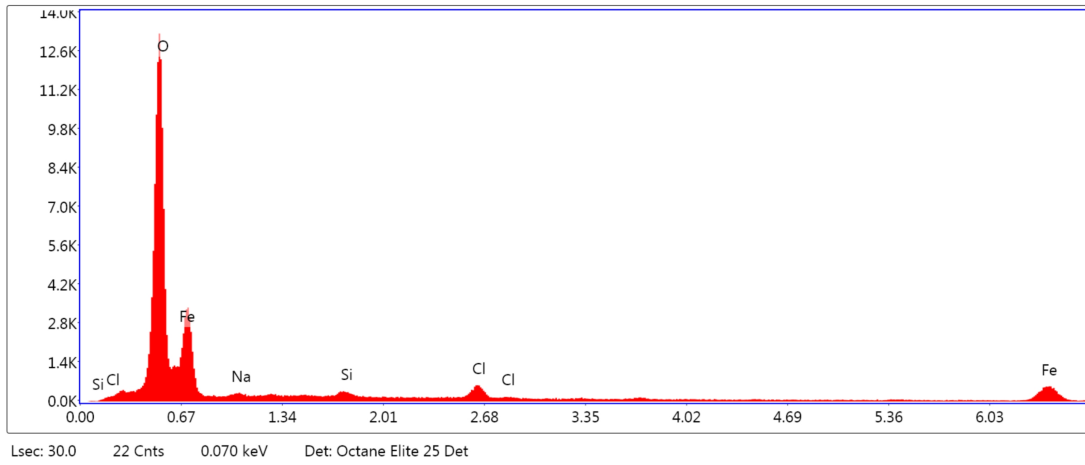


FIGURE 5.54: EDS spot 7 de l'acier inoxydable à 13 %Cr à 50 °C .

TABLE 5.23: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 7 de l'acier inoxydable à 13%Cr à 50 °C .

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| O K     | 49.75    | 75.82    | 4.74    |
| FeL     | 43.16    | 18.84    | 6.79    |
| NaK     | 0.73     | 0.77     | 22.60   |
| SiK     | 1.05     | 0.91     | 14.38   |
| ClK     | 5.31     | 3.65     | 6.55    |

## Acier inoxydable à 22%Cr Ma :

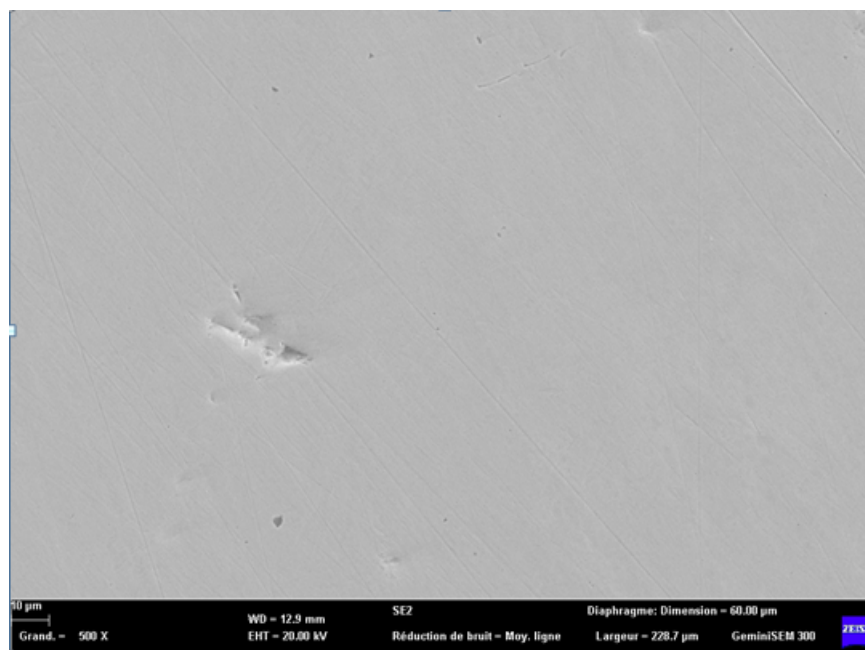


FIGURE 5.55: Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma au MEB. 500X.

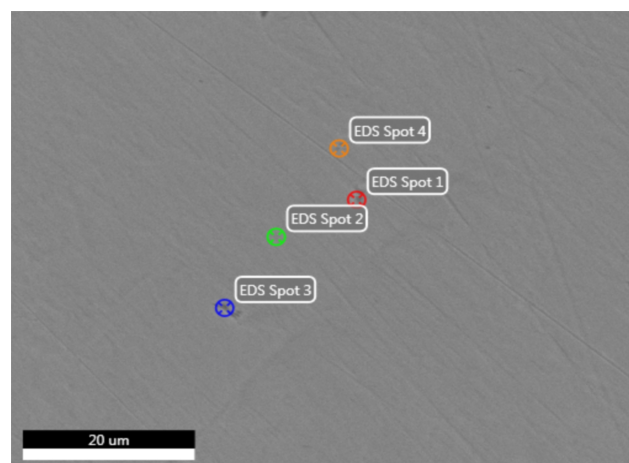


FIGURE 5.56: Observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma au MEB. 1.00 k X.

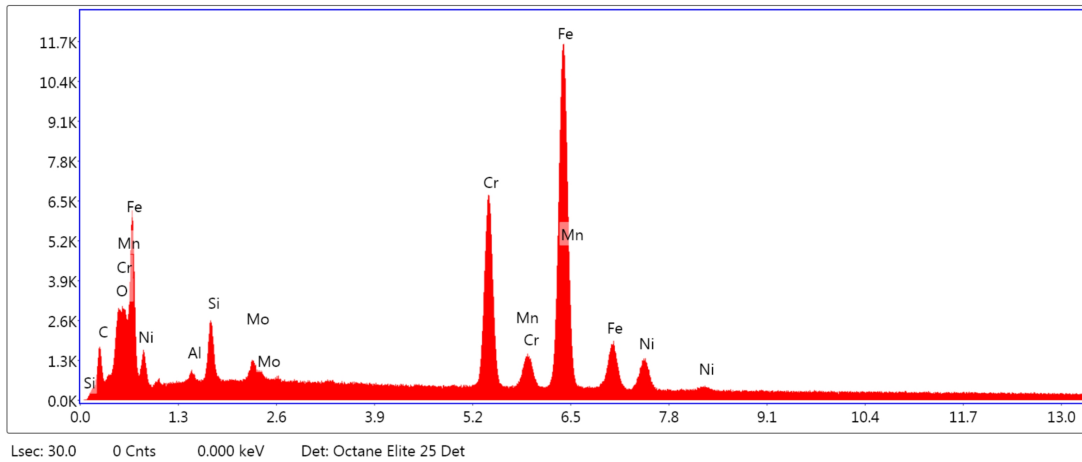


FIGURE 5.57: EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C.

TABLE 5.24: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 1 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 10.16    | 32.31    | 10.30   |
| O K     | 2.31     | 5.51     | 9.59    |
| AlK     | 0.42     | 0.59     | 15.84   |
| SiK     | 2.54     | 3.45     | 7.93    |
| MoL     | 1.28     | 0.51     | 8.66    |
| CrK     | 18.32    | 13.45    | 2.85    |
| MnK     | 1.13     | 0.79     | 14.02   |
| FeK     | 56.13    | 38.37    | 2.22    |
| NiK     | 7.72     | 5.02     | 5.04    |

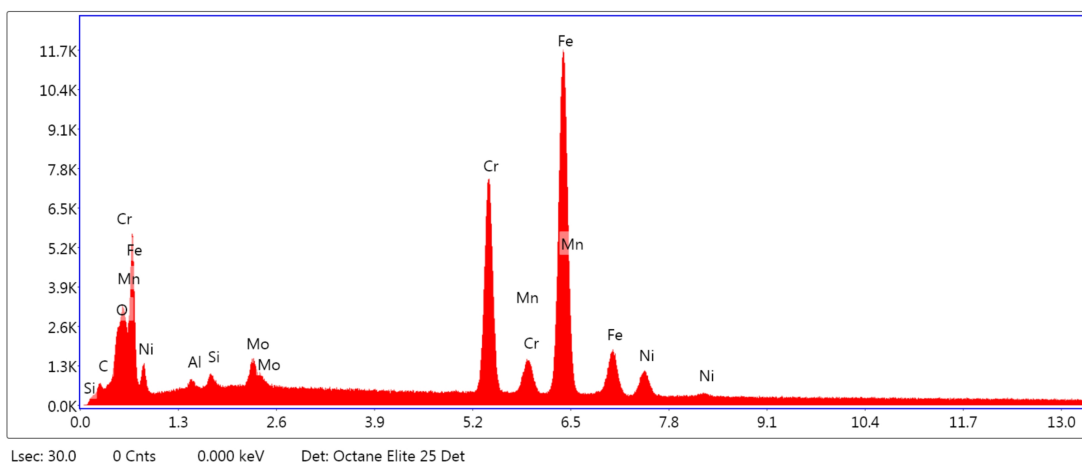


FIGURE 5.58: EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C.

TABLE 5.25: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 2.28     | 9.32     | 14.32   |
| O K     | 1.63     | 4.99     | 10.60   |
| AlK     | 0.52     | 0.94     | 16.05   |
| SiK     | 0.60     | 1.04     | 13.09   |
| MoL     | 2.27     | 1.16     | 6.27    |
| CrK     | 22.58    | 21.28    | 2.75    |
| MnK     | 1.27     | 1.13     | 13.12   |
| FeK     | 61.82    | 54.26    | 2.30    |
| NiK     | 7.03     | 5.87     | 5.47    |

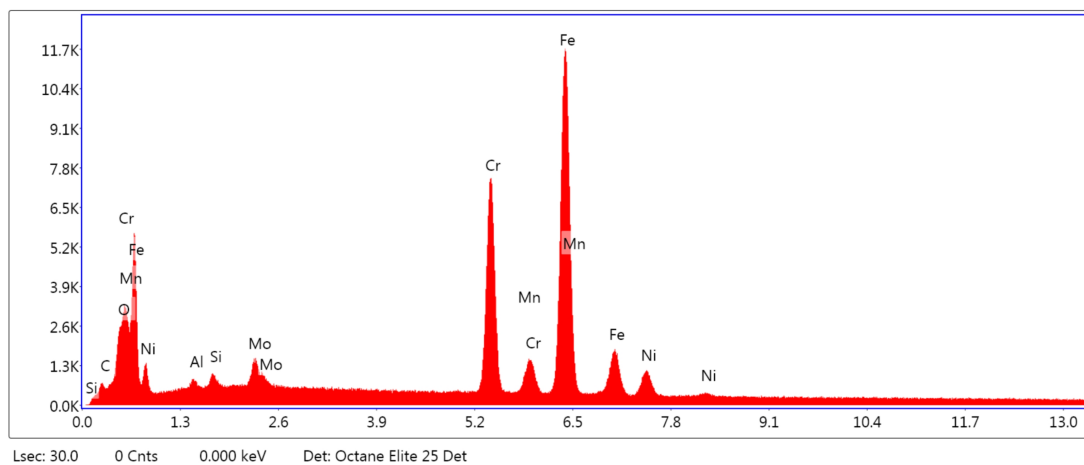


FIGURE 5.59: EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C.

TABLE 5.26: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 1.52     | 6.33     | 17.23   |
| O K     | 1.44     | 4.52     | 10.62   |
| AlK     | 0.55     | 1.02     | 14.60   |
| SiK     | 0.66     | 1.17     | 12.56   |
| MoL     | 1.67     | 0.87     | 7.47    |
| S K     | 0.37     | 0.58     | 15.52   |
| CrK     | 22.70    | 21.90    | 2.76    |
| MnK     | 1.25     | 1.15     | 12.23   |
| FeK     | 63.03    | 56.63    | 2.30    |
| NiK     | 6.82     | 5.83     | 5.55    |

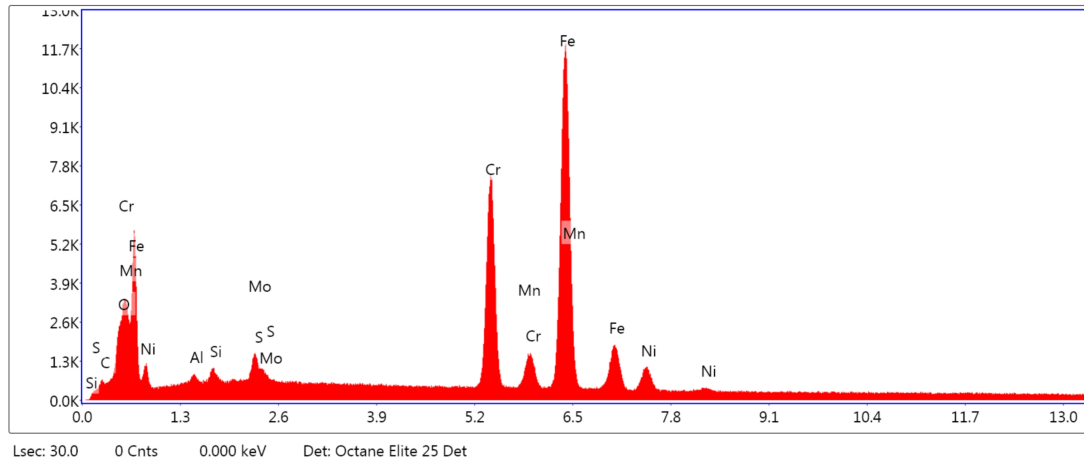


FIGURE 5.60: EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C.

TABLE 5.27: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Ma à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 1.52     | 6.33     | 17.23   |
| O K     | 1.44     | 4.52     | 10.62   |
| AlK     | 0.55     | 1.02     | 14.60   |
| SiK     | 0.66     | 1.17     | 12.56   |
| MoL     | 1.67     | 0.87     | 7.47    |
| S K     | 0.37     | 0.58     | 15.52   |
| CrK     | 22.70    | 21.90    | 2.76    |
| MnK     | 1.25     | 1.15     | 12.23   |
| FeK     | 63.03    | 56.63    | 2.30    |
| NiK     | 6.82     | 5.83     | 5.55    |



Acier inoxydable à 22%Cr Mb :

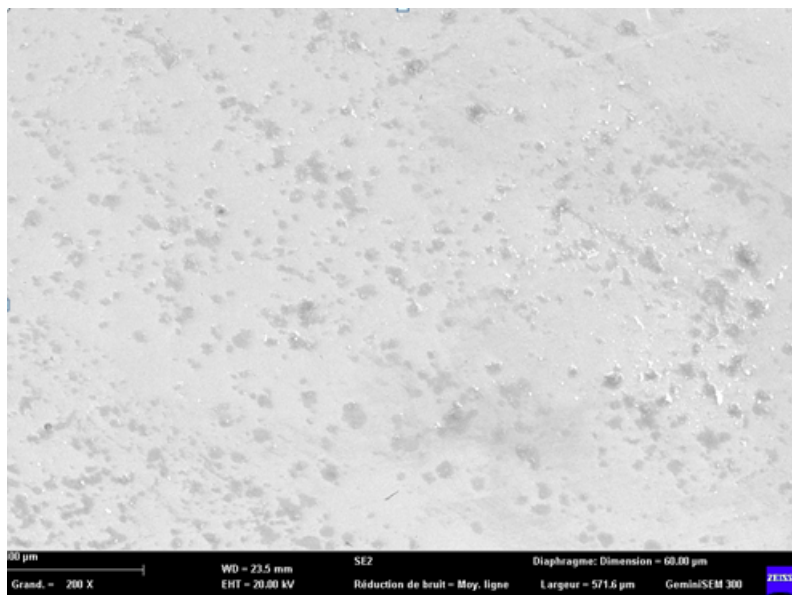


FIGURE 5.61: observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb au MEB. 200 X.

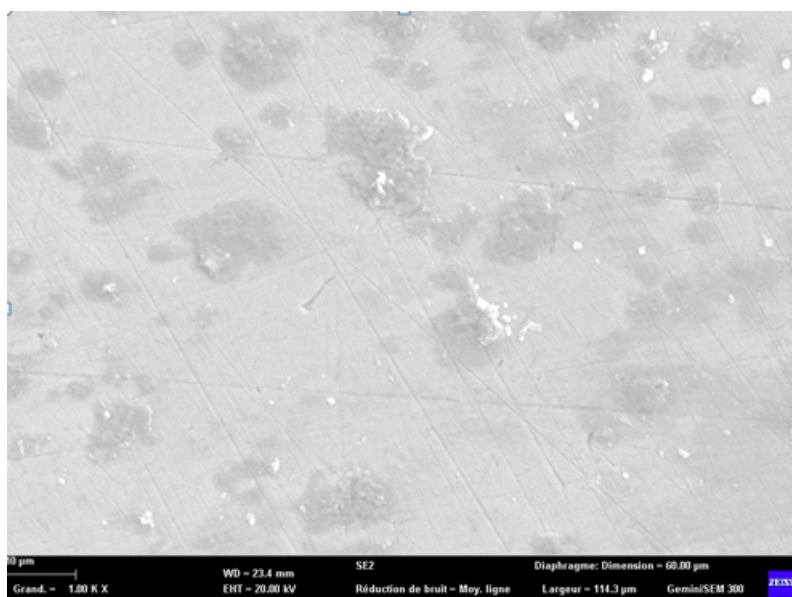


FIGURE 5.62: observation à 50 °C de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb au MEB. 500 X.

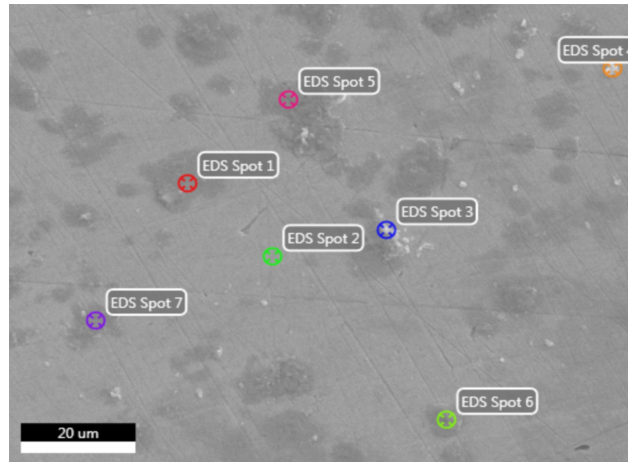


FIGURE 5.63: Observation à 50 °C de l’acier inoxydable à 22%Cr Mb au MEB. 1.00 k X.

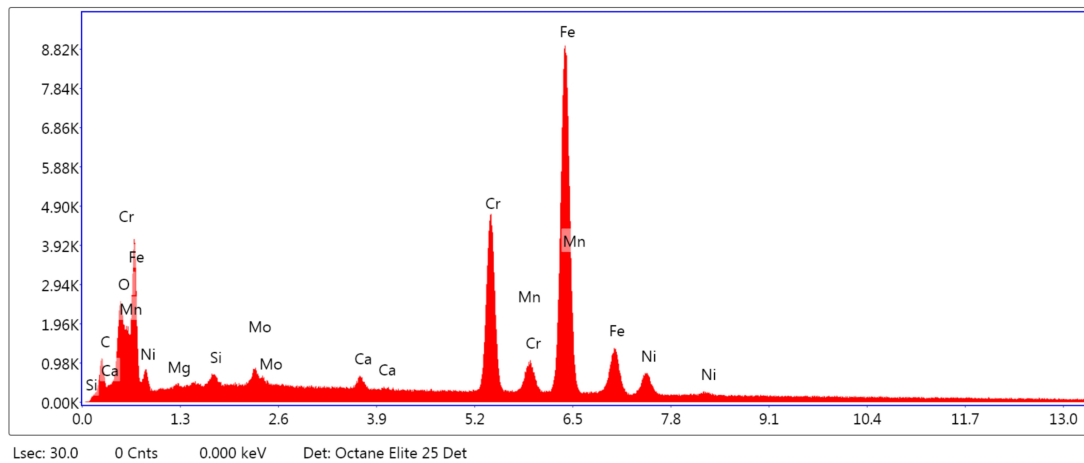


FIGURE 5.64: EDS spot 1 de l’acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C.

TABLE 5.28: Résultats quantitatifs de l’EDS spot 1 de l’acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 5.43     | 19.46    | 11.09   |
| O K     | 3.20     | 8.61     | 8.48    |
| MgK     | 0.50     | 0.89     | 16.31   |
| SiK     | 0.47     | 0.73     | 13.72   |
| MoL     | 1.22     | 0.54     | 10.30   |
| CaK     | 0.74     | 0.79     | 11.83   |
| CrK     | 18.68    | 15.46    | 2.96    |
| MnK     | 1.50     | 1.17     | 10.97   |
| FeK     | 62.28    | 47.98    | 2.17    |
| NiK     | 5.97     | 4.37     | 6.10    |

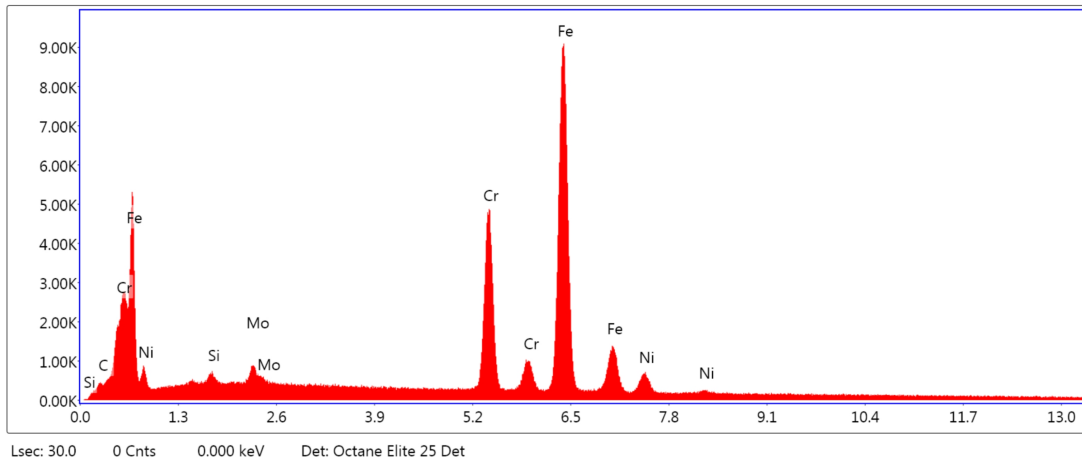


FIGURE 5.65: EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C

TABLE 5.29: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 2 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 1.44     | 6.29     | 17.04   |
| SiK     | 0.45     | 0.83     | 14.43   |
| MoL     | 1.42     | 0.78     | 7.70    |
| CrK     | 20.99    | 21.20    | 2.96    |
| FeK     | 69.65    | 65.48    | 2.20    |
| NiK     | 6.06     | 5.42     | 6.32    |

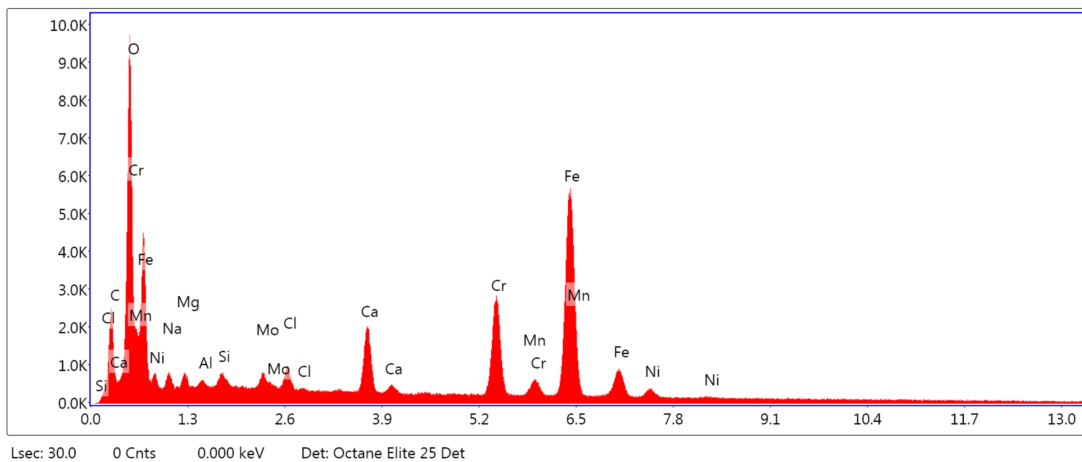


FIGURE 5.66: EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C

TABLE 5.30: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 3 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 12.09    | 27.04    | 9.59    |
| O K     | 21.23    | 35.65    | 8.08    |
| NaK     | 3.56     | 4.17     | 10.66   |
| MgK     | 1.52     | 1.68     | 10.02   |
| AlK     | 0.51     | 0.51     | 14.19   |
| SiK     | 0.72     | 0.69     | 9.14    |
| MoL     | 1.12     | 0.31     | 10.87   |
| ClK     | 1.02     | 0.77     | 8.88    |
| CaK     | 4.39     | 2.94     | 3.36    |
| CrK     | 11.18    | 5.78     | 3.18    |
| MnK     | 0.76     | 0.37     | 22.26   |
| FeK     | 39.35    | 18.93    | 2.19    |
| NiK     | 2.53     | 1.16     | 9.84    |

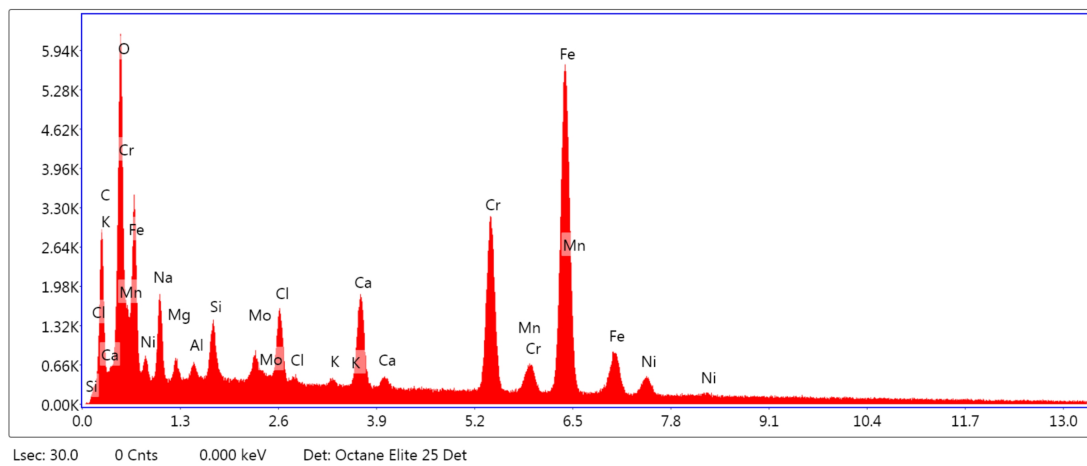


FIGURE 5.67: EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C

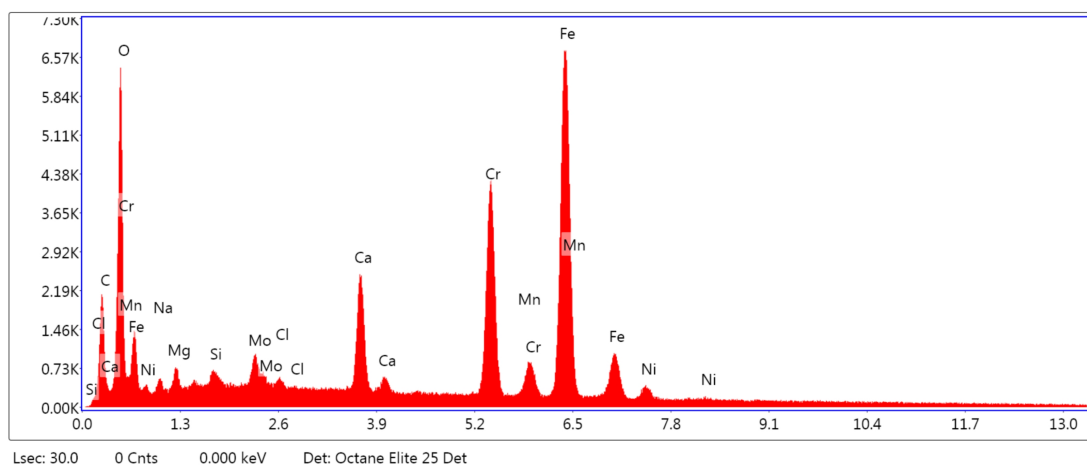


FIGURE 5.68: EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C

TABLE 5.31: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 4 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 15.31    | 34.81    | 21.08   |
| O K     | 12.82    | 21.89    | 8.66    |
| NaK     | 6.95     | 8.25     | 9.83    |
| MgK     | 1.22     | 1.37     | 10.79   |
| AlK     | 0.58     | 0.59     | 11.59   |
| SiK     | 1.53     | 1.49     | 7.68    |
| MoL     | 1.22     | 0.35     | 7.58    |
| ClK     | 2.07     | 1.59     | 5.06    |
| K K     | 0.22     | 0.15     | 20.44   |
| CaK     | 3.82     | 2.60     | 3.71    |
| CrK     | 12.30    | 6.46     | 2.99    |
| MnK     | 1.02     | 0.51     | 14.05   |
| FeK     | 37.70    | 18.43    | 2.20    |
| NiK     | 3.24     | 1.51     | 7.42    |

TABLE 5.32: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 5 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 10.83    | 28.03    | 9.47    |
| O K     | 13.33    | 25.91    | 8.29    |
| NaK     | 1.77     | 2.39     | 12.49   |
| MgK     | 0.97     | 1.24     | 11.85   |
| SiK     | 0.41     | 0.46     | 15.32   |
| MoL     | 1.54     | 0.50     | 6.83    |
| ClK     | 0.22     | 0.20     | 18.70   |
| CaK     | 5.33     | 4.14     | 3.06    |
| CrK     | 16.64    | 9.95     | 2.82    |
| MnK     | 1.35     | 0.76     | 9.49    |
| FeK     | 44.92    | 25.01    | 2.19    |
| NiK     | 2.70     | 1.43     | 7.30    |

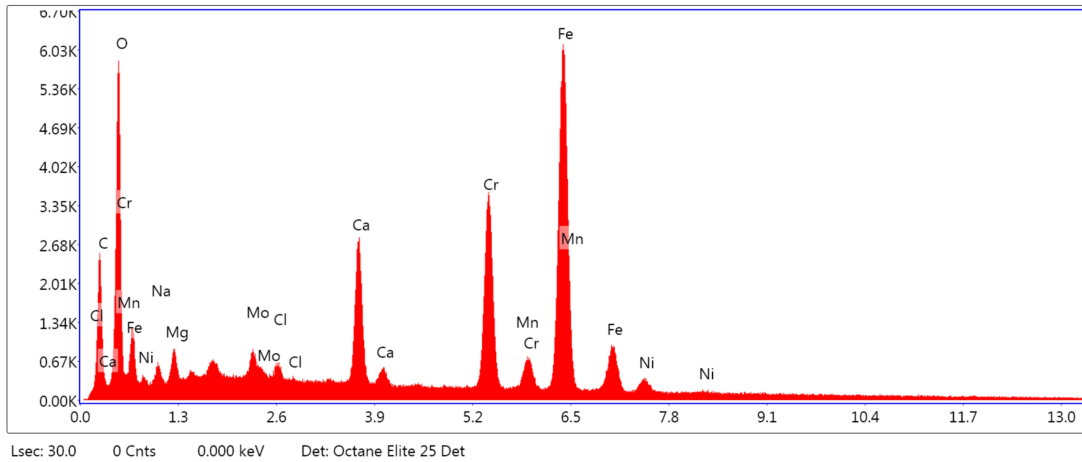


FIGURE 5.69: EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C

TABLE 5.33: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 6 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C.

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 13.81    | 33.13    | 9.28    |
| O K     | 14.18    | 25.54    | 8.54    |
| NaK     | 2.24     | 2.80     | 11.48   |
| MgK     | 1.39     | 1.65     | 10.14   |
| MoL     | 1.30     | 0.39     | 9.50    |
| ClK     | 0.46     | 0.37     | 11.28   |
| CaK     | 6.14     | 4.42     | 2.96    |
| CrK     | 14.44    | 8.00     | 2.91    |
| MnK     | 1.27     | 0.67     | 9.58    |
| FeK     | 41.83    | 21.58    | 2.18    |
| NiK     | 2.95     | 1.45     | 6.86    |

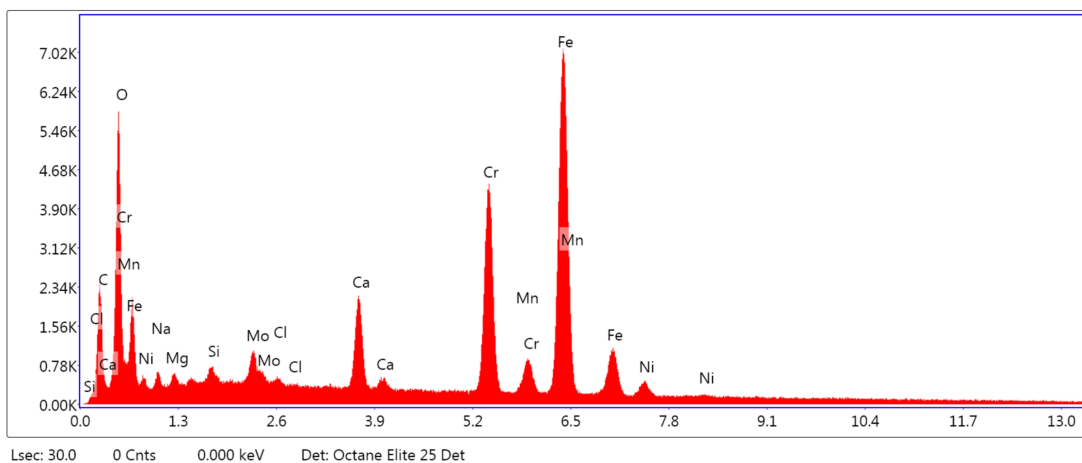


FIGURE 5.70: EDS spot 7 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C

TABLE 5.34: Résultats quantitatifs de l'EDS spot 7 de l'acier inoxydable à 22%Cr Mb à 50 °C.

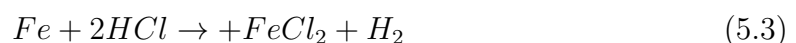
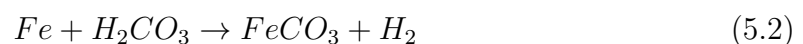
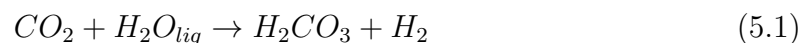
| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K     | 12.27    | 31.66    | 9.44    |
| O K     | 11.40    | 22.10    | 8.34    |
| NaK     | 2.30     | 3.10     | 11.53   |
| MgK     | 0.81     | 1.03     | 12.06   |
| SiK     | 0.55     | 0.61     | 11.87   |
| MoL     | 1.88     | 0.61     | 7.86    |
| ClK     | 0.18     | 0.16     | 20.43   |
| CaK     | 4.21     | 3.25     | 3.43    |
| CrK     | 16.75    | 9.99     | 2.82    |
| MnK     | 1.03     | 0.58     | 14.06   |
| FeK     | 45.79    | 25.42    | 2.18    |
| NiK     | 2.83     | 1.50     | 8.08    |

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

La piquuration dans l'acier duplex était moins évidente à observer au microscope optique.

A l'aide du MEB, on observe un phénomène de fissuration inter granulaire et d'érosion-corrosion probablement dû à l'impact (barbotage) des bulles de  $CO_2$  sur la surface du métal, qui de plus se trouvant dans un milieu agressif (présence de  $Cl^-$  et  $pH = 3$ ) : effet de synergie.

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



# Conclusion générale et recommandation

## conclusion générale

Il est à noter que les données relatives aux taux de corrosion obtenues au laboratoire ne reflètent presque jamais les performances réelles de l'eau de gisement, quelque soient les moyens utilisés nous ne pouvons pas réaliser avec exactitude les conditions opératoires réelles du puits, d'où les données de laboratoire présentent donc une approche des données réelles enregistrées sur site et la raison des essais et recherches de laboratoire rentre dans le cadre de la détermination le comportement des aciers inoxydables dans un milieu chloruré. Cela dans le but d'optimiser l'utilisation et d'aboutir à un choix judicieux de la classe des aciers inoxydables.

En ce qui concerne les alliages anticorrosion il ne faut jamais prévoir leur durée de vie parce qu'ils se corrodent de manière localisée par piqûres et crevasses, ainsi donc ils sont soit totalement résistants à la corrosion ou ils se corrodent localement.

Il en résulte que le choix adéquat d'un alliage anticorrosion se base donc sur une résistance totale à la corrosion et non pas sur un taux de corrosion spécifique.

L'aspect de la corrosion se présente sous forme de piqûres, de crevasses et de sillons profonds le long du filet d'eau de la génératrice inférieure. Les manchettes les plus attaquées sont celles qui se situent en aval de la porte duse principale et du porte orifice. L'attaque de cette manchette s'explique par la détente très importante



entraînant une condensation des liquides et qui animés d'une grande vitesse vont produire une mise à nue permanente du métal et une accélération notable de la corrosion électrochimique. Ce phénomène d'érosion - corrosion s'observe également pour la manchette en aval du porte orifice. Pour la génératrice inférieure, la corrosion localisée s'est accentuée surtout aux cordons de soudure par effet galvanique entre la ZAT (Zone Affectée Thermiquement) et ZF (Zone Fondue).

L'effet de la vitesse d'écoulement des effluents est surtout considérable au niveau du porte- orifice. Les dégâts occasionnés du fait de l'impact du choc des particules liquides sont néfastes pour les parois des tubes. Cette action de chocs multiples sur la paroi produit une mise à nue permanente du métal et une accélération notable de la corrosion. La vitesse de l'effluent à l'orifice est pratiquement quadruplée par rapport à la vitesse dans les lignes de collectes de Rhourde-Nouss.

Les aciers inoxydables martensitiques à 13%Cr ne conviennent pas au réservoir de Rhourde-Nouss à cause de leur tendance (sensibilité) à la corrosion électrochimique, développée par la présence simultanée de l'acide carbonique de  $\text{PH} < 4$  et des anions halogénures chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) exprimés en NaCl.

La maîtrise de la corrosion des équipements de l'industrie pétrolière et gazière a été assurée conjointement par des connaissances approfondies des mécanismes d'endommagement et par de nombreux retours d'expériences capitalisés et échangés au sein de la profession. Pour trouver des solutions techniquement et économiquement fiables, les travaux traitant de la corrosion menés par cette industrie ont abouti à de nombreuses spécifications et normes. Tout au long de son histoire, cette industrie a été confrontée à de nouveaux challenges pour développer des équipements résistant à de nouveaux types d'environnements agressifs et à des conditions d'exploitation accroissant la corrosion, comme, entre autres, l'exploitation de champs pétroliers contenant des quantités importantes de gaz acides ou des bruts à fortes acidités.

## **recommandation**

La corrosion est un phénomène très important dont les conséquences pèsent lourdement sur l'exploitation du champ de Rhourde-Nouss. Ce fléau nécessitant, chaque fois que cela est possible, d'anticiper et de le prendre en compte tout en ayant à l'esprit les divers aspects sous lesquels la corrosion est susceptible de se manifester, afin de la prévenir.

Les principaux moyens de lutte mis en œuvre sont d'une manière générale les plus employés dans le domaine de l'industrie pétrolière. Afin de prévenir les dégradations localisées des aciers inoxydables, la nuance doit être choisie en fonction des conditions de salinité, acidité, teneur en oxygène, température de l'eau et en fonction des retours d'expériences : selon la sévérité du milieu.

Pour y remédier au sérieux problème de la corrosion électrochimique se manifestant aux équipements de fond, renfermant actuellement des tubings en acier inoxydable martensitique à 13%Cr et pour parer à toute conséquence, nous recommandons l'usage d'un autre acier inoxydable, qui présente une composition chimique nettement améliorée en éléments d'additions comparativement aux aciers inoxydables martensitiques à 13%Cr.

Pour des équipements véhiculant des eaux très chlorurées, l'emploi d'alliages base titane peut s'avérer judicieux.

En conclusion, nous pouvons recommander l'utilisation des inhibiteurs qui peuvent réduire les effets de corrosion tout en surveillant les autres paramètres relatifs à la dégradation de nos matériaux (suivi et prospection hebdomadaire des installations sensibles).

Nous recommandons des tubings traités en surface intérieure et superficielle afin de pallier aux attaques acides des eaux souterraines et de l'acidité du gaz et du pétrole.

# Bibliographie

- [1] Trouvay and Cauvin. Piping equipment. 2001.
- [2] Riad BENMECHTA and Djillali KADDOUR. Caractérisation métallurgique des tubings inoxydables à 13%cr. 82 p. *Mémoire de fin d'étude : Métallurgie : Alger, Ecole Nationale Polytechnique*, 1999.
- [3] Zahia AMY. Caractérisation de l'acier inoxydable x5crni18-10 et l'étude de son oxydation à température. 135 p. *Mémoire de magister : Sciences des matériaux : Tizi-Ouzou, Université Mouloud Mammeri*, 2013.
- [4] Amina HACINI. Effets de précipitation des carbures de chrome et la phase sigma sur le comportement mécanique et la résistance à la corrosion des joints soudés en acier inoxydable duplex s32550 (25%cr). 110 p. *Mémoire de magistère : Métallurgie : Alger, Ecole Nationale Polytechnique*, 2007.
- [5] A.N. AHMED Nezim SEKFALI . Étude électrochimique des aciers inoxydables en milieu chlorure. 72 p. *Mémoire de fin d'étude : Métallurgie : Alger, École Nationale Polytechnique*, 1996.
- [6] Special profiles in steel MONTANSTAHL. Different kinds of corrosion on stainless steel [en ligne].[consulté le 13 juin 2019]. disponible sur : <https://www.montanstahl.com/blog/corrosion-on-stainless-steel/>. 2019.
- [7] Abderaouf FOUROU. Etude de la corrosion des bacs de stockage de gnl. 70 p. *Mémoire de fin d'étude : Métallurgie. Alger, Ecole Nationale Polytechnique.*, 2013.
- [8] Meriem. BOUHADDOUDA. Choix de la nuance d'acier pour les tubings et les réseaux de collectes de gisement de gaz à forte teneur en co2, application in salah.

- 80 p. *Mémoire de fin d'étude : Métallurgie : Alger, Ecole Nationale Polytechnique*, 2003.
- [9] ARCELORMITTAL. Stainless europe, paris, l'acier inoxydable et la corrosion. 2010.
- [10] Amel KOUACHE. Ammonium quaternaire du platformat : synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier. 115 p. *Mémoire de magister : Génie de l'environnement. Blida : Université Saad Dahleb*, 2011.
- [11] Virginie IGAUX. Metalblog : le blog des experts de la métallurgie, la spectrométrie par étincelle pour mesurer la composition chimique [en ligne].[consulté le 22 juin 2019]. disponible sur : <https://metalblog.ctif.com/2018/06/18/la-spectrometrie-par-etincelle-pour-mesurer-la-composition-chimique/>. 2019.
- [12] SHIMADZU. Excellence in science, global analytical and measuring instruments : principale of optical emission spectrometry [en ligne].[consulté le 22 juin 2019]. disponible sur : <https://www.shimadzu.com/an/elemental/oes/oes.html>. 2019.
- [13] WYON Gérard. Encyclopaedia universalis france, métallographie macrographie et micrographie optiques [en ligne].[consulté le 19 juin 2019]. disponible sur : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/metallographie-macrographie-et-micrographie-optiques/2-revelation-de-la-structure-des-surfaces-polies/>. 2019.
- [14] Ensuring Certainly Struers. Généralités sur l'attaque [en ligne].[consulté le 25 juin 2019]. disponible sur : <https://www.struers.com/fr-fr/knowledge/etching>. 2019.
- [15] Djahida KERDOUD. Préparation par électrochimie et cvd ultrasonore de couche de en vue de la dépollution de l'eau, etude cristallographique et électrochimique. 94 p. *Mémoire de magistère : Métallurgie. Constantine : Université Mentouri*, 2005.
- [16] Djilali ALLOU. Elaboration et caractérisation d'un bi-matériau aisi 4130-enicrfe-3 obtenu par rechargement smaw, application : vanne d'obturation de tête de puits de pétrole. 72 p. *Mémoire de magister : Génie des matériaux : Alger, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene*, 2014.

- 
- [17] Sabah MAMMERIE. Corrosion des solutions solides des alliages cu-6,5 % mass. ag et cu-15 % mass. in ; qui subissent la précipitation discontinue. 107 p. *Mémoire de magistère : Métallurgie. Constantine : Université Mentouri*, 2008.
- [18] Gabrielle CLAUDE. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. solartron analytical. centre national de la recherche scientifique gr4 physique des liquides et electrochimie université p et m curie, 4 place jussieu, t22 75230 paris cedex05, france. 1998.