

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



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie
PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention de
Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des matériaux

Étude de l'efficacité d'inhibition contre la corrosion,
de l'acier API P110 avec différentes microstructures

Réalisé par :

BENSAADI Hocine

CHERIER Mohammed Amin

Encadré par :

F. HELLAL

F. LAADJAL-ADJAL

Promotion 2015

Résumé :

La corrosion des aciers microalliés est l'un des sévères problèmes qu'on rencontre dans les milieux pétroliers. Plusieurs solutions sont mises en point pour minimiser les pertes en matière causées par la corrosion, on note parmi eux l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

Notre travail est réparti en deux étapes :

Dans la première étape, nous étudions l'effet des changements microstructuraux sur les propriétés électrochimiques des aciers API grade P110.

Dans la deuxième étape nous allons étudier l'effet d'un inhibiteur de corrosion sur la corrosion de l'acier P110 ayant différentes microstructures.

Pour cela nous avons utilisé des méthodes électrochimiques appropriées, qui sont : la méthode voltamétrique, la résistance de polarisation, l'impédance électrochimique.

Mot clés : aciers microalliés, inhibiteurs de corrosion, méthode voltamétrique, la résistance de polarisation, l'impédance électrochimique

Abstract :

Corrosion of micro alloyed steel is one of the sever problems in petroleum industry. Several solutions are proposed to minimize the losses of material caused by corrosion, one of these solutions is the use of corrosion inhibitors.

Our work is divided into two steps:

In the first step, we study the effect of microstructural changes on the electrochemical proprieties of API grade P110 steel.

In the second step, we study the effect of corrosion inhibitors on the corrosion of the P110 steel, which has different microstructures.

For this, we use the appropriate electrochemical methods which are: Voltammetry, polarization resistance, electrochemical impedance.

Keywords: micro alloyed steel, corrosion inhibitors, Voltammetry, polarization resistance, electrochemical impedance.

المخلص:

تآكل الفولاذ دقيق السبيكة هو أحد أصعب المشاكل المتواجدة في الصناعة البترولية هناك عدة طرق لمجابهة الخسائر التي يحدثها التآكل، من بينها استعمال موانع التآكل.

لقد قمنا بتقسيم عملنا على مرحلتين:

في المرحلة الأولى : درسنا تأثير البنية المجهرية على الخواص الكهروكيميائية للفولاذ نوع API P110. في المرحلة الثانية قمنا بدراسة تأثير موانع التآكل على تآكل الفولاذ نوع API P110. من اجل هذا قمنا باستعمال الطرق الكهروكيميائية التالية: قياس الجهد، الممانعة الكهروكيميائية، مقاومة الاستقطاب.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ دقيق السبيكة، موانع التآكل، قياس الجهد، الممانعة الكهروكيميائية، مقاومة الاستقطاب.

Dédicaces:

A mon père, école de mon enfance, a qui je dois énormément, qui a cru en moi et qui m'a donné les moyens d'aller aussi loin

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère ...

Vous avez comblé ma vie de tendresse d'affection et de compréhension, rien au monde ne pourrait compenser les efforts et les sacrifices que vous avez consentis pour mon bien être, et la poursuite de mes études dans de bonnes conditions.

Puisse Dieu, vous procure santé, bonheur et longue vie.

A mon très cher frère, Mohammed, que je considère comme mon exemple et à son épouse, ainsi qu'à mes très chères sœurs.

A mes grands-parents, mes tantes, mes oncles et toute ma famille.

A Mme ABASSI, ma deuxième mère.

A mes chers amis d'enfance, spécialement, Farouk, didou et tout le groupe esprit sportif.

A mon cher binôme et frère, Amin, avec qui j'ai passé de bonnes années d'études et qui a enduré avec moi toutes les difficultés de ce travail ainsi qu'à toute sa famille.

BENSAADI HOCINE

Dédicaces

Je dédie ce mémoire aux plus affectifs admirables éducateurs : mes très chers parents ;

A mon père, que Dieu lui accorde une longue vie pleine de santé.

A ma mère qui est ma source première de motivation et pour qui ce mémoire est dédié.

A mes frères et sœurs.

A tout ma famille.

A mon binôme : Hocine.

A tous mes amis surtout Djamel, Amine, Abdurezaq, et Karim.

A la promotion de génie des matériaux 2014/2015 en particulier : Haroun, Ali, Sohaib, Imad, Ayyoub, Farouk, Lakhdar, et Rabah.

A ma chère Asmaa.

Enfin, à tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Amine

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein de la division technologie et développement (DTD ex-CRD) de Boumerdes, SONATRACH.

Nous tenons à remercier d'abord Monsieur **F. HELLAL** notre promoteur, pour avoir accepté de nous encadrer et nous soutenir durant les moments difficiles de ce parcours. Madame **F. LAADJAL-ADJAL** notre promotrice au DTD, pour le suivi scientifique qu'elle a réalisé. Merci pour vos encouragements.

Nos remerciements vont également à Monsieur **A. DAIMELLAH** pour avoir assuré la présidence de notre jury de soutenance ainsi que Madame **F. MOHELLEBI** qui a accepté d'examiner notre travail.

C'est vraiment un grand honneur pour nous. Un grand Merci pour vous tous.

Nos remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce travail. En particulier :

- Tous les gens de DTD de Boumerdes, surtout **M.A GANA, H. NAOUI, M. KASSEM** et **Y. ZARHOUNI**.

- Tous les enseignants du département Métallurgie de l'ENP qui ont contribué à notre formation.

- toute la promotion du département Métallurgie 2014 / 2015.

Nous exprimons ici toute notre reconnaissance à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour arriver à cette conclusion heureuse.

H. BENZAADI et M.A. CHERIER.

Liste des illustrations

Figure I.1 : Schéma de croissance des lamelles de perlite.....	8
Figure I.2 : Différent microstructure de la bainite.	11
Figure I.3 : Variation des propriétés mécaniques avec la dureté.	12
Figure I.4 : Intervalles de variation de la dureté (à titre indicatif) des aciers en fonction de leurs états structuraux.	13
Figure I.5 : Effet combiné de taille de grain et celui de la précipitation sur la température de transition et la limite d'élasticité.	14
Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix (Potentiel-pH) relatif au fer.	18
Figure II.2 : Influence de la concentration de NaCl sur la vitesse de corrosion de fer.....	20
Figure II.3 : Vitesse de corrosion en fonction de CO ₂ dissous dans la solution.....	21
Figure II.4 : Formation des couches barrières (cathodiques et anodiques) interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	25
Figure II.5 : Mode d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique.	27
Figure III.1 : Principe d'un analyseur à fluorescence X.	32
Figure III.2 : Schéma de procédé des traitements thermiques.	33
Figure III.3 : Microscope métallographique OPTIKA M-789.	34
Figure III.4 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	37
Figure III.5 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation.	37
Figure III.6 : Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.	40
Figure III.7 : Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation.	41
Figure III.8 : Electrode de travail.	41
Figure III.9 : Chaîne électrochimique.	43
Figure III.10 : Montage de la Cellule électrochimique.	44
Figure IV.1 : Variation du potentiel d'équilibre en fonction du temps, relatives au P110 avant et après traitement.....	49
Figure IV.2 : Tracés des courbe de Tafel: Comportement de l'acier P110 (brut), avant et après traitements de trempe et d'homogénéisation.	51
Figure IV.3 : Tracés des droites de Tafel: Comportement de l'acier P110 (brut), avant et après traitement de (trempe) suivi d'un (revenu 30min) et (revenu 2h).....	52
Figure IV.4 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (brut).....	53
Figure IV.5 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (homogénéisation).....	54
Figure IV.6 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (trempe).	55

Liste des illustrations

Figure IV.7 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (trempe revenu 30min).....	56
Figure IV.8 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (trempe revenu 2h).	57
Figure IV.9 : résultats Tracés de Rp relatifs à l'acier P110 à l'état brut en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.	58
Figure IV.10 : Tracés de Rp relatifs à l'acier P110 après traitement d'homogénéisation en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.	59
Figure IV.11 : Tracés de Rp relatifs à l'acier P110 après traitement de trempe en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.	60
Figure IV.12 : Tracés de Rp relatifs à l'acier P110 après traitement de trempe revenu 30min en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.	61
Figure IV.13 : Tracés de Rp relatifs à l'acier P110 après traitement de trempe revenu 2h en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.	62
Figure IV.14 : Variation de la vitesse de corrosion avec la microstructure.	63
Figure IV.15 : Représentation de la surface de l'acier P110 homogénéisé.	64
Figure IV.16 : Variation de la vitesse de corrosion avec la concentration de l'inhibiteur pour l'acier P110 brut.	65
Figure IV.17 : Variation de la résistance de polarisation de l'acier brut avec la concentration de l'inhibiteur.	65
Figure IV.18 : Variation de la résistance de transfert de charge avec la concentration de l'inhibiteur	66
Figure IV.19 : Variation de la résistance de l'électrolyte avec la concentration de l'inhibiteur.....	66
Figure IV.20 : Variation de l'efficacité avec la concentration de l'inhibiteur.	67
Figure IV.21 : Variation de l'efficacité de l'inhibiteur à différente concentration en fonction de microstructure.	67
Figure IV.22 : variation de la vitesse avec la concentration de l'inhibiteur.	68
Figure IV.23 : la variation de la résistance de polarisation avec la microstructure pour différentes concentrations d'inhibiteur.	69
Figure IV.24 : Variation de la résistance de transfert de charge avec la microstructure pour différentes concentrations d'inhibiteur.	69
Figure IV.25 : Micrographie de la surface de l'acier homogénéisé après ajout d'inhibiteur, comparé à l'état initial.....	70
Figure IV.26 : Micrographie de la surface de l'acier API P110.....	70

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Déroulement de la transformation martensitique en fonction de l'abaissement de la température au-dessous de M_s	10
Tableau II.1 : Différents types de corrosion.....	19
Tableau III.1 : Résultats d'analyse d'acier API P110.....	31
Tableau III.2 : Propriétés physiques et chimiques du chlorure de diméthylcobensyl ammonium acide acétique.	42
Tableau IV.1 : Différentes microstructures et leurs duretés après les traitements thermiques..	46
Tableau IV.2 : Valeurs des potentiels d'équilibre relevées pour l'acier P110, avant et après traitements.....	50
Tableau IV.2 : Paramètres caractéristiques relevées pour l'acier P110 avant et après traitements.....	50
Tableau IV.4 : Paramètres relevés par la SIE relatifs à l'acier P110 à l'état brut.....	53
Tableau IV.5 : Paramètres caractéristiques de l'acier P110 relevés des diagrammes de Nyquist (homogénéisation).	54
Tableau IV.6 : Paramètres caractéristiques de l'acier P110 relevés des diagrammes de Nyquist (trempé).	55
Tableau IV.7 : Paramètres caractéristiques de l'acier P110 relevés des diagrammes de Nyquist (trempé revenu 30min).	56
Tableau IV.8 : Paramètres caractéristiques de l'acier P110 relevés des diagrammes de Nyquist (trempé revenu 2h).	57
Tableau IV.9 : Résultats de résistance de polarisation pour l'acier API P110 brut.....	58
Tableau IV.10 : Paramètres relevés par la R_p linéaire relatifs à l'acier P110 après traitement d'homogénéisation.	59
Tableau IV.11 : Paramètres relevés par la R_p linéaire relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé.	60
Tableau IV.12 : Paramètres relevés par la R_p linéaire relatifs à l'acier P110 après traitement de revenu 30min.	61
Tableau IV.13 : Paramètres relevés par la R_p linéaire relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé revenu 2h.	62

Table de matières

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie Théorique

Chapitre I : Caractéristiques des aciers pour pipeline.....	4
--	----------

I.1. Introduction.....	5
I.2. Effet des éléments d'addition sur la microstructure.....	5
I.3. Traitements thermiques utilisés pour les aciers API	7
I.3.1. Recuit.....	7
I.3.2. Trempe	7
I.3.3. Revenu	8
I.4. Microstructure des aciers API.....	8
I.4.1. Microstructure ferrito-perlitique	8
I.4.2. Microstructure martensitique	9
I.4.3. Microstructure bainitique.....	11
I.5. Propriétés mécaniques	12
I.5.1. Dureté	11
I.5.2. Ductilité.....	14
I.5.3. Ténacité	14
I.6. Conclusion.....	15

Chapitre II : Endommagement des aciers API par la corrosion en milieu pétrolier	16
--	-----------

II.1. Introduction.....	17
II.2. Diagramme de Pourbaix du fer	17
II.3. Différents types de corrosion.....	18
II.4. Influence de NaCl sur la corrosion	20
II.5. Influence de CO ₂ sur la corrosion	21
II.6. Influence de la microstructure sur la corrosion	22
II.7. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteur	23
II.7.1. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion	23
II.7.2. Les classes d'inhibiteurs.....	24
II.7.3. Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides	26
II.8. Conclusion.....	28

Partie Expérimentale

Chapitre III : Matériaux et méthodes	30
Introduction.....	31
III.1. Présentation de l'échantillon.....	31
III.2. Préparation métallographique des échantillons.....	32
III.3. Essais de dureté.....	35
III.4. Méthodes électrochimiques	35
III.4.1. Méthodes Stationnaires.....	34
III.4.2. Méthodes transitoires.....	37
III.5. Préparation des électrodes de travail.....	41
III.6. Inhibiteur	42
III.7. Milieu électrolytique	43
III.8. Appareillage.....	43
III.9. Conditions opératoires.....	44
Chapitre IV : Résultats et interprétation.....	45
IV.1. Résultats métallographiques	46
IV.2. Interprétation des résultats métallographiques	48
IV.3. Résultats électrochimiques	49
IV.3.1. Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour les différents types de traitements.....	49
IV.3.2. Essais de voltamétrie	50
IV.3.3. Essais d'impédance.....	53
IV.3.4. Résultats des tracés donnés par la technique de la résistance de polarisation linéaire R_p	58
IV.4. Interprétation des résultats électrochimiques.....	63
IV.4.1. Influence de la microstructure sur la corrosion de l'acier P110	63
IV.4.2. Effet de l'inhibiteur sur la corrosion de l'acier P110	64
IV.4.3. Effet de la microstructure sur le comportement d'inhibiteur	67
Conclusion générale	72

Annexe

Références bibliographique

Introduction générale

Introduction générale

L'objectif de l'industrie pétrolière est d'extraire, transporter et raffiner le pétrole en très grande quantité, dans des conditions économiques les plus performantes et des conditions de sécurité les plus optimales. Avec ces exigences, les canalisations en acier ont été utilisées pour le transport des hydrocarbures à partir des gisements vers les centres de raffinage. En Algérie, ces canalisations totalisent plus de 1600 Km, tous diamètres confondus [1].

Ces aciers sont susceptibles d'être utilisés dans des conditions extrêmement sévères où ils peuvent réagir avec leurs milieux de travail. L'un des problèmes les plus coûteux réside dans la corrosion en milieu pétrolière. De par le monde, les pertes correspondantes sont estimées à environ 4 à 5% du PNB, en incluant les impacts directs et indirects ainsi que les frais des mesures de contrôle et de prévention [2].

L'une des principales méthodes de prévention contre la corrosion est l'utilisation des inhibiteurs de corrosion. C'est une méthode couramment utilisée dans l'industrie pétrolière, consistant en un ajout de composés chimiques permettant de réduire ou de stopper carrément le processus de corrosion.

De ce fait, nous nous sommes intéressés dans notre travail aux deux aspects suivants :

- Matériaux : nous avons étudié le comportement de l'acier API P110 vis-à-vis de la corrosion électrochimique, ses caractéristiques chimiques, ses propriétés mécaniques et l'effet de la microstructure sur la corrosion de cette nuance d'acier.
- Inhibiteurs : nous avons évalué le comportement des inhibiteurs de corrosion par des tests électrochimiques permettant d'estimer leurs efficacités.

Ces deux aspects ont été étudiés par rapport à un milieu corrosif simulé d'une solution industrielle reconstituée à base de NaCl 35g/l avec pH=3 (c'est un milieu salin acidifié selon la norme ASTM G78).

Première partie :
Recherche bibliographique

Chapitre I :
Caractéristiques des aciers
pour pipeline

I.1. Introduction

Grâce à ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, l'acier occupe une grande portion dans l'industrie. L'un des domaines industriels où l'acier se trouve avec des quantités prépondérantes est celui de l'industrie pétrolière (le transport par canalisation des hydrocarbures). De nos jours plus d'un million de kilomètres des réseaux de pipelines sont exploités dans le monde. Pour leur efficacité, ces pipelines doivent répondre à des impératifs de rentabilité et de sécurité, car dans les conditions de travail les pipelines sont susceptibles de se détériorer sous l'effet des contraintes mais aussi sous l'effet de la corrosion.

Une grande partie des pipelines sont fabriqués à partir des aciers API (American Petroleum Institute) qui sont des aciers microalliés avec des éléments d'addition comme le Nb, Ti, Mn et le V. Ils sont élaborés à partir du processus TMCP (Thermo Mechanical Controlled Process) permettant de contrôler la taille des grains et d'obtenir des propriétés très élevées [3].

Afin d'éviter une augmentation trop importante de l'épaisseur des tubes et pour permettre aux canalisations de résister aux contraintes et au milieu, on est parvenu à élaborer, grâce au développement des tôles TMCP, des aciers à haute limite d'élasticité (HLE ou HSLA : High Strength Low Alloy) qui ont un compromis entre la haute limite d'élasticité et une bonne ténacité pour résister à la propagation des fissures [1].

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter le matériau d'étude (API P110), sa composition chimique, ses traitements thermiques, ses microstructures et ses propriétés mécaniques. Nous traiterons ensuite, l'endommagement de cet acier par la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.

I.2. Effet des éléments d'addition sur la microstructure

Pour un acier, les éléments d'alliage ont une grande influence sur ses propriétés et caractéristiques, sachant que la teneur limite qui distingue les aciers microalliés des aciers faiblement alliés se situe aux environs de 0,1 %. Dans le cas des aciers faiblement alliés, pour une teneur inférieure à 0,1 % les effets des éléments métalliques en solution solide homogène sont considérés comme très faibles. Dans le cas des aciers microalliés, la formation de composés très fins et très nombreux modifie considérablement les microstructures et les propriétés, l'ajout des éléments dispersoïdes comme le Nb, V, Ti influe considérablement sur les propriétés de ce dernier, grâce à leur pouvoir carborigène et leur grande affinité à l'azote. Ils peuvent former des précipités de carbures et des nitrures solubles à haute température. Ceci va se traduire au niveau des propriétés comme suit :

- ils vont agir sur la taille des grains austénitiques par épinglage (cet effet va disparaître par la mise en solution).
- Ils vont maintenir un état d'écrouissage de la matrice par blocage de la recristallisation.

-
- ils vont agir sur la taille de grain ferritique par freinage du grossissement et par cumul des effets précédents.
 - ils vont augmenter la dureté tout en maintenant une bonne ductilité.
 - ils permettent une bonne soudabilité grâce à la cinétique de dissolution rapide à haute température des précipités ce qui est net dans les conditions de soudage [3].

Les principaux éléments d'alliage dans les aciers microalliés (aciers à dispersoïdes) sont les suivants :

I.2.1. Titane

Élément d'addition bien connu pour désoxyder, dénitrurer ou fixer l'azote, le titane était réputé délicat à utiliser en raison de la formation de précipités grossiers, cubiques, très durs (surtout de nitrures mais aussi des oxycarbosulfures) ce qui rend l'effet fragilisant des précipités est un peu plus marqué que celui du niobium [3].

I.2.2. Niobium

Ce sont sans doute les précipités les plus fins qui sont obtenus d'où un durcissement global très intéressant, le niobium est également très efficace pour le contrôle des grains en TTM (traitement thermomécanique) [3].

I.2.3. Vanadium

Le vanadium facilement redissous peut se révéler plus souple d'emploi que le niobium ou le titane quand les cycles thermiques sont plafonnés en température spécialement en traitement thermique ou en formage à partir de basses températures, mais en contrepartie, il ne permet pas de contrôler le grain par les effets de recristallisation ou de blocage des joints [3].

I.2.4. Manganèse

Participe à la désoxydation, il fixe en outre le soufre sous forme de sulfures et permet le forgeage et le laminage du métal à chaud. La proportion de manganèse qui subsiste en solution solide joue plusieurs rôles :

- durcissement de la ferrite par effet de solution solide.
- diminution de la teneur en carbone de la perlite et augmentation corrélative de la proportion de celle-ci.
- augmentation de la trempabilité qui, à vitesse de refroidissement identique, permet d'affiner la structure ferrito-perlitique et d'augmenter la proportion de perlite.

Les éléments comme (Cu, Ni), sont des éléments γ gènes, ils abaissent la température de transition $\gamma \rightarrow \alpha$, favorisant ainsi la germination des grains de ferrite fins. Ils ont aussi un effet de durcissement par solution solide.

Le silicium et l'aluminium ont un rôle désoxydant, ce sont des éléments alpha gènes. Les éléments S et P sont présent en faible pourcentage ce qui caractérise une faible teneur inclusionnaire et une bon résistance à la corrosion [1].

I.3. Traitements thermiques utilisés pour les aciers API

Les traitements thermiques sont réalisés en vue de modifier les caractéristiques mécaniques et la microstructure d'un métal, afin qu'il réponde mieux aux sollicitations prévues. En ce qui concerne les aciers, cela revient à étudier comment décomposer la solution solide austénitique.

Nombreux sont les traitements thermiques qui permettent de modifier et la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers, ces principaux traitements thermiques sont : trempe, revenu et recuit, qui sont effectués dans la masse. Ils dépendent de plusieurs paramètres qui sont :

- la composition du matériau traité.
- la température de maintien.
- le temps de maintien.
- les vitesses de chauffage et/ou de refroidissement.
- l'atmosphère ou le milieu de traitement.
- la profondeur de matière traitée [4].

I.3.1. Recuit

Le recuit est un traitement thermique permettant de supprimer les effets d'un traitement antérieur (thermique ou mécanique) ayant modifié l'état d'équilibre des constituants de base d'un alliage, il existe différents types de recuit parmi eux, le recuit d'homogénéisation qui permet d'atteindre une homogénéisation chimique de l'austénite en maintenant à l'isotherme l'acier, à une température supérieure à A_{c3} dans le but d'amener le métal dans un état voisin de l'équilibre avec un inconvénient qui est celui de grossir les grains. Le recuit de normalisation est aussi très utilisé pour les aciers de pipeline. Il est caractérisé par un chauffage à 900 °C suivi d'un refroidissement à l'air calme (plus rapide que le refroidissement en four éteint) et permet d'aboutir à un acier résistant à la rupture fragile grâce à l'affinement des grains, résultat de la recristallisation [5].

I.3.2. Trempe

Pour sa part, la trempe permet d'obtenir un durcissement maximal de l'acier, en provoquant la formation de martensite. En général, pour les aciers, la trempe augmente les caractéristiques : R_m , R_e , H , et diminue K et A %. Le durcissement dépend généralement de la teneur en carbone, de la composition chimique, de la température de chauffage ainsi que de la vitesse de refroidissement. Le traitement est réalisé par un chauffage au-dessus (50°) du point de fin de transformation à l'échauffement A_{c3} suivi d'un refroidissement rapide, généralement à l'eau. Ce refroidissement rapide peu produire des déformations et des contraintes résiduelles ce qui rend l'acier fragile [6].

I.3.3. Revenu

Pour diminuer la fragilité de l'acier, la trempe est toujours suivie par un traitement de revenu qui augmente la résilience (K), et l'allongement (A%), et diminue la dureté (H) et la résistance à la rupture (Rm) en supprimant les contraintes internes, cette suppression est d'autant plus intense que la température de revenu est plus élevée, généralement on fait un maintien de 15 à 30 min à des température entre 500 et 650 C° (température toujours inférieure au point de transformation A_{c1}). Notons que le revenu ne s'applique qu'aux pièces trempées et consiste en une transformation de la martensite (structure de trempe) en constituants nouveaux appelés sorbite, troostite ou bainite. L'agrégat obtenu est presque aussi dur que la martensite mais beaucoup moins fragile, ce qui donne un meilleur rapport entre la résistance et la ductilité [5,6].

I.4. Microstructure des aciers API

Selon le traitement thermique que l'acier subi il peut avoir différentes microstructures qui dépendent de la composition chimique et de mode de refroidissement.

I.4.1. Microstructure ferrito-perlitique

Au cours d'un refroidissement relativement lent, l'acier se transforme partiellement ou totalement en perlite (pour les aciers hypoeutectoïde nous avons une formation de la ferrite). Celle-ci est un agrégat (pseudoeutectoïde) de grains relativement fins (d'autant plus que le refroidissement est moins lent) de ferrite et de carbures (de fer Fe_3C ou des éléments carburigènes tels Cr, Mo, V, Nb, W, Ti...). Sa teneur massique moyenne en carbone correspond à la limite de solubilité du carbone dans le fer γ au moment de sa formation [6].

Le mécanisme de la formation de la perlite lamellaire a fait et fait encore l'objet de nombreuses controverses. S'il est généralement admis que la formation de la perlite ne s'accompagne que d'une diffusion à très courte distance du carbone, les opinions divergent en ce qui concerne la germination des composants et les facteurs responsables de leur forme lamellaire.

Certains admettent que la transformation commence par la germination d'un cristal de ferrite ou d'un cristal de cémentite. Selon la phase formée, la croissance de ce cristal engendre un enrichissement ou un appauvrissement en carbone de l'austénite voisine. D'autres considèrent que la transformation commence uniquement par la germination de cristaux de cémentite dont la croissance engendre l'appauvrissement en carbone de l'austénite voisine [7].

Malgré leurs différences, les deux mécanismes aboutissent au même phénomène de germination en cascade, ce phénomène est bien décrit dans la figure I.1.

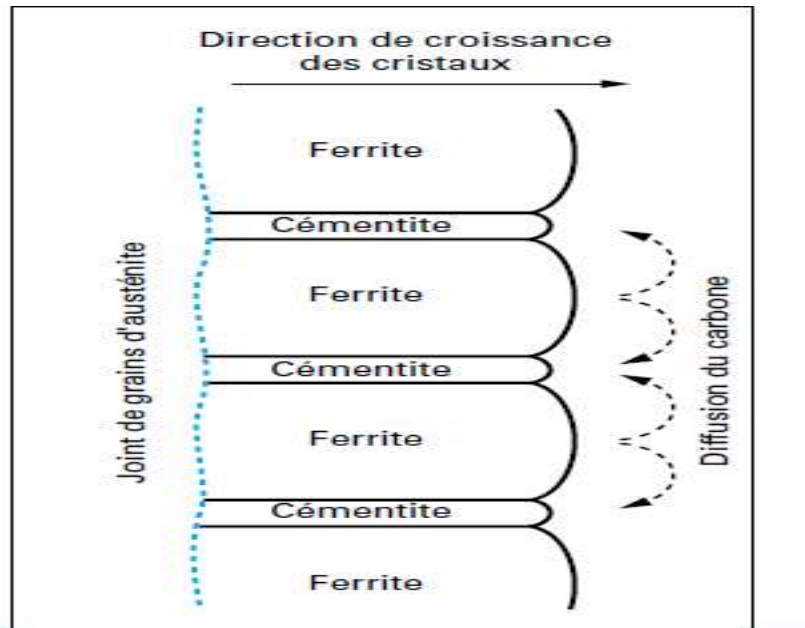


Figure I.1 : Schéma de croissance des lamelles de perlite [7].

I.4.2. Microstructure martensitique

Généralement au cours de refroidissements rapides, l'acier se transforme en martensite, le carbone ne précipite pas, il reste dispersé à l'état atomique dans le réseau du fer, car au-dessous d'une température repérée M_s la transformation de l'austénite ne provoque que de faibles déplacements des atomes de fer (inférieurs à une distance interatomique), de ce fait, on admet qu'elle se fait sans diffusion (ce qui explique l'absence d'influence du temps). Elle progresse seulement en fonction de l'abaissement de la température [8].

Cette transformation, dite martensitique se produit à la faveur d'un mouvement coopératif d'atomes de fer qui, par groupes passent, par un mécanisme de cisaillement, de leurs positions dans le réseau de l'austénite à de nouvelles positions correspondant à une disposition plus stable à basse température (bien qu'elle soit thermodynamiquement métastable), cet état totalement métastable confère à l'acier la dureté maximale qu'il peut posséder mais engendre une baisse de plasticité qui peut conduire (quand la teneur en carbone augmente) à une fragilité [6,8].

Pour la très grande majorité des aciers de traitement thermique, la température de début de la transformation martensitique, qui correspond au point M_s (Martensite start), est liée à la composition chimique de l'acier, de nombreuses formules ont été proposées, la plus utilisée est celle d'Andrew :

$$M_s (C^\circ) = 539 - 423 (C\%) - 30,4 (Mn\%) - 17,7 (Ni\%) - 12,1 (Cr\%) - 7,5 (Mo\%) \quad [7].$$

Les éléments d'addition courants, font baisser la température de déclenchement de la réaction martensitique. Les éléments d'addition ont également pour effet de diminuer la vitesse critique de refroidissement.

Pour la cinétique de la transformation martensitique, Koistinen et Marburger décrivent que la proportion d'austénite transformée p est bien décrite par la relation :

$$p = 1 - \exp [-0,011 (M_s - T)] \quad [7].$$

Ceci nous permet de suivre le déroulement de la transformation martensitique ce qui est bien représenté dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Déroulement de la transformation martensitique en fonction de l'abaissement de la température au-dessous de M_s [7].

Proportion de martensite M (%)	Température M_s (°C) – θ
10	$M_s - 10$ °C
20	$M_s - 20$ °C
30	$M_s - 32$ °C
40	$M_s - 46$ °C
50	$M_s - 63$ °C
60	$M_s - 83$ °C
70	$M_s - 109$ °C
80	$M_s - 146$ °C
90	$M_s - 209$ °C
95	$M_s - 272$ °C
98	$M_s - 356$ °C
99	$M_s - 419$ °C

L'examen de ce tableau montre que, théoriquement, la transformation de l'austénite en martensite ne serait jamais complète. Pratiquement, après une transformation martensitique, il pourrait donc toujours subsister de l'austénite non transformée (dite austénite résiduelle), et cela d'autant plus que la température à laquelle on arrête le refroidissement, et donc la transformation, est plus proche de M_s [7].

I.4.3. Microstructure bainitique

Lorsque la vitesse de refroidissement des aciers depuis l'état austénitique est intermédiaire entre celle de la transformation en ferrite-perlite et celle de la transformation martensitique, la transformation de l'austénite produit toujours de la ferrite saturée en carbone et des cristaux de cémentite.

Il est généralement admis que la transformation commence par la germination de la ferrite dans les joints des grains de l'austénite. Des colonies de germes apparaissent le long des joints et provoquent la formation de plaquettes de ferrite qui croissent parallèlement, les grains de cémentite précipitant entre elles. Ce mode de germination peut être expliqué, comme l'a été la formation de la perlite lamellaire, par une «ségrégation» préalable du carbone [7].

Le produit final est donc un agrégat formé de plaquettes de ferrite et de cémentite appelé bainite dont l'aspect diffère suivant la température à laquelle il s'est formé :

- aux températures les plus hautes du domaine de transformation, les plaquettes de ferrite sont en effet rassemblées en groupes dans lesquels elles sont disposées parallèlement, les précipités de cémentite étant dispersés entre elles et disposés aussi parallèlement à la même direction principale, on obtient ainsi la bainite dite supérieure.
- aux températures les plus basses dans le domaine considéré, on forme la bainite dite inférieure, constituée de plaquettes de ferrite plus individualisées et plus imbriquées entre lesquelles apparaissent des précipités de cémentite [8].

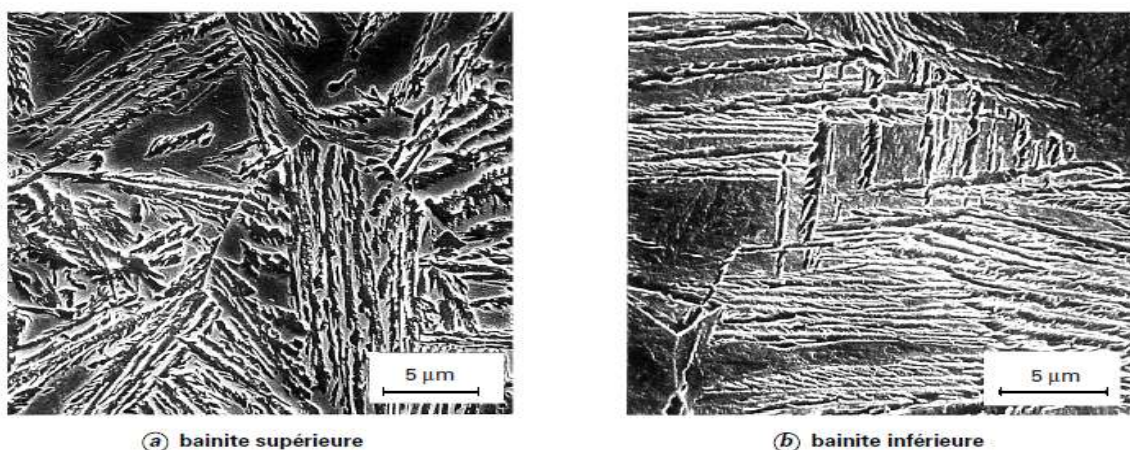


Figure I.2 : Différentes microstructures de la bainite : a) bainite supérieure, b) bainite inférieure [8].

I.5. Propriétés mécaniques

Les principales propriétés mécaniques qui caractérisent les aciers API sont :

I.5.1. Dureté

La dureté est l'une des propriétés les plus importantes, elle dépend essentiellement de paramètres suivants :

- pourcentage de carbone.
- présence des éléments d'alliage.
- des conditions d'austénitisation (mise en solution des carbures et grosseur des grains d'austénite).

La dureté nous renseigne aussi sur :

- le comportement mécanique de l'acier :

Les caractéristiques mécaniques sont classées en deux groupes, R_m , R_e et H d'une part et A , K d'une autre part, ces propriétés varient dans un même sens dans le même groupe mais inversement dans l'autre. Ainsi pour un acier et avec un certain traitement, la connaissance de la variation de la dureté permet de prévoir la variation des autres propriétés (figure I.3).

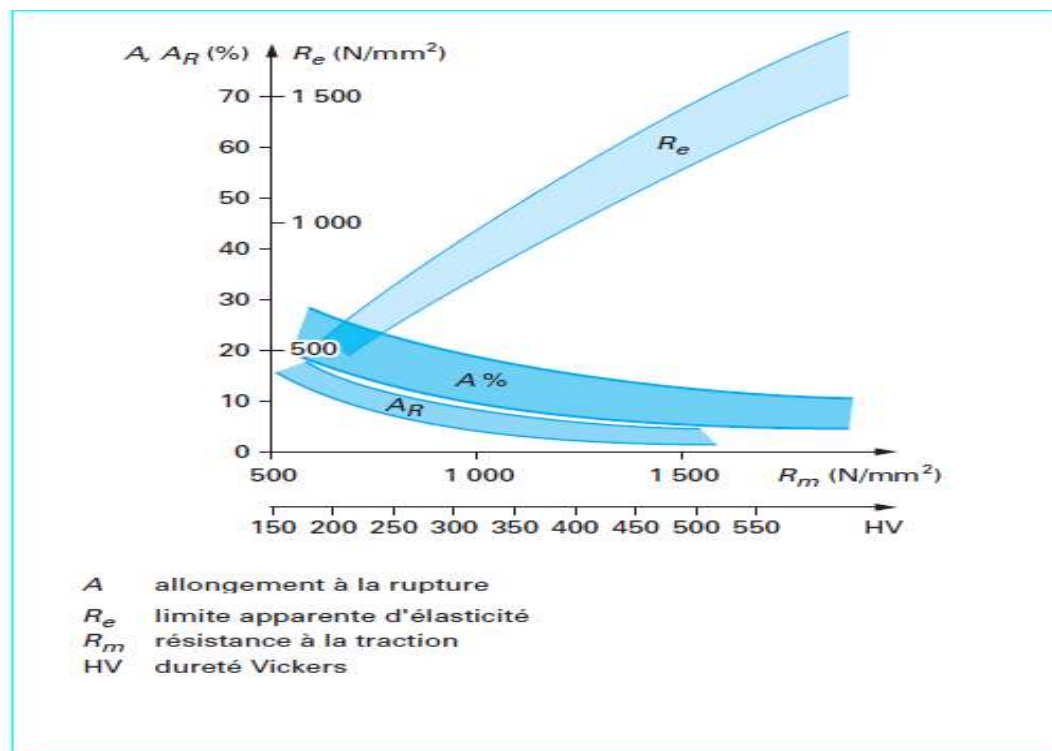


Figure I.3 : Variation des propriétés mécaniques avec la dureté.

Les sidérurgistes ont proposé les relations suivantes reliant la dureté avec la limite de traction :

$$R_m(\text{N/mm}^2) = 77,14 + 2,6396 \text{ HV} + 0,001 \text{ HV}^2 \quad [7].$$

Ces résultats ont été utilisés pour établir la norme Afnor A 03-173.

➤ l'état structural d'un acier [7,8].

Pour l'état structural une mesure de dureté peut donc permettre d'apprécier ce que peut être celui-ci au point de mesure. Elle peut aussi apporter un résultat identique en se référant, par l'intermédiaire de la teneur en carbone, à un diagramme du type de celui reporté à la figure I.4 qui donne une description générale des performances mécaniques (en termes de dureté et de résistance) des aciers en fonction de leur teneur en carbone et de leur état structural [6].

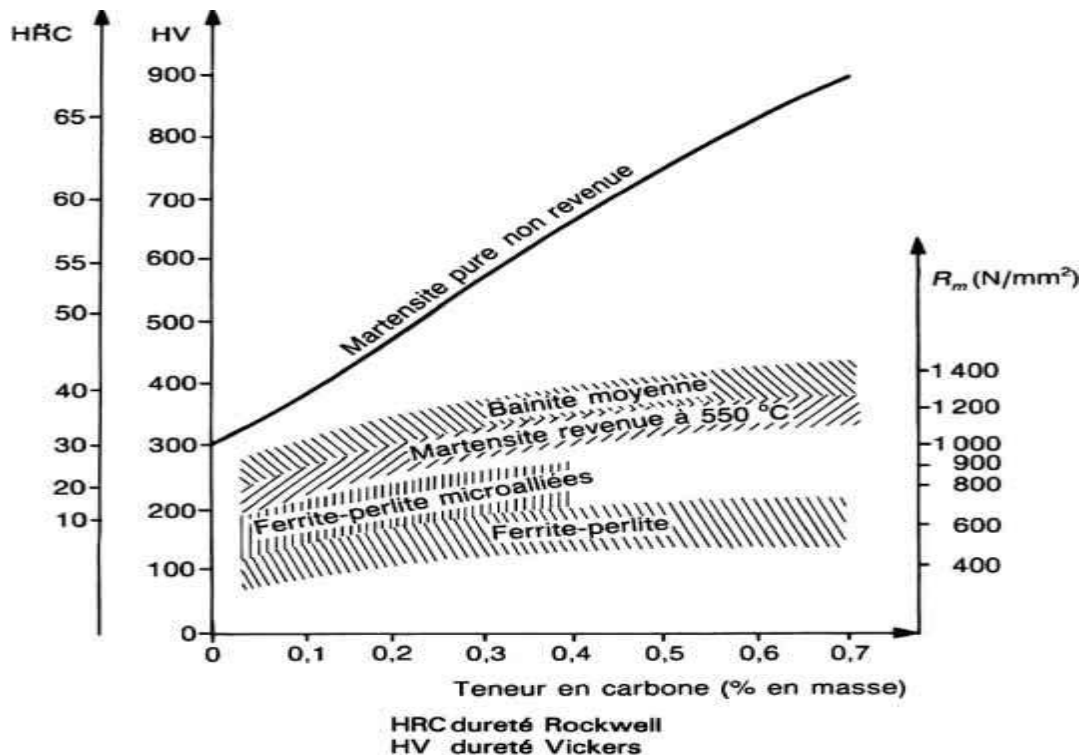


Figure I.4 : Intervalles de variation de la dureté (à titre indicatif) des aciers en fonction de leurs états structuraux [6].

Les éléments d'alliage contribuent au durcissement de l'acier de deux manières, soit par éléments en solution solide, les éléments étrangers en solution solide ayant des tailles différentes de celles des atomes de fer créent des distorsions élastiques du réseau de ce dernier et engendrent de ce fait des interactions avec les dislocations, ou bien par formation de précipités (généralement des carbures).

I.5.2. Ductilité

La ductilité d'une phase durcie varie en fonction inverse de sa dureté, mais l'effet est différent suivant qu'il s'agisse de précipités ou d'affinements de structures. Pour apprécier l'effet global, il faut également tenir compte de la diminution de la teneur en carbone ou des éléments d'alliage que permet le microalliage. Ainsi, certains modes de durcissement diminuent moins la ductilité que d'autres comme l'affinement de grain ou le mélange de phases tel que la présence de la martensite dans de la ferrite (aciers double phase), l'introduction de petits éléments microalliés peut donner un gain par rapport à des nuances carbone-manganèse (à limite d'élasticité comparable) parce que la baisse de la quantité de perlite est plus favorable que la petite perte d'allongement due à l'affinement de grain combiné avec une matrice légèrement durcie. A haute température et sous l'effet de grossissement de grains, on peut avoir une forte baisse de ductilité [1].

I.5.3 Ténacité

On caractérise généralement la ténacité par la température de transition ductile-fragile, ou on cherche à la diminuer pour privilégier un domaine ductile ou la ténacité est meilleur. Dans l'étude de la ténacité il faut distinguer l'effet de fragilisation par précipité et celui de changement des microstructures (on parle de taille de grains et leur nature) [3].

La loi de Hall Petch, permet de relier la contrainte de clivage à la taille de grain qui conduit à une diminution de la température de transition avec l'affinement des grains ferritique [1]. Selon (Pickering 1992). Le coefficient de proportionnalité du grain ferritique dans la relation de Cottrell-Petch se situe aux alentours de 12 [1].

$$T (C) = T_0 - 11,5 d^{0.5}$$

Pour sa part, l'augmentation de taux de perlite a un effet néfaste sur la température de transition donc sur la ténacité car les nodules de perlite constituent des sites d'amorçage possible de clivage. Les structures bainitique et martensitique, par l'effet de l'affinement ultérieure des grains gamma, peuvent jouer un rôle favorable pour l'amorçage de clivage et la propagation de fissures [1,3].

La précipitation permet généralement d'augmenter la température de transition. Seuls les éléments comme le manganèse, le nickel et l'aluminium peuvent dans une certaine mesure diminuer la température de transition par des effets secondaires. Le manganèse affecte la taille des carbures présents aux joints de grain (sites d'amorçage du clivage). L'effet bénéfique de l'aluminium intervient à de très faibles quantités par le piégeage de l'azote libre en solution solide, à des teneurs plus élevées, il augmente la température de transition comme tous les autres éléments contribuant au durcissement par solution solide (Si, Cu, Mo ...). Notons que l'effet de la précipitation reste toujours dépendant de la taille des grains, important pour les grains grossiers, peu marqué pour les grains fins et presque inopérants pour les précipités ultra fins [3].

La figure I.5 montre bien l'effet combiné de taille de grain et celui de la précipitation sur la température de transition et la limite d'élasticité.

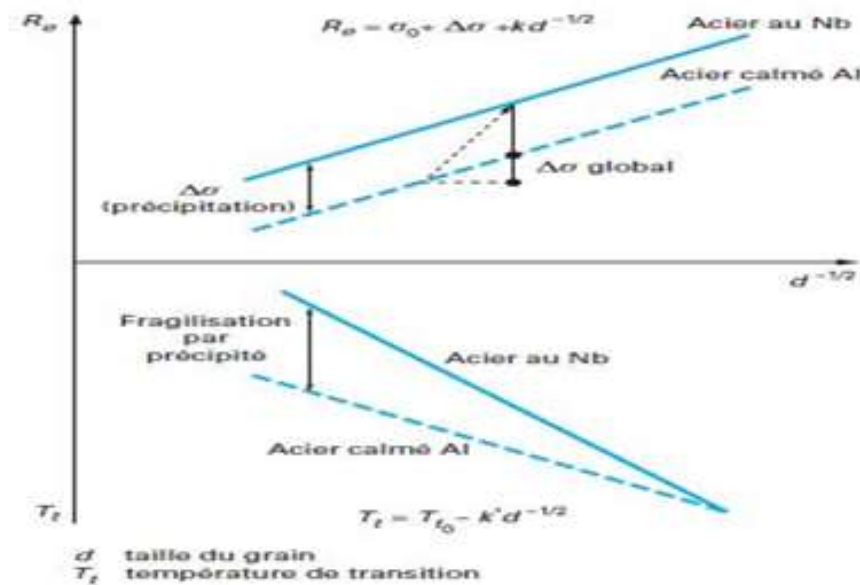


Figure I.5 : l'effet combiné de taille de grain et celui de la précipitation sur la température de transition et la limite d'élasticité [3].

I.6. Conclusion

Selon le mode de travail de l'acier, ce dernier doit avoir certaines propriétés mécaniques qui lui permettent un bon fonctionnement quel que soit sa mission (acier pour forage, aciers pour pipeline...etc.).

En général, puisque les propriétés sont liées, on cherche un compromis entre eux car l'augmentation de certaines implique la diminution d'autres. Ces propriétés sont contrôlées par la microstructure des aciers, qui est contrôlée à son tour par la composition chimique et les traitements thermiques.

On peut conclure que la microstructure est responsable des propriétés mécaniques des aciers API et qui avec un traitement thermique approprié, on peut modifier cette microstructure afin de satisfaire aux exigences techniques.

Chapitre II :

**Endommagement des aciers
API par la corrosion en
milieu pétrolier**

II.1. Introduction

La corrosion est une dégradation du matériau ou bien de l'une de ses propriétés (le rendant inutilisable pour une application donnée) par une réaction chimique avec l'environnement, on peut définir la corrosion comme suit : c'est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique la consommation de matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [9,10].

Dans l'industrie pétrolière, les opérations de raffinage, de transport et de forage font appel à des procédés dont les conditions opératoires peuvent être fortement corrosives du fait de la nature chimique des environnements ainsi que des pressions et températures élevées mises en jeu avec des maintiens prolongés (souvent plus de 10 000 h à haute température) ce qui peut être à l'origine du vieillissement des matériaux métalliques, les rendant plus sensibles à certaines formes de corrosion et affectant leurs propriétés mécaniques [2].

L'impact de ce phénomène ne se réduit pas aux pertes de matériaux mais il englobe aussi d'autres domaines, à titre d'exemple si on arrête une centrale nucléaire pour remplacer un échangeur de chaleur corrodé, le prix de ce dernier demeurera petit par rapport aux pertes de gain dues au manque de production, c'est pour cela on estime que le coût de la corrosion dans l'industrie pétrolière est de plusieurs centaines de milliards de dollars par an dans le monde, en incluant les impacts directs et indirects ainsi que le fait des mesures de contrôle et de prévention [2,10].

II.2. Diagramme de Pourbaix du fer

Le diagramme de Pourbaix résume les données thermodynamiques et permet de prévoir le comportement électrochimique et de corrosion de n'importe quel métal dans un milieu (souvent l'eau). Les principales utilisations de ce diagramme sont :

- prévoir le sens des réactions spontanées (pour pH et E donnés).
- estimer la composition des produits de corrosion.
- prévoir les changements à apporter au milieu pour prévenir ou réduire la corrosion.

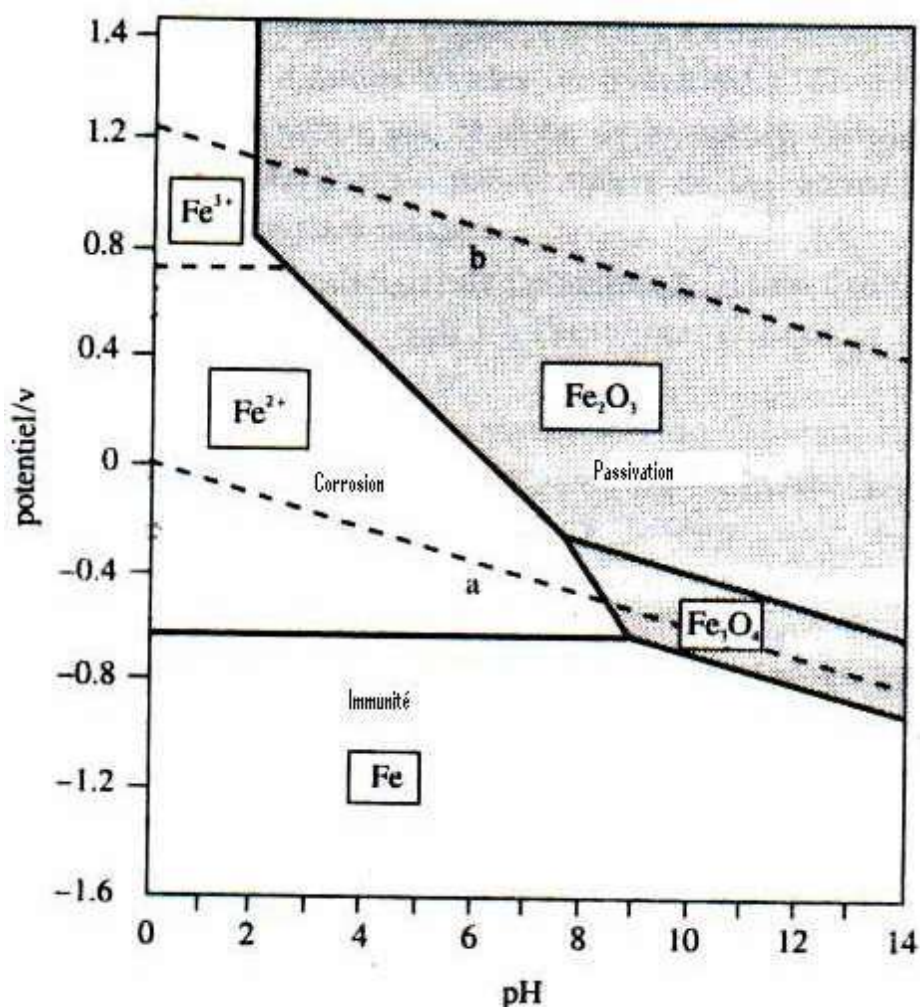


Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix (Potentiel-pH) relatif au fer [7].

Dans le diagramme simplifié du fer, On a trois domaines :

- domaine de corrosion : où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes soluble.
- domaine de passivité : c'est un domaine où le métal est protégé contre la solution et cela si le film en question possède des qualités élevées de protection (uniforme, adhérent et mécaniquement stable).
- domaine d'immunité ou le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder, les réactions d'oxydation n'étant plus possibles.

II.3. Différents types de corrosion

Les types de la corrosion sont classés généralement par rapport à la façon dont ils se manifestent. Ils peuvent être reconnus visuellement (à l'œil nu). L'analyse de l'élément corrodé peut conduire aux types de corrosion ayant lieu, une fois reconnues on peut connaître la cause de la corrosion et ensuite trouver des solutions et des méthodes de protection appropriées [10].

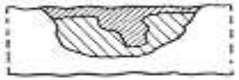

Dans l'industrie pétrolière et dans les milieux désaérés où il y a présence de chlorure, l'acier est susceptible d'avoir deux formes de corrosion :

Corrosion localisée : contient la corrosion par piqûres, caverneuse (aération différentielle).

Corrosion mécanique : corrosion-érosion et sous tension (contraintes) [11].

Le tableau II.1 regroupe ces différents types de corrosion.

Tableau II.1: Différents types de corrosion [12].

Type	Caractéristique	Exemple
 Corrosion par crevasse.	<p>Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble.</p>	<p>Corrosion par crevasse dans l'eau stagnante.</p>
 Corrosion par piqûre	<p>Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation</p>	<p>Corrosion par piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ions Cl⁻</p>
<p>Corrosion mécanique</p>	<p>Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion.</p> <p>Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique.</p>	<p>Corrosion-érosion.</p> <p>Corrosion sous tension.</p> <p>Corrosion par fatigue.</p>

II.4. Influence de NaCl sur la corrosion

La corrosion des aciers par le NaCl se fait généralement par réaction avec les ions Cl^- . Le comportement de fer dans un milieu chloruré en fonction de la concentration en NaCl est illustré sur la figure II.2, pour les concentrations en NaCl inférieures à 3% la vitesse de corrosion et la concentration en NaCl varient dans le même sens, pour les valeurs de NaCl dissous supérieures à 3% la vitesse de corrosion diminue.

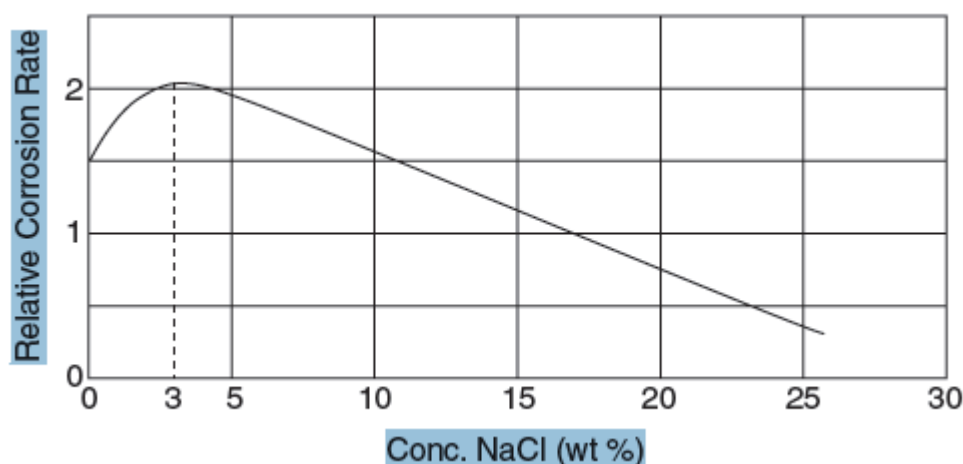
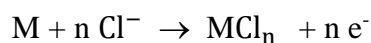


Figure II.2 : Influence de la concentration de NaCl sur la vitesse de corrosion de fer [13].

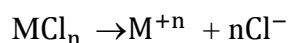
Le comportement s'explique par l'augmentation de la conductibilité de la solution par les ions de NaCl, ce qui modifie la structure de couches passivantes. Pour les concentrations élevées, la diminution de la corrosion peut être expliquée par la décroissance de la solubilité de l' O_2 due à la présence de NaCl.

En général, le mécanisme de corrosion des métaux par le Cl^- se fait selon les étapes suivantes :

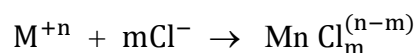
Réaction de matériaux avec le Cl^- selon la réaction :



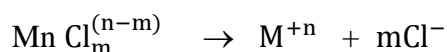
Le composé formé se dissout suivant la réaction :



Formation d'un complexe selon la réaction :



Dissolution de complexe selon :



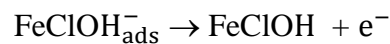
La libération des ions Cl^- va conduire à une autocatalyse du processus de dissolution, car ces derniers vont contribuer à nouveau dans les réactions précédentes.

Pour le fer, le mécanisme de corrosion est le suivant :

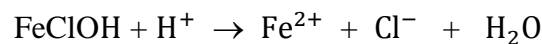
Le fer réagit avec les ions de Cl^- selon la réaction :



Le produit adsorbé a tendance à perdre sa charge négative :



Le composé formé réagit avec H^+ comme suit :



Les réactions précédentes se déroulant simultanément, on remarque qu'il y a bien une reproduction des ions Cl^- , ce qui va conduire à une stimulation de la réaction chimique donc on est en présence d'un processus autocatalyseur [12,13].

II.5. Influence de CO_2 sur la corrosion

Selon la figure II.3, la présence de CO_2 dissous dans l'eau augmente la vitesse de corrosion

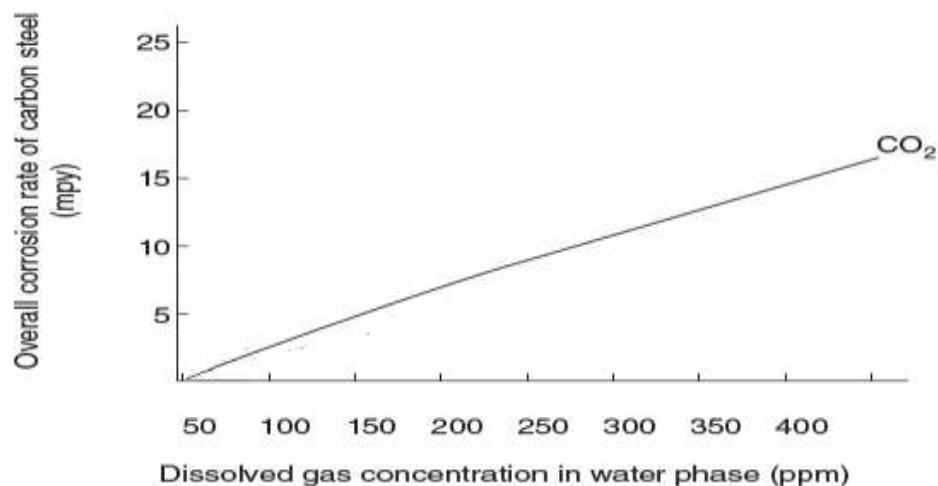
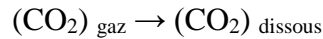


Figure II.3 : la vitesse de corrosion en fonction de CO_2 dissous dans la solution [14].

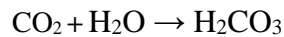
Cette dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau conduit à la formation d'acide carbonique qui réagit avec les aciers pour former des carbonates et hydrogénocarbonates de fer:

Le mécanisme de corrosion par le CO₂ se fait selon les étapes :

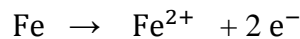
- dissolution du dioxyde de carbone :



- formation d'acide carbonique :



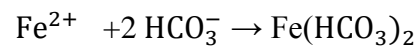
- au même temps le fer s'oxyde selon la réaction :



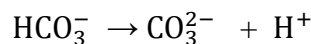
- par une première dissociation de l'acide carbonique :



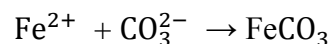
On peut avoir la formation de bicarbonate de fer selon la réaction :



- tandis que la seconde dissociation de l'acide carbonique :



Permet la formation de carbonate de fer :



- en même temps la réduction de l'hydrogène se fait selon la réaction :



II.6. Influence de la microstructure sur la corrosion

L'influence de la microstructure sur la corrosion dépend des éléments d'alliages et de la nature de milieu.

En général, la résistance de l'acier vis-à-vis la corrosion est liée aux facteurs suivants :

- l'inhomogénéité de distribution des éléments d'alliage entre les différentes phases ce qui peut conduire à la formation des paires galvaniques.
- les contraintes internes dans les structures hors équilibre (martensite et bainite).
- la densité de dislocation et l'hétérogénéité de composition chimique dans les joints des grains [15].

Dans les milieux neutres ou basiques, la différence de microstructure n'a aucun effet sur la vitesse de corrosion.

Par contre pour les milieux acidifiés, on a remarqué une grande influence de la microstructure sur la vitesse de corrosion tel que pour les structures martensitique et bainitique, la corrosion est plus accentuée que pour les aciers ferrito-perlitique [16].

II.7. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (revêtement, choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas cependant de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif comme l'indique la définition d'un inhibiteur selon la norme ISO 8044: « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans un milieu agressif ».

Cette définition implique une différence entre ce que l'on appelle « inhibiteur de corrosion », qui concerne uniquement l'utilisation d'additif anticorrosion, et ce que l'on appelle « inhibition de la corrosion », terminologie qui peut être étendue à tout moyen de diminuer la vitesse de corrosion. Par exemple, l'addition de chrome au fer peut être comprise comme un moyen d'inhibition de la corrosion, mais le chrome n'est pas un inhibiteur de corrosion au sens de la définition précédente [17].

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 [18].

II.7.1. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides
- ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu.
- être stable à la température d'utilisation.
- être efficace à faible concentration.
- être compatible avec les normes de non-toxicité.
- être peu onéreux [19].

II.7.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, des classements simples peuvent être proposés :

- soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques et inhibiteurs minéraux).
- soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- soit à partir de leur mécanisme d'action interfaciale (inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal ou par formation d'un film protecteur) [17].

II.7.2.1. Inhibiteurs organiques et inhibiteurs minéraux

II.7.2.1.1. Les inhibiteurs organiques

Au cours de cette dernière décennie, l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée pour leurs propriétés inhibitrices remarquables. Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [17].

II.7.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et rarement en milieu acide. Ces produits sont plus ou moins dissociés en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant que inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [20].

II.7.2.2. Inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes

Cette deuxième possibilité de classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion, on peut distinguer :

- les inhibiteurs anodiques diminuant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité de courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

- les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [22].

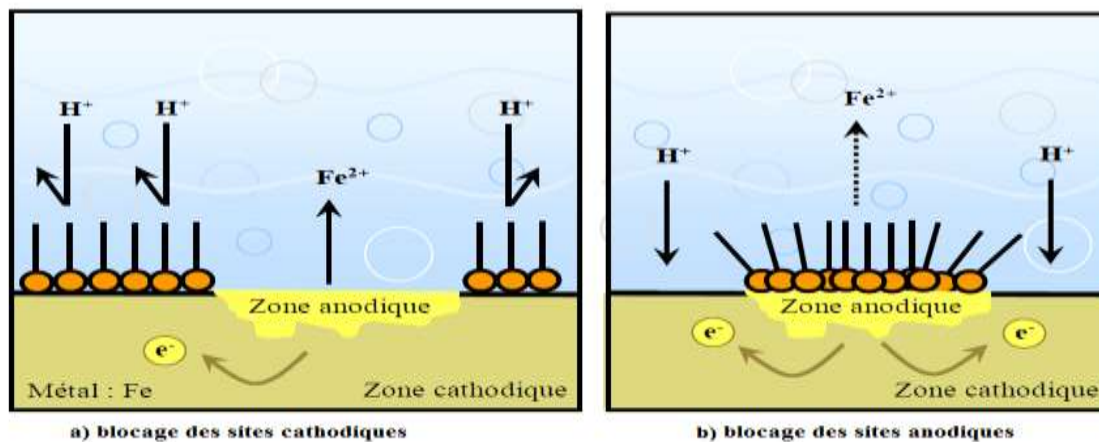


Figure II.4 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [19].

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, on distingue des inhibiteurs cathodiques et des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

II.7.2.2.1. Détermination du comportement anodique ou cathodique d'inhibiteur

C'est en observant le déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} lors de l'addition de l'inhibiteur que l'on peut répondre à la question. Il résulte de ce qui vient d'être montré sur le déplacement des courbes électrochimiques en présence d'un inhibiteur de corrosion qu'un inhibiteur anodique déplacera le potentiel de corrosion stationnaire vers des valeurs plus positives, alors qu'un inhibiteur cathodique déplacera le potentiel vers des valeurs plus négatives. La mesure de E_{corr} est donc un critère expérimental simple pour décider si un inhibiteur est majoritairement anodique ou cathodique [17].

Cette indication peut être précieuse eu égard aux spécificités des deux types d'inhibiteurs. Encore faut-il être assuré que la molécule testée agit bien en tant que inhibiteur du processus anodique ou cathodique et non en tant que accélérateur du processus inverse. Il est en facile de montrer qu'un accélérateur de la réaction anodique agira sur le potentiel de corrosion du métal dans le même sens qu'un inhibiteur cathodique et réciproquement pour un accélérateur cathodique. L'estimation de la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur doit donc toujours accompagner le simple examen du déplacement de E_{corr} . Enfin, il va de soi qu'un inhibiteur mixte déplacera peu ou pas le potentiel de corrosion du métal, quel que soit par ailleurs son degré d'efficacité [19].

II.7.2.3. Inhibiteurs d'adsorption, inhibiteurs formant des films protecteurs

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide, alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins.

Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et, par exemple, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (amines filmantes pour la protection de l'acier) en milieu aqueux de pH neutre [17].

II.7.3. Comportement des inhibiteurs dans les 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). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [21].

II.7.3.1. Inhibiteurs d'adsorption

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme sur le métal une couche mono- ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau, on admet en général qu'une molécule d'inhibiteur déplace n molécules d'eau de la surface :



La valeur n dépend essentiellement de la section apparente de la molécule inhibitrice.

Un inhibiteur anodique s'adsorbera sur les sites anodiques de passage des atomes métalliques en solution. Un inhibiteur cathodique s'adsorbera sur les sites cathodiques de réduction des protons H^+ ou de l'oxygène O_2 . Un inhibiteur mixte s'adsorbera indifféremment sur les sites anodiques et cathodiques [17].

Le phénomène d'absorption peut être mis en évidence par moyens d'investigation tels que la microscopie et l'analyse de surface. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de complexes de coordination [22].

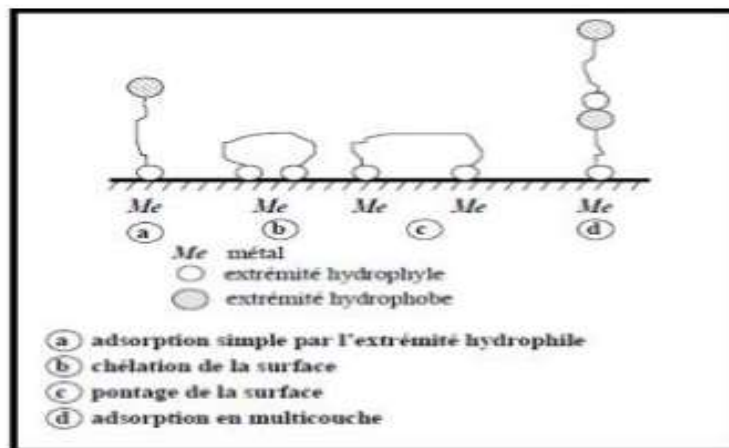


Figure II.5 : Mode d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique [22].

Deux mécanismes d'adsorption sont mis à l'évidence dans le mode d'action de l'inhibiteur :

- un effet de blocage de la surface, sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes où l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante.
- un effet énergétique, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles, l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation [19].

II.7.3.2. Condition d'utilisation des inhibiteurs en milieu acide

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend d'abord de la nature du métal à protéger et de l'acide utilisé pour le traitement, ainsi que des conditions dans lesquelles cet acide fonctionne (température, vitesse d'écoulement...). A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de corrosion acide des métaux doivent vérifier un certain nombre de critères :

- protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation.
- rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide par exemple.
- un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent moussant. Ces deux propriétés n'étant généralement pas assurées de manière satisfaisantes par l'inhibiteur, il est de pratique courante d'ajouter un agent mouillant à la formulation (tensioactif) [17].

II.8. Conclusion

La corrosion des aciers P110 dans les milieux pétroliers est le résultat de l'interaction de plusieurs facteurs comme la nature de milieu acide, les conditions de travail (longe heures de travail sous des contraintes mécaniques). Suivant la nature du milieu et les conditions de travail l'acier peut subir des différents types de corrosion, il s'agit de la corrosion par piqûre, uniforme ou corrosion mécanique.

La corrosion a une forte relation avec la microstructure, qui dans les milieux acides affecte les potentiels de corrosion ainsi que sa vitesse.

L'utilisation d'inhibiteurs ajoutés en petites quantités au milieu pour diminuer son agressivité est une pratique répandue. En effet, elle a l'avantage de pouvoir être mise en œuvre aisément tout en ne modifiant pas le fonctionnement général du système qu'elle tend à protéger [23].

Dans tous les cas où le milieu est de volume fini, l'emploi d'inhibiteurs de corrosion est une solution qui doit être envisagée, même lorsque les conditions mécaniques sont complexes. Par exemple, des inhibiteurs peuvent avoir une action tout à fait bénéfique sur la fissuration par corrosion sous contrainte ou par fatigue-corrosion. La nature de l'inhibiteur dépend bien sûr du couple matériau-milieu et l'efficacité de l'inhibition est alors en relation avec la vitesse de la déformation localisée des interfaces à l'échelle moléculaire, ainsi qu'avec les processus d'adsorption sur les surfaces créées durant la déformation plastique du matériau [17,19].

Deuxième partie :
Expériences et résultats

Chapitre III :

Matériaux et méthodes

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimique et d'analyses, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de comportement à la corrosion de l'acier API P110 sous différentes microstructures, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs.

III.1. Présentation de l'échantillon

Nous avons retenu dans cette étude un échantillon de l'acier API P110, Qui a été prélevé d'un pipeline provenant de la région d'In Amenas appartenant à SONATRACH.

Ce matériau nous a été fourni par la division technologie et développement (DTD ex-CRD) de Boumerdes.

III.1.1. Analyse de la composition chimique

Les analyses chimiques ont été effectuées au DTD. La composition chimique de l'acier API P110 est donnée dans le Tableau III.1

Tableau III.1 : Résultats d'analyse d'acier API P110.

Désignation	C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Co	V
API P110	0.2018	0.0338	0.0065	1.5136	0.2690	0.0042	0.0108	0.0048
Désignation	S	P	Ti	Al	Mo	Nb	W	Fe
API P110	0.0133	0.0068	0.0021	0.0252	0.0048	<0.001	<0.001	97.9033

Pour déterminer la composition chimique des échantillons métalliques, nous avons utilisé la technique de spectrométrie de fluorescence X.

III.1.2. Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de l'échantillon. L'excitation des atomes est provoquée soit par un faisceau de rayon X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons.

Le caractère universel du phénomène, la rapidité des mesures et la possibilité d'examiner la plupart des matériaux sans préparation préalable, expliquent le succès actuel de cette puissante méthode qui ne détruit pas l'échantillon.

La figure III.1 représente le schéma de principe de l'appareillage le plus simple qui comprend deux éléments essentiels : le système de production du rayonnement primaire excitateur et le système d'analyse et de détection.

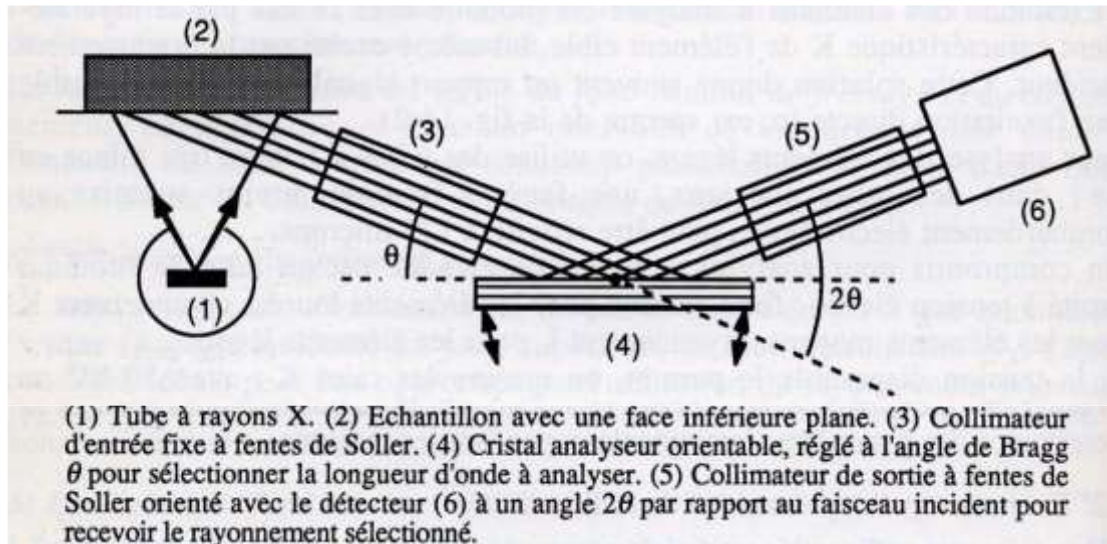


Figure III.1 : Principe d'un analyseur à fluorescence X [22].

III.2. Préparation métallographique des échantillons

Avant de commencer tout travail expérimental, de façon générale et une observation micrographique de façon particulière, il est conseillé de bien préparer son échantillon afin de parvenir à des résultats corrects et adéquats, pour cela on doit suivre un enchaînement de procédures.

III.2.1. Découpage et mise en forme des échantillons

Lors du prélèvement, des précautions doivent être prises pour ne pas favoriser une modification de la structure du métal, résultant soit d'un échauffement, soit d'une déformation de ce dernier entraînant un écrouissage.

Dans notre cas, les échantillons sont découpés avec une scie à métaux en dimensions usuelles puis expédiés au DTD ou ils sont encore découpés en plusieurs rectangles de dimensions (10x10) mm².

III.2.2 Traitements Thermiques

Les traitements thermiques des échantillons sont effectués dans un four à résistance électrique qui peut atteindre une température maximale de 1100°C, au sein du laboratoire de département Métallurgie (ENP Alger).

Les échantillons d'acier API P110 subissent quatre cycles thermiques, qui seront comparés à l'état brut pour constater l'effet des traitements thermiques. La figure III.2 résume les différents traitements thermiques effectués.

Le choix des températures et des durées a été fait à partir des données du diagramme TTT de l'acier.

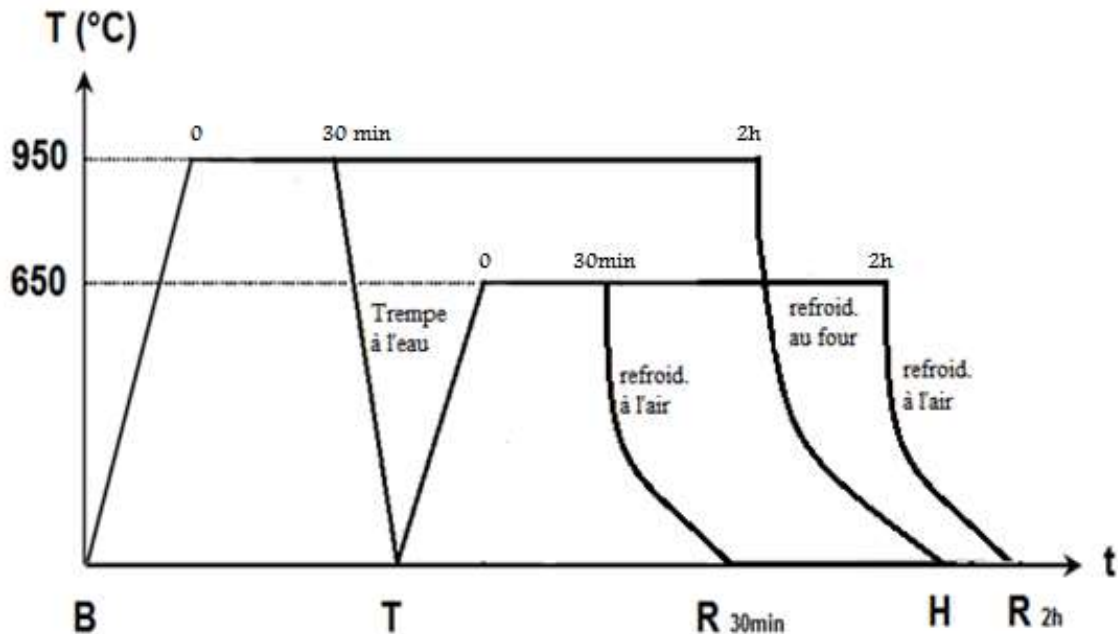


Figure III.2 : Schéma de procédé des traitements thermiques.

B : l'échantillon brut (témoin) de l'acier API P110.

T : l'échantillon a subi une trempe à l'eau à 950°C durant 30 min.

R_{30min}, **R_{2h}** : les échantillons ont subis un traitement de trempe – revenu à 650°C durant des temps de maintien de 30 minutes et 2 heures respectivement. Suivi d'un refroidissement à l'air.

H : l'échantillon a subi un traitement d'homogénéisation à 950°C durant 2 heures suivi d'un refroidissement dans le four.

III.2.3. Enrobage

Cette opération consiste à revêtir les échantillons par des matières plastiques durcissantes à froid (résine) afin de :

- faciliter la manipulation de l'échantillon lors du polissage et de l'observation microscopique.
- préserver l'échantillon des altérations chimiques extérieures.

D'abord on positionne l'échantillon au centre d'un moule puis on verse le mélange (résine, durcisseur) dessus jusqu'à immersion totale, après un laps de temps opportun la substance durcit, ainsi l'échantillon est enrobé.

III.2.4. Polissage

Le polissage se fait généralement en deux étapes :

- une abrasion avec des disques de papiers abrasifs dont la granulométrie est décroissante variant de 120P jusqu'à 1200P.
- un polissage de finition s'appliquant sur un papier feutre avec de la poudre d'alumine et imbibé avec de l'eau.

Les surfaces polies doivent être manipulées avec grand soin pendant le polissage, elles doivent être nettoyées avec du coton sous l'eau courante ou bien par immersion dans un bain d'alcool agité par ultrasons.

III.2.5. Attaque chimique

L'échantillon d'acier subit une attaque chimique pour sa préparation aux observations microscopiques, l'attaque est effectuée avec une solution de nital constituée de 3% d'acide nitrique HNO_3 et de 97% d'Ethanol, pendant 10 secondes, puis rincé à l'eau distillée et enfin séché à l'air libre.

Certaines précautions doivent être mises en évidence lors de ce procédé, l'opération doit se faire à l'intérieur d'une hotte.

III.2.6. Observation microscopique

L'observation des microstructures a été réalisée à l'aide d'un microscope métallographique de marque OPTIKA M-789 qui permet l'observation des échantillons, avec différents grossissement. Ce microscope est connecté à un ordinateur muni d'une caméra numérique, en utilisant le logiciel «OPTIKA VIEW». Cette observation a été faite au département de métallurgie de l'ENP. La figure III.4 montre une image du microscope optique qui a servi à l'observation de l'échantillon.



Figure III.3 : Microscope métallographique OPTIKA M-789.

III.3. Essais de dureté

Les essais de dureté sont d'une grande utilité pour le métallurgiste, grâce à leur simplicité et leur caractère peu destructif.

Les essais de dureté ont été effectués au sein du laboratoire de département Métallurgie de l'ENP Alger.

Pour avoir une reproductibilité des valeurs de dureté, 3 mesures doivent être effectuées à chaque fois.

La dureté caractérise la résistance à la déformation et les valeurs obtenues permettent de faire certains classements. Cela dit, le processus opératoire doit être très précis pour assurer la reproductibilité et la fidélité des résultats. C'est ce qui explique le grand nombre de normes dans ce domaine, pour les essais proprement dits. Les essais les plus courants se font par pénétration.

III.4. Méthodes électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes informations quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps [24].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

- méthodes stationnaires.
- méthodes transitoires.

III.4.1. Méthodes stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [20].

III.4.1.1. Potentiel d'abandon ($E_{i=0}$) en fonction du temps

Ce potentiel, appelé aussi potentiel au repos ou tout simplement potentiel réversible, est mesuré dans les conditions de l'essai sans imposition de courant. L'évolution du potentiel de l'électrode est suivie en fonction du temps et à circuit ouvert. Au bout d'un certain temps, le potentiel se stabilise à une valeur qui correspond au potentiel à l'abandon ($E_{i=0}$).

La connaissance de la valeur du potentiel à l'abandon d'un matériau est nécessaire pour définir le domaine de balayage des potentiels lors des essais électrochimiques.

III.4.1.2. Méthode de Tafel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion I_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} , les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe $i = f(E)$, éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg E_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique), elle est basée sur l'équation de Butler –Volmer :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right]$$

Pour la branche anodique ($E \gg E_{\text{corr}}$)

$$i_a = i_{\text{corr}} \cdot \exp\left(\frac{2.3 (E - E_{\text{corr}})}{b_a}\right)$$

$$E - E_{\text{corr}} = a + b \log (i)$$

$$\eta_a = a + b \log (i)$$

Où

η_a : surtension anodique.

a : l'ordonnée à l'origine.

Pour la branche cathodique ($E \ll E_{\text{corr}}$)

$$I_c = i_{\text{corr}} \cdot \exp\left(\frac{2.3 (E - E_{\text{corr}})}{b_c}\right)$$

$$E - E_{\text{corr}} = a' + b' \log (i')$$

$$\eta_c = a' + b' \log (i')$$

Où

η_c : surtension cathodique.

a' : l'ordonnée à l'origine.

Les deux équations de η_a et η_c représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe [$\log (i) = f(E)$] doit présenter une partie linéaire appelée couramment «droite de Tafel».

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure II.5) [19].

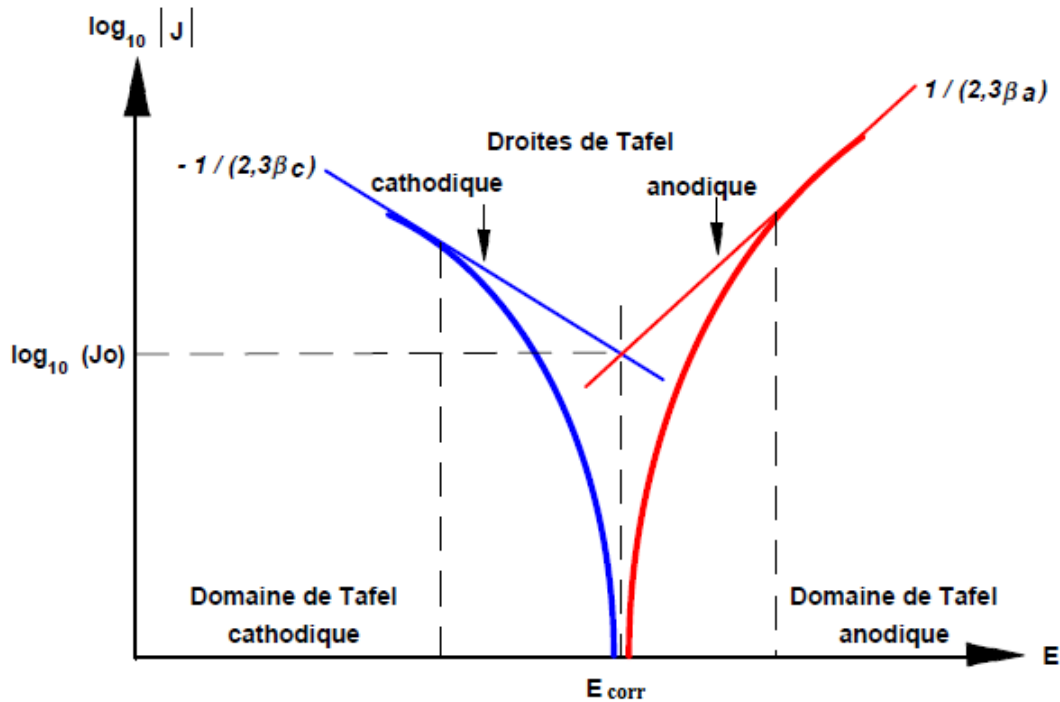


Figure III.4 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [19].

III.4.1.3. Méthode de la résistance de polarisation

C'est une autre technique de détermination de la vitesse de corrosion. La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant, elle est déterminée par la relation (II.6) :

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{i=0}$$

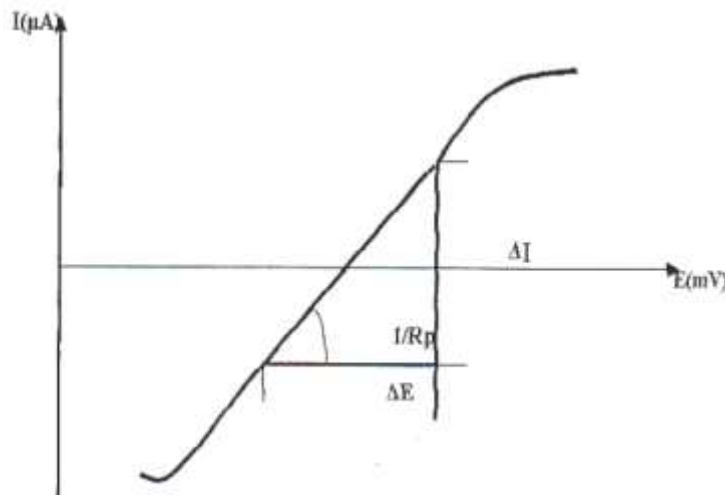


Figure III.5 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation [19].

La connaissance des valeurs des coefficients de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation permettent de déterminer la densité de courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary :

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p (B_a + B_c)}$$

Les constantes B_a et B_c [V^{-1}] sont reliées aux pentes de Tafel, b_a et b_c [$V/\text{déc}$] tels que :

$$B = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2,30}{b}$$

Donc on a :

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,3 \cdot R_p} \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)$$

Efficacité

L'efficacité d'un inhibiteur est définie par son rendement d'inhibition $E(\%)$, tel que :

$$E(\%) = \frac{R' - R}{R'}$$

Où R et R' désignent respectivement les résistances de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur.

II.4.2. Méthodes transitoires

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

II.4.2.1. Spectrométrie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle soit la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps.

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évolution du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, ...), l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique et l'identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global se produisant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps.

Le principe de cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré. Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant – tension [22]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation :

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t).$$

Avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \Phi)$$

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe et qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, Φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire [24].

III.4.2.2. Diagrammes d'impédance

Il existe deux types de diagrammes :

III.4.2.2.1. Diagramme de Nyquist

C'est une représentation dans le plan complexe avec deux axes perpendiculaires. En abscisses est portée la partie réelle de l'impédance $Z' = Z \cos \omega$, tandis qu'en ordonnée, c'est la partie imaginaire $Z'' = Z \sin \omega$ et cela pour différentes fréquences. La figure II.6 indique un demi-cercle qui coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspond à une résistance. Pour les fréquences les plus élevées le point de concours donne la résistance ohmique R_e de la solution et pour les fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme de $R_e + R_t$ [24].

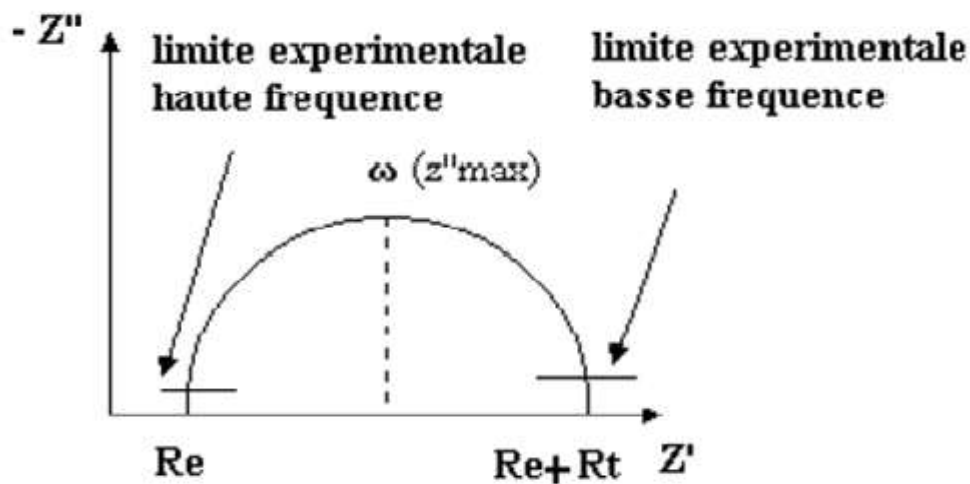


Figure III.6 : Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation [19].

La fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire permet d'atteindre C_d en appliquant la relation :

$$\omega Z_{max} = \frac{1}{C_d \cdot R_{tc}}$$

Cette même fréquence donne aussi la valeur de R_{tc} Par la relation :

$$R_{tc} = 2|Z_{max}| \tan \omega$$

La résistance de transfert de charge R_{tc} , est identique à la résistance de polarisation R_p . Le diamètre du demi-cercle donne la résistance de polarisation. A partir de l'équation de STERN-GEARY on obtient au potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion.

III.4.2.2.2. Diagramme de Bode

En abscisses est porté le logarithme décimal de la pulsation et en ordonnées le logarithme décimal du module de l'impédance, d'une part, et le déphasage, d'autre part. La figure II.8 obtenue permet d'atteindre Re et $(Re + R_{tc})$ et par extrapolation de sa partie linéaire médiane $1/C_d$. L'autre courbe $\log |Z| = f(\log \omega)$ présente un maximum qui permet le calcul de C_d [24]. Cette représentation donne les mêmes renseignements que la représentation de Nyquist mais offre l'avantage de raccourcir la durée des mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences [24].

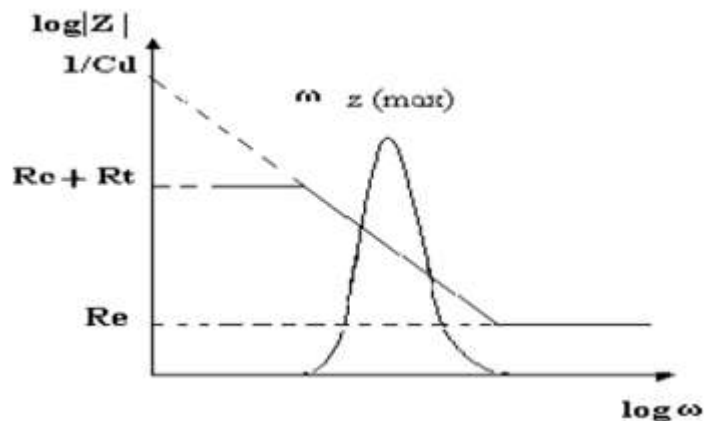


Figure III.7 : Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation [19].

Efficacité inhibitrice

Efficacité inhibitrice d'un inhibiteur est définie par E_{inh} (%), tel que

$$E_{inh}(\%) = \frac{Rt' - Rt}{Rt'}$$

Où Rt et Rt' désignent respectivement les résistances de transfert de charge en absence et en présence d'inhibiteur.

III.5. Préparation des électrodes de travail

Nos électrodes de travail sont des électrodes préparées à partir des échantillons précédents d'acier API P110, chaque échantillon est relié à un fil en cuivre enfoncé dans une gaine en plastique et enrobé à froid dans une résine thermodurcissable qui permet de délimiter une surface plane qui sera exposée au milieu corrosif.

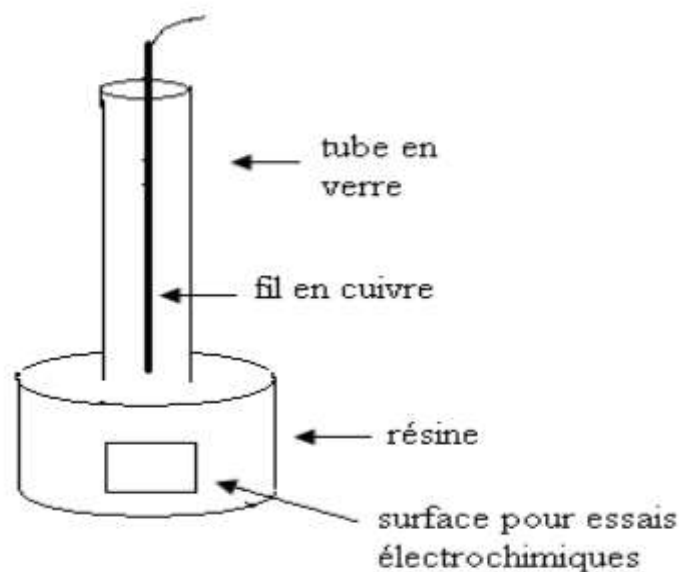


Figure III.8 : Electrode de travail

Afin d'obtenir des résultats fiables, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste à :

- un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie croissante allant de 120 jusqu'à 1200 pour rendre la surface plane, lisse, brillante et supprimer les fissures et les aspérités.

- un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage à l'acétone, le trichloréthylène, alcool éthylène. Ensuite, un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

III.6. Inhibiteur

Une formulation d'inhibiteur a été utilisée pour tester son pouvoir protecteur, il s'agit du Chlorure de diméthylcocobenzyl ammonium acide acétique. Ce produit nous a été fourni par la DTD Boumerdes.

Le tableau III.2 montre les propriétés physiques et chimiques caractéristiques de ce produit

Tableau III.2 : les propriétés physiques et chimiques du chlorure de diméthylcocobenzyl ammonium, en milieu acide acétique.

Propriétés physiques et chimiques	
Etat physique	Liquide
Aspect	Transparente ambré
Odeur	Piquante
Densité	1.0 (15.5 °c)
Solubilité dans l'eau	Complète
pH	4.8
Viscosité	11.4 cst (40.0 °c)
Point d'écoulement	-7.0 °c
Pression de vapeur	2.89 KPa (25.0 °c)

C'est un inhibiteur organique qu'agit par adsorption, il est utilisé dans les milieux acides

III.7. Milieu électrolytique

Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une solution corrosive agressive, c'est un milieu désaéré, salin, acidifié, caractérisé par : 35g/l NaCl et pH=3.

La solution a été préparée et fournie par le laboratoire de DTD Boumerdes.

III.8. Appareillage

Les mesures de la polarisation potentiodynamique et du potentiel d'abandon ont été réalisées à l'aide d'un équipement composé des éléments suivants :

1- Une cellule à cinq orifices (figure III.10) admet les contre-électrodes en graphite, le troisième et le quatrième sont destinés aux électrodes de travail et de référence au calomel saturé respectivement.

2- un potentiostat-galvanostat EG&G Princeton Applied Research.

3- un électromètre qui assure le lien entre la cellule électrochimique et le potentiostat.

4- un micro-ordinateur muni d'un logiciel EGG M352 pour l'acquisition et le traitement des données.

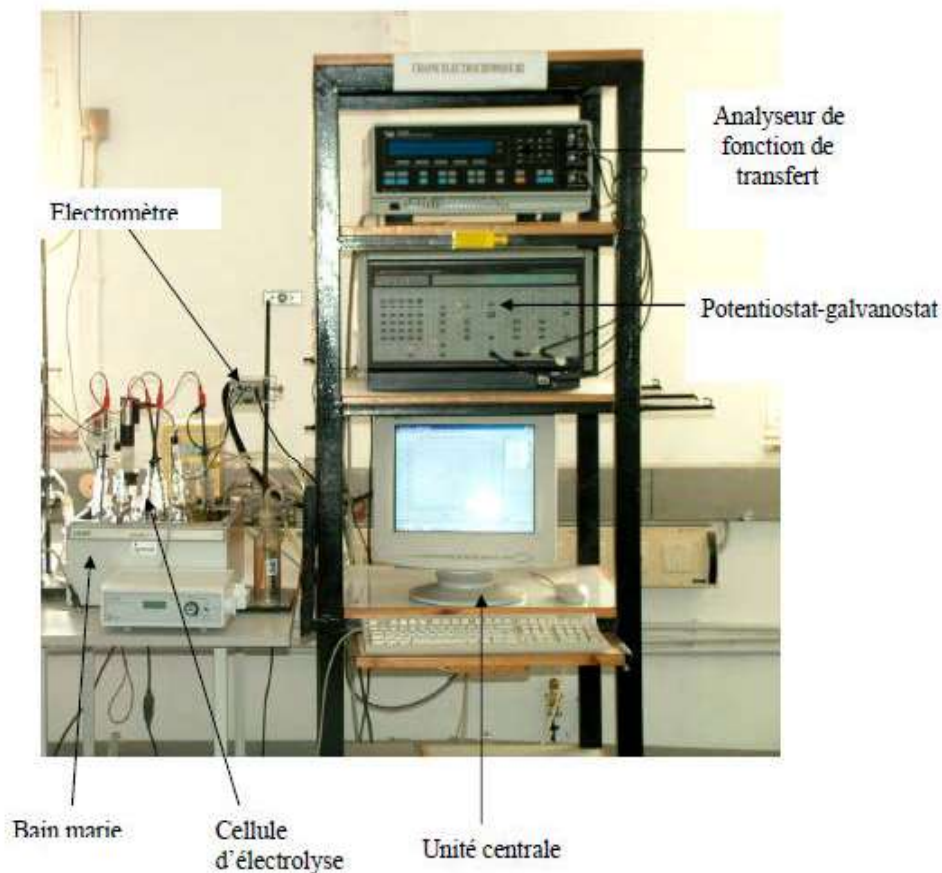


Figure III.9 : Chaîne électrochimique.

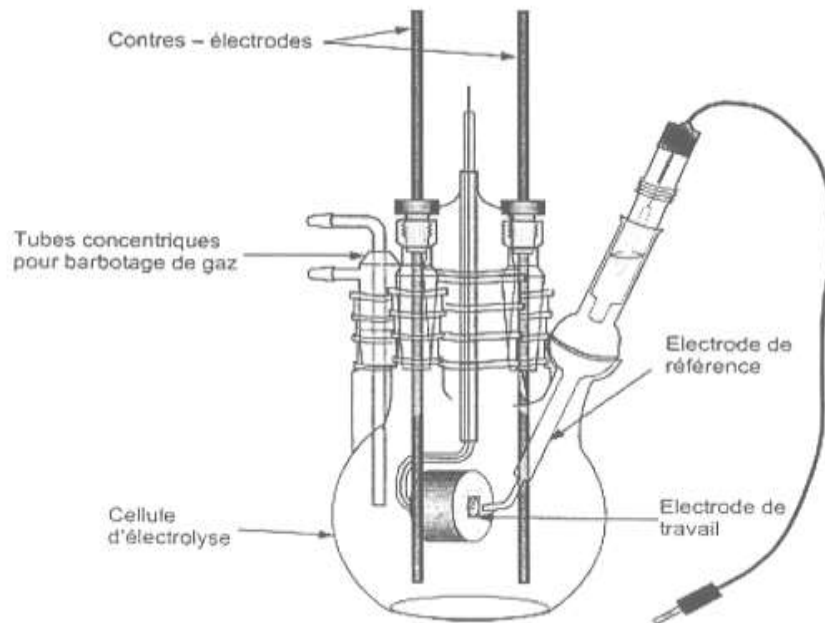


Figure III.10 : Montage de la Cellule électrochimique.

III.9. Conditions opératoires

Après la préparation des échantillons, ils sont immergés dans le milieu d'étude pour effectuer les différents essais dans l'ordre suivant :

On effectue la mesure de potentiel d'abandon en laissant le système se stabiliser pendant 2000 s.

Après la mesure de potentiel d'abandon, on effectue une mesure de la résistance de polarisation, pour cela on fait un balayage de ± 30 mv au tour du potentiel d'abandon.

Ensuite on mesure le potentiel de corrosion à l'aide de méthode de Tafel avec une perturbation de ± 250 mv par rapport au potentiel d'abandon.

Dès que les mesures de potentiel de corrosion sont achevées on retire les échantillons pour faire les observations microscopiques sur la surface.

Les essais de l'impédance sont effectués pour chaque dosage de l'inhibiteur en perturbant le système par une tension sinusoïdale, ce qui nous permet d'avoir un domaine de balayage de $[10^{-2}, 10^6]$ en fréquence.

On fait suivre les mesures de l'impédance par celles de la résistance de polarisation.

En arrivant à la concentration de 50 ppm, une observation microscopique de la surface est effectuée, après avoir laissé les échantillons dans la solution pendant 24h.

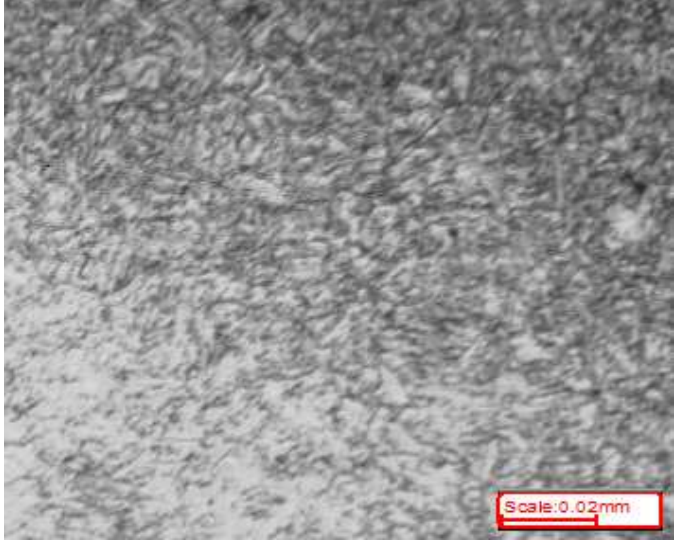
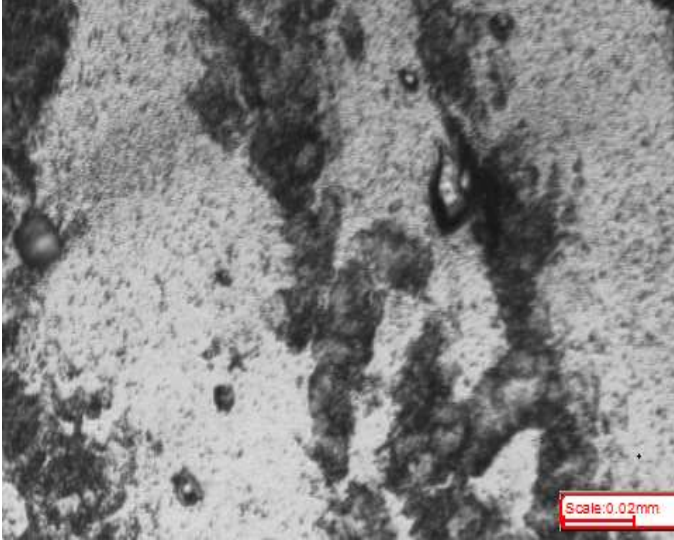
Chapitre IV :

Résultats et interprétations

IV.1. Résultats métallographique

Les résultats obtenus montrant les différentes microstructures et leurs duretés après chaque traitement thermique sont regroupés dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 : les différentes microstructures et leurs duretés après les traitements thermiques.

l'acier	La microstructure (G 500)
<p data-bbox="347 651 576 685">Acier P110 brut</p> <p data-bbox="323 857 600 891">Dureté : 200.3 Hv30</p>	 <p data-bbox="1209 1077 1369 1111">Scale: 0.02mm</p>
<p data-bbox="347 1227 576 1261">Acier P110 traité</p> <p data-bbox="252 1294 671 1328">Traitement d'homogénéisation</p> <p data-bbox="400 1361 523 1395">T : 950°C</p> <p data-bbox="424 1429 499 1462">t : 2H</p> <p data-bbox="268 1496 655 1529">refroidissement dans le four</p> <p data-bbox="323 1563 600 1597">Dureté : 143.7 Hv 30</p>	 <p data-bbox="1273 1653 1385 1686">Scale: 0.02mm</p>

<p>Acier P110 traité Traitement de trempe T : 950°C t : 30 min refroidissement à l'eau Dureté : 483.7 Hv30</p>	
<p>Acier P110 traité Traitement de trempe - revenu Trempe à l'eau (T : 950°C / t : 30 min) Revenu (T : 650°C / t : 30 min) refroidissement à l'air Dureté : 207.8 Hv30</p>	
<p>Acier P110 traité Traitement de trempe - revenu Trempe à l'eau (T : 950°C / t : 30 min) Revenu (T : 650°C / t : 2H) refroidissement à l'air Dureté : 195.4 Hv30</p>	

IV.2. Interprétation des résultats métallographiques

a) La structure de l'acier P110 brut correspond à une structure ferrito-perlitique obtenue grâce au traitement thermomécanique (laminage contrôlé).

b) Le traitement de recuit d'homogénéisation présente une structure ferrito-perlitique avec une alternance entre la ferrite et la perlite, cette structure est due aux effets combinés de la présence des éléments d'alliage et de la cinétique de refroidissement lente.

Il existe une liaison entre la structure en bande et les micoségrégations des éléments d'alliage (Ti, Cr, Nb, Mo et principalement le Mn). Dans notre cas la vitesse de refroidissement est ($<10\text{ C}^\circ/\text{min}$) ; la germination de ferrite commence dans les zones austénitiques pauvres en Mn impliquant un rejet de carbone vers les zones austénitiques où se produit la perlite. L'effet de la vitesse de refroidissement apparaît dans la quantité de ferrite et de la largeur des bandes telle qu'une vitesse très lente qui donne une grande quantité de ferrite avec des bandes ferritiques plus large [25].

c) Le traitement de trempe nous a permis d'avoir une structure martensitique avec de l'austénite résiduelle.

d) Le traitement de revenu qui a suivi le traitement de trempe transforme la structure martensitique en un état plus stable qui dépend de la température et de temps de revenu :

e) En ce qui concerne les deux cas de revenu envisagés, nous avons abouti à la formation d'une structure ferrito-perlitique fine. Cette perlite issue de la ségrégation des atomes de carbone à partir de leur emplacement dans le réseau quadratique de martensite, vers les défauts de réseaux, se précipite sous forme de carbure (cémentite) en plaquette, en s'appauvrissant de son carbone, le réseau quadratique reprend sa structure d'équilibre, ce qui permet la formation de ferrite. Ces transformations nous permettent d'avoir la structure ferrito-perlitique [7].

L'influence du temps de revenu sur la microstructure est telle que l'acier qui a subi un traitement thermique plus long (2h), possède une structure plus homogène que celui ayant subi un traitement thermique plus court (30 min).

Les essais de dureté sont en cohérence parfaite avec les états microstructuraux, il est bien clair que :

L'acier trempé possède une dureté très importante 483,7 HV due à la présence de la martensite, une structure connue par sa dureté élevée due essentiellement à la présence des contraintes résiduelles issues essentiellement de la distorsion de réseau cristallin.

L'acier avec une structure ferrito-perlitique issue de traitement d'homogénéisation, possède la plus faible dureté 143HV, cette valeur est régie par le traitement thermique d'homogénéisation que l'acier a subi, aboutissant à une coalescence des lamelles ferrito-perlitiques.

Le traitement de revenu a permis d'adoucir l'acier issu de traitement de trempe, l'effet de temps de revenu sur l'adoucissement est remarquable.

L'acier avec un traitement de revenu de (2h) est devenu plus doux (195,4HV) que celui de 30 min ayant une dureté de 207,80 HV.

La structure de l'acier brute a une dureté intermédiaire comprise entre la structure martensitique et la ferrito-perlitique.

La dureté de la structure de l'acier brut est proche de la dureté des structures de revenu étudiées.

IV.3. Résultats électrochimiques

IV.3.1. Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour les différents types de traitements

Le suivi du potentiel d'abandon E_0 en fonction du temps d'immersion est mesuré en observant l'évolution temporelle du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Les différents tracés sont illustrés dans le graphe suivant :

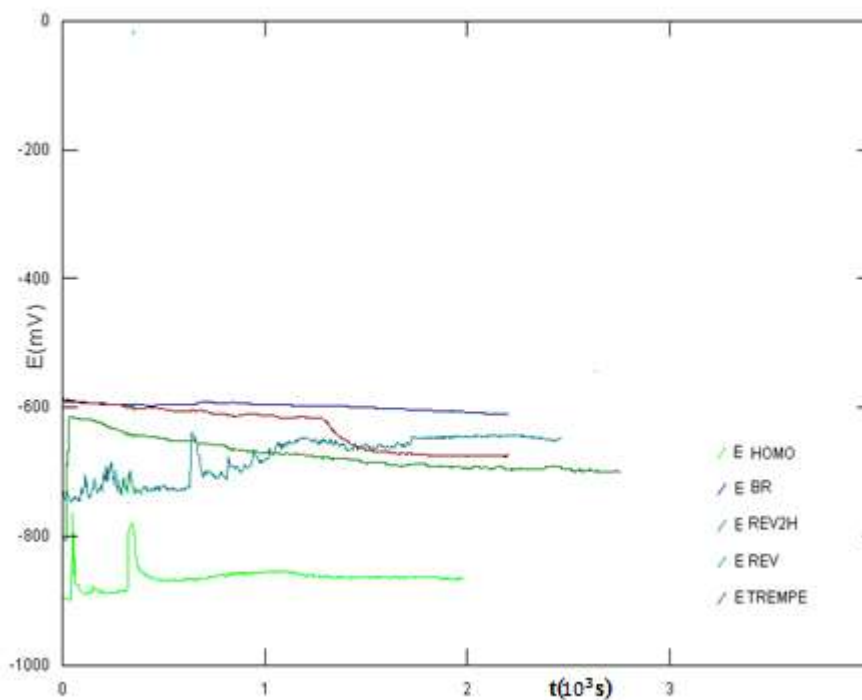


Figure IV.1 : Variation du potentiel d'équilibre en fonction du temps, relatives au P110 avant et après traitement

Les valeurs des potentiels à l'abandon suivi en fonction du temps après stabilisation, sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Valeurs des potentiels d'équilibre relevées pour l'acier P110, avant et après traitements

Nature du traitement	Brut	Trempe	Homogénéisation	Revenu 30 min	Revenu 2h
Valeur E _{éq}	-600	-680	-887	-617	-689
E _{éq} (mV)					

Le comportement du potentiel de corrosion de l'acier au carbone P110 immergé dans une solution d'essai constituée par 35g/l de NaCl et acidifié à pH=3, est relativement stable en un temps relativement court. Il atteint immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions provenant du métal, l'interface métal-solution n'a pas subi de modification par formation d'un produit de corrosion insoluble, c'est le cas des microstructures : ferrito-perlitique (brut), ferrito-perlitique (revenu 2h) et ferrito-perlitique en bande (homogénéisation).

La courbe potentiels-temps de la microstructure martensitique (Trempe), présente un aspect stable jusqu'à 1200s après le potentiel se déplace légèrement vers les valeurs plus négatives.

Un comportement inverse est observé dans le cas de la microstructure ferrito-perlitique en plaquette (trempe-revenu 30 min).

IV.3.2. Essais de voltamétrie

Les résultats obtenus après traitement des courbes de Tafel ainsi que la classification des corrosivités relatives aux différentes microstructures avant et après traitement, sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.1 : Paramètres caractéristiques relevées pour l'acier P110 avant et après traitements

	Brut	Trempe	Homogénéisation	Revenu 30 min	Revenu 2h
V corr (mm/an)	0,2143	0,3858	0,3114	0,200	0,1936
i corr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	35,07	68,31	37,69	32,77	30,77
E ($i_g=0$)	-687,9	-883,2	-908	-700	-569
b _a (mV/décade)	128,3	39,57	49,25	38,65	34,77
b _c (mV/décade)	179	170,5	208,7	98,25	187,2

Avec :

V corr : Vitesse de corrosion de l'interface eau/acier exprimée en mm/an.

i corr : Densité de courant de corrosion de l'interface eau/acier exprimé en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

IV.3.2.1. Comportement électrochimique de l'acier P110 à l'état brut, après traitement de trempe et d'homogénéisation.

Les résultats des essais sont présentés dans la figure IV.2 :

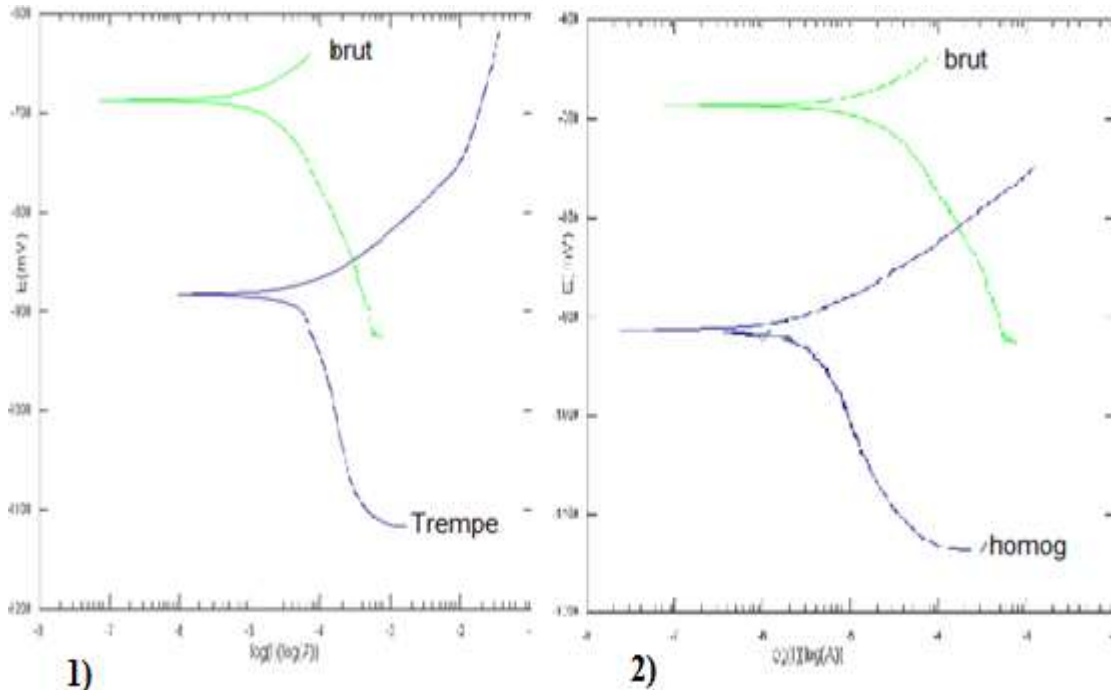


Figure IV.2 : Tracés des courbe de Tafel: Comportement de l'acier P110 (brut), avant et après traitements de trempe et d'homogénéisation.

1) L'acier P110 à tendance à se fragiliser après le traitement par trempe. La vitesse de corrosion de l'acier brut passe de 0.214 mm/an à 0.386 mm/an pour la structure martensitique.

2) la résistivité des aciers P110 diminue avec le traitement d'homogénéisation (structure ferrito-perlitique en bande), ceci est appuyé par la croissance de la vitesse de corrosion qui est passé de 0.214 mm/an (brut) à 0.311 mm/an après traitement d'homogénéisation.

IV.3.2.2. Comportement électrochimique de l'acier P110 à l'état (brut), après traitement de trempe, suivi des traitements de revenu après 30min et 2h.

Les résultats des essais sont présentés dans la figure suivante :

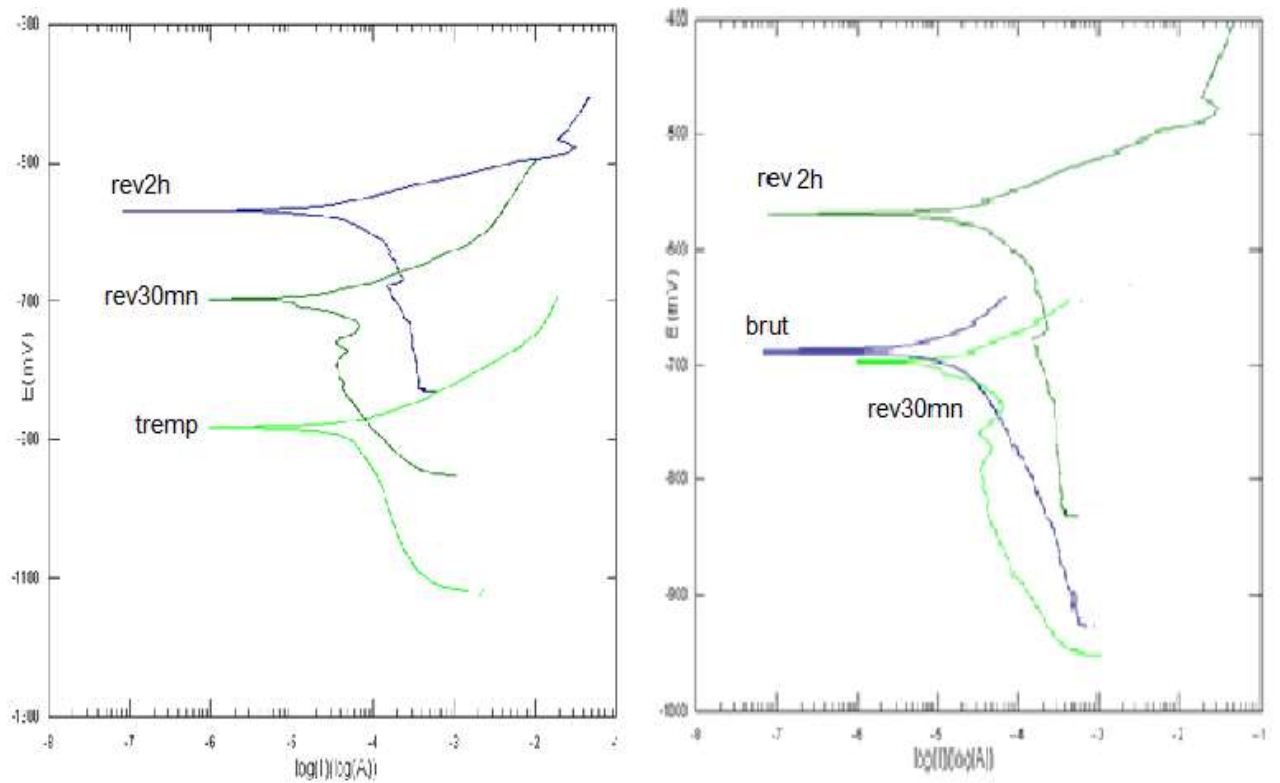


Figure IV.3 : Tracés des courbes de Tafel : Comportement de l'acier P110 (brut), avant et après traitement de (trempe) suivi d'un (revenu 30min) et (revenu 2h)

La vitesse de corrosion diminue lorsque l'acier trempé reçoit un traitement thermique de revenu, pour ce dernier l'influence de temps est telle que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de temps de revenu.

Les paramètres extraits des courbes de travail seront examinés et corrélés dans la partie interprétation des résultats.

IV.3.3. Essais d'impédance

IV.3.3.1. Acier P110 à l'état brut à blanc et après ajouts de l'inhibiteur de corrosion

Les concentrations en inhibiteur de corrosion étudiées sont : 5, 10, 20 et 50ppm.

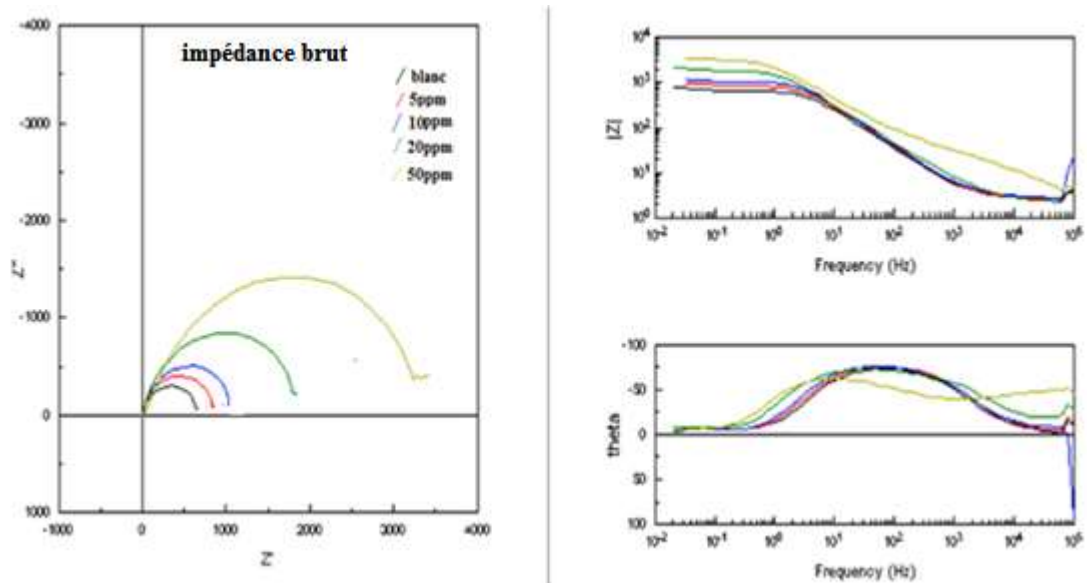


Figure IV.4 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (brut).

Le traitement des résultats par SIE relatifs à l'acier P110 à l'état brut, avant et après ajout de l'inhibiteur de corrosion, sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4 : Paramètres relevés par la SIE relatifs à l'acier P110 à l'état brut.

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
R_T Charge ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1204.5	1625.9	2123	2858.2	4172.6
R Électrolyte ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2.06	2.12	2.07	2.19	2.22
Capacité (μF)	64.1	71.2	73.7	78.8	92.7
Efficacité inhibitrice (%)		25.92	43.26	57.86	71.13

IV.3.3.2. Etude de l'acier P110 après traitement d'homogénéisation à blanc et après ajout de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais d'impédance pour l'acier homogénéisé, sont présentés dans la figure suivante :

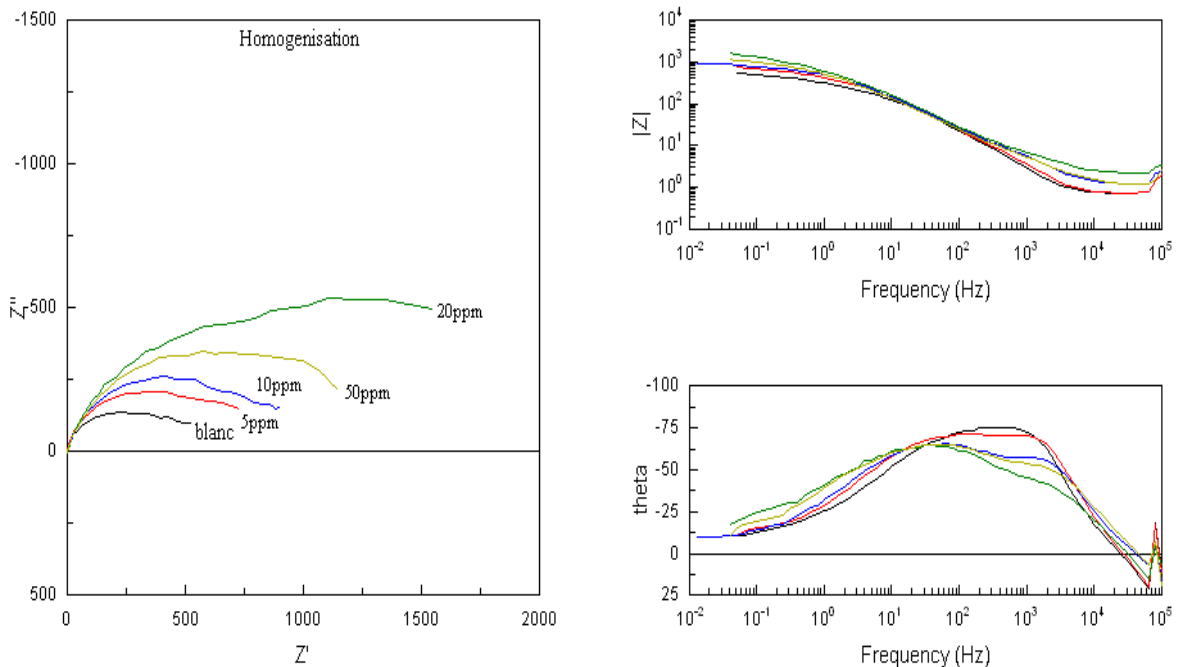


Figure IV.5 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (homogénéisation).

Les résultats obtenus à partir des tracés de SIE après homogénéisation sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Paramètres caractéristiques de l'acier P110 relevés des diagrammes de Nyquist (homogénéisation)

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
R_T Charge ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	516,42	859,19	1125,66	1476,79	1483,93
R Électrolyte ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,87	0,87	1,46	2,63	1,39
Capacité (μF)	162	117	189	240	250
Efficacité inhibitrice (%)		50.28	54.12	65.03	65.20

IV.3.3.3. Etude de l'acier P110 après traitement de trempe en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais d'impédance pour l'acier trempé sont présentés dans la figure suivante :

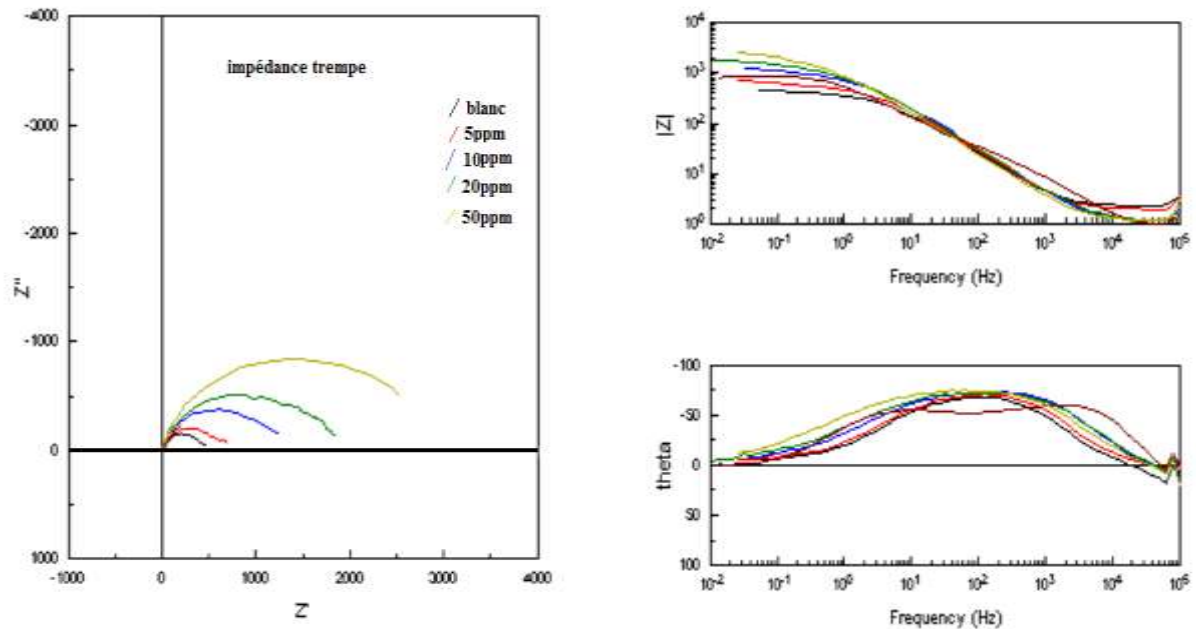


Figure IV.6 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (trempe).

Les résultats obtenus à partir des tracés de SIE après la trempe, sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.6 : Paramètres caractéristiques de l'acier P110 relevés des diagrammes de Nyquist (trempe).

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
$R_{T \text{ Charge}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	935,54	1291,1	2530,11	3914,35	5792,38
$R_{\text{Électrolyte}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	4,74	4,01	2,41	2,45	2,43
Capacité (μF)	117	110	120	157	114
Efficacité inhibitrice (%)		27.54	63.02	76.10	83.85

IV.3.3.4. Etude de l'acier P110 trempé revenu 30 min en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais d'impédance pour l'acier trempé revenu 30 min sont présentés dans la figure suivante :

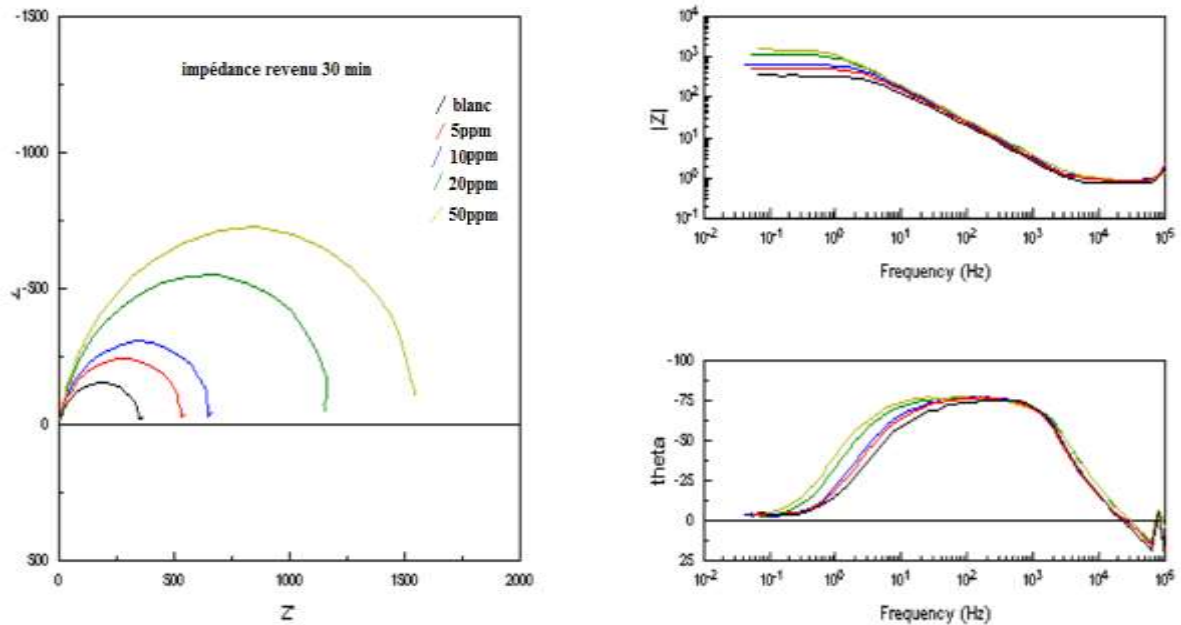


Figure IV.7 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (trempé revenu 30min).

Les résultats obtenus à partir des tracés de SIE acier trempé revenu 30mn sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.7 : Paramètres caractéristiques de l'acier P110 relevés des diagrammes de Nyquist (trempé revenu 30min)

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
$R_{T \text{ Charge}} (\Omega)$	705,43	1097,68	1315,37	2385,41	3169,92
$R_{\text{Électrolyte}} (\Omega)$	1,50	1,69	1,71	1,69	1,69
Capacité (μF)	118	103	92.5	89.4	92.1
Efficacité inhibitrice (%)		35.74	46.37	70.04	77.75

IV.3.3.5. Etude de l'acier P110 trempé revenu 2 heures en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais d'impédance pour l'acier trempé revenu 2h, sont présentés dans la figure suivante :

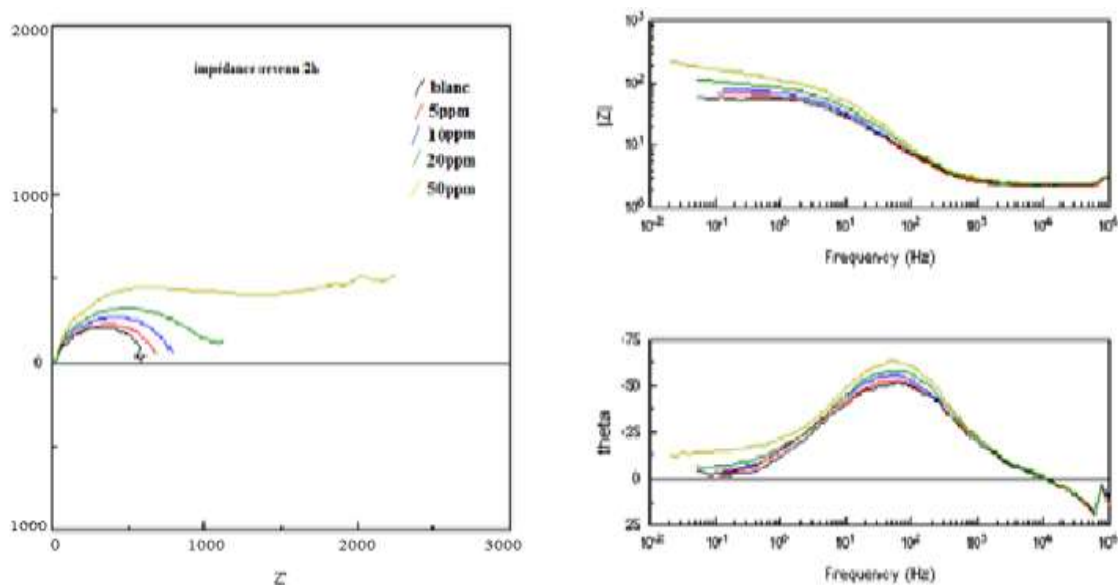


Figure IV.8 : Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion (trempé revenu 2h).

Les résultats obtenus à partir des tracés de SIE après trempé revenu 2h, sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.8 : Paramètres caractéristiques de l'acier P110 relevés des diagrammes de Nyquist (trempé revenu 2h)

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
$R_{T \text{ Charge}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	883,52	978,38	1113,99	1419,01	2231,96
$R_{\text{Électrolyte}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	3,27	3,14	3,27	3,35	3,59
Capacité (μF)	455	510	442	364	293
Efficacité inhibitrice (%)		9.70	20.69	37.74	60.41

- la SIE nous a permis de constater l'évolution du pouvoir inhibiteur du produit appliqué en fonction de sa concentration et son comportement d'adsorbant sur la surface de chaque microstructure étudiée.
- le comportement filmant de l'inhibiteur de corrosion appliqué, n'a pas fait d'apparition malgré son efficacité, exception faite pour la microstructure du brut à 50 ppm, où nous observons la présence d'un faible déphasage ϕ sur le diagramme de Bode mettant en évidence un début de formation d'un film.

IV.3.4. Résultats des tracés donnés par la Technique de la résistance de polarisation linéaire R_p

Les résultats de la résistance de polarisation sont regroupés pour chaque microstructure dans des tableaux et représenté sous forme de graphes :

IV.3.4.1. Etude de l'acier P110 à l'état brut, avant et après ajout de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais de la technique de la résistance de polarisation pour l'acier brut sont représentés dans la figure suivante :

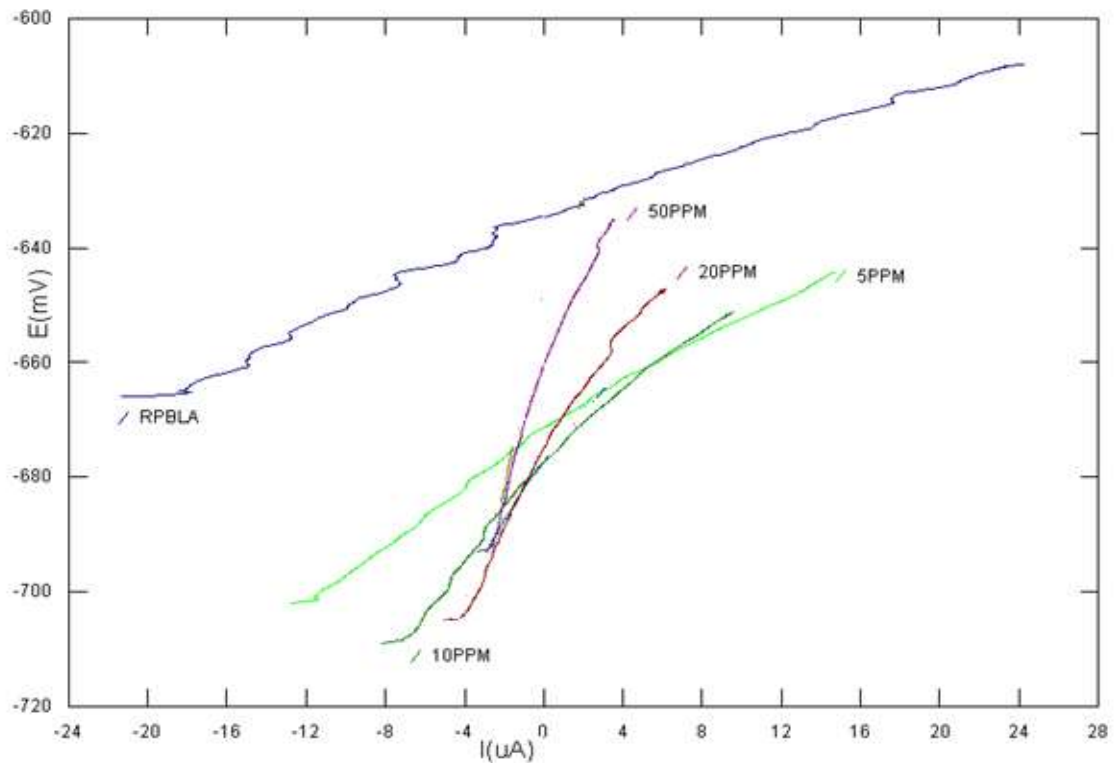


Figure IV.9 : résultats Tracés de R_p relatifs à l'acier P110 à l'état brut en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.

Le traitement des résultats relatifs à l'acier P110 à l'état brut en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.9 : résultats de résistance de polarisation pour l'acier API P110 brut

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
$R_{polarisation}$ ($\Omega.cm^2$)	1208	1627	2126	2861	4177
V_{corr} (mm/an)	0.21	0.156	0.12	0.089	0.061
Efficacité (%)		25.75	43.18	57.77	71.08

IV.3.4.2. Etude de l'acier P110 après traitement d'homogénéisation, avant et après ajout de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais de la technique de la résistance de polarisation pour l'acier homogénéisé sont représentés dans la figure suivante :

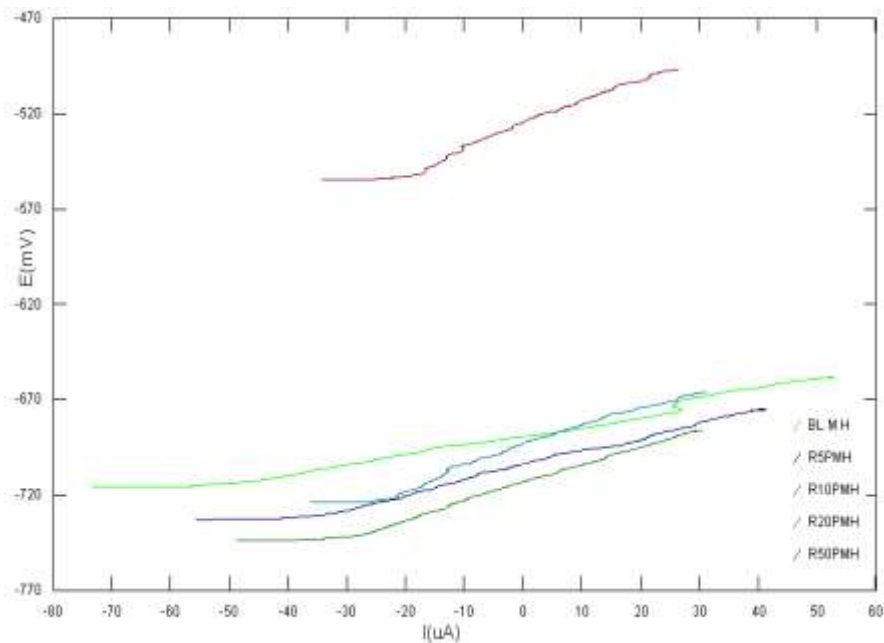


Figure IV.10 : Tracés de R_p relatifs à l'acier micro allié P110 après traitement d'homogénéisation en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.

Le traitement des résultats relatifs à l'acier micro allié P110 après traitement d'homogénéisation en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.10 : Paramètres relevés par la R_p linéaire relatifs à l'acier P110 après traitement d'homogénéisation.

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
$R_{polarisation} (\Omega \cdot cm^2)$	572,75	875,01	1144,30	1481,55	1692,18
V_{corr} (mm/an)	0.4449	0.2912	0.2227	0.172	0.1506
Efficacité (%)		34.45	49.95	61.34	66.15

IV.3.4.3. Etude de l'acier P110 après traitement de trempé, avant et après ajout de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais de la technique de la résistance de polarisation pour l'acier trempé, sont représentés dans la figure suivante :

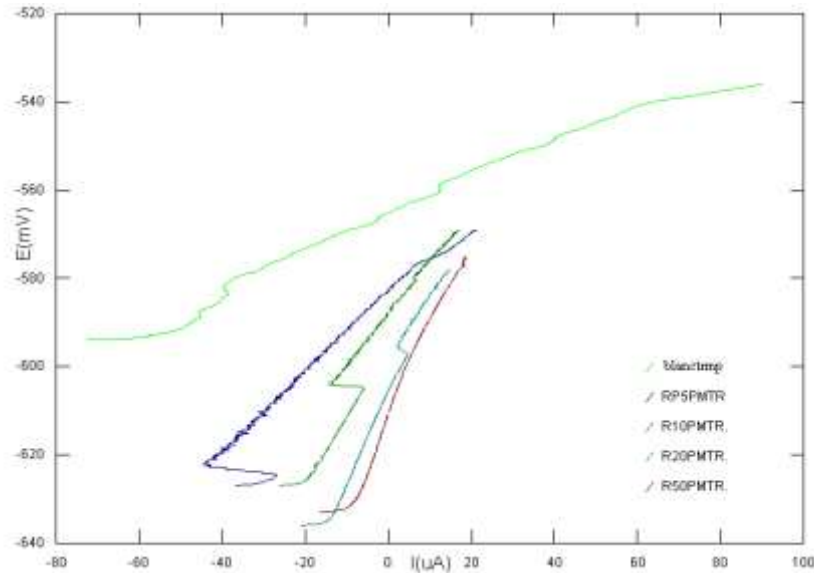


Figure IV.11 : Tracés de R_p relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.

Le traitement des résultats relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.11 : Paramètres relevés par la R_p linéaire relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé.

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
$R_{\text{polarisation}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	943,07	1302,08	2533,44	4274,4	5794,88
$V_{\text{corr}} (\text{mm/an})$	0,2702	0,1957	0,1006	0,05959	0,04397
Efficacité (%)		27,57	62,77	77,93	83,72

IV.3.4.4. Etude de l'acier P110 après traitement de trempé revenu 30mn, avant et après ajout de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais de la technique de la résistance de polarisation pour l'acier trempé revenu 30 min, sont représentés dans la figure suivante :

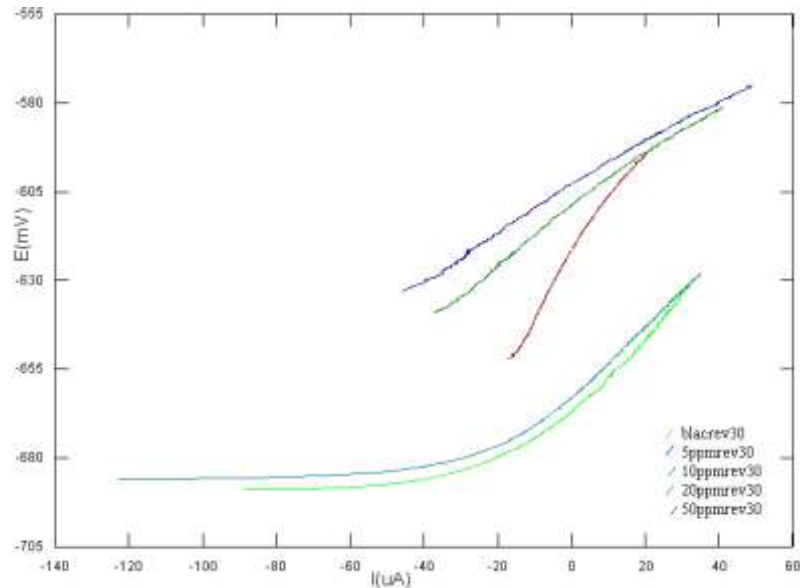


Figure IV.12 : Tracés de Rp relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé revenu 30min en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.

Le traitement des résultats relatifs à l'acier P110 après traitement de revenu 30min en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion sont regroupés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Paramètres relevés par la Rp linéaire relatifs à l'acier P110 après traitement de revenu 30min

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
$R_{polarisation} (\Omega.cm^2)$	692,35	1101,31	1320,38	2388,48	3152,64
$V_{corr} (mm/an)$	0,36	0,2313	0,1929	0,1067	0,08082
Efficacité (%)		35	64,4	70,36	77,55

IV.3.4.5. Etude de l'acier P110 après traitement de trempé revenu 2 heures, avant et après ajout de l'inhibiteur de corrosion

Les résultats des essais de la technique de la résistance de polarisation pour l'acier trempé revenu 2h, sont représentés dans la figure suivante :

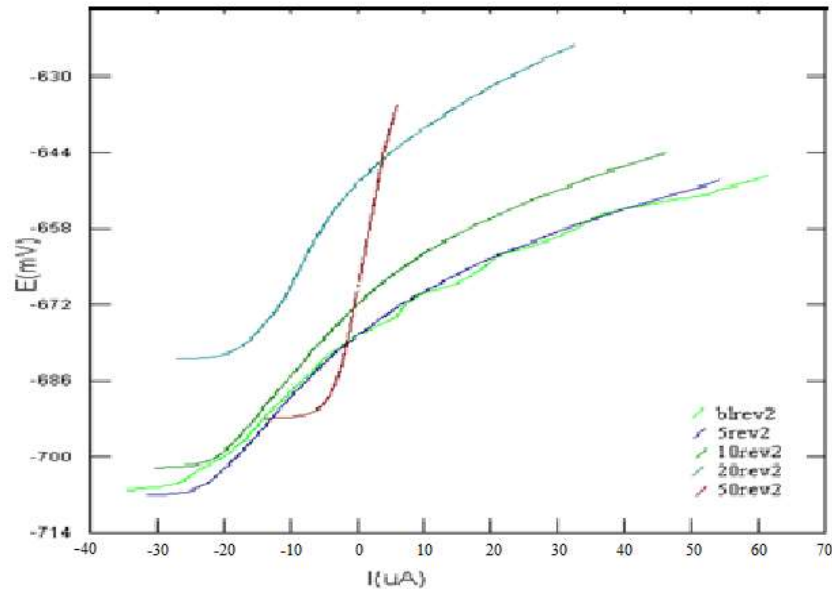


Figure IV.13 : Tracés de R_p relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé revenu 2h en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion.

Le traitement des résultats relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé revenu 2h en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.13 : Paramètres relevés par la R_p linéaire relatifs à l'acier P110 après traitement de trempé revenu 2h

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
$R_{polarisation} (\Omega \cdot cm^2)$	901,42	996,98	1156,31	1455,5	4017,18
$V_{corr} (mm/an)$	0.159	0.145	0.125	0.099	0.051
Efficacité (%)		9.58	22.04	38.07	77.56

On constate que la résistance de polarisation augmente avec :

- l'augmentation de la concentration implique une diminution de la vitesse de corrosion
- l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, cette augmentation engendre une augmentation de l'efficacité inhibitrice.

IV.4. Interprétation des résultats électrochimiques

IV.4.1. Influence de la microstructure sur la corrosion de l'acier P110

L'influence de la microstructure sur la corrosion est bien claire en termes de différence de vitesse de corrosion pour les différentes microstructures, ceci est bien illustré dans la figure IV.14 montrant la variation de la vitesse de corrosion avec la microstructure.

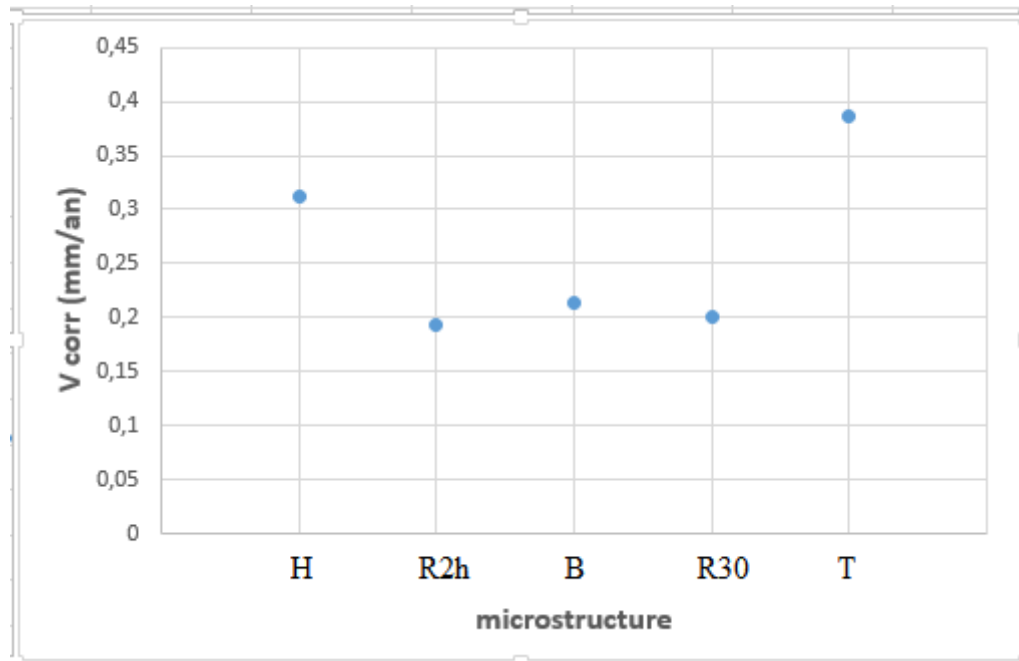


Figure IV.14 : variation de la vitesse de corrosion avec la microstructure.

L'augmentation de la vitesse de corrosion avec la structure martensitique est due au fait que cette structure est le siège de contraintes résiduelles dues au refroidissement rapide.

En se basant sur des travaux illustrés antérieurement, la résistivité des aciers microalliés diminue avec la microstructure martensitique [15], cette résistivité diminue aussi avec la structure ferrito-perlitique en bande mais d'une manière moins accentuée. Le fait que la structure en bande est due à la différence de concentration des éléments chimiques, se traduit par une hétérogénéité chimique entre les différentes phases présentes (ferrite, perlite). Il est connu que les carbures de fer (cémentite) sont plus résistants que la ferrite en termes de corrosion, ceci va se traduire par l'apparition des zones cathodiques et d'autres anodiques au sein de la phase perlitique ce qui va conduire à une corrosion galvanique (figure IV.15)

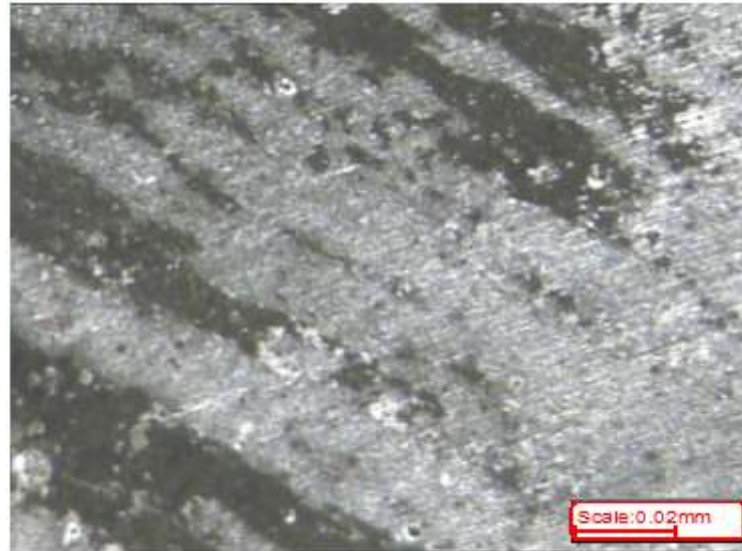


Figure IV.15 : représentation de la surface de l'acier P110 homogénéisé

Les structures de revenu sont des structures ferrito-perlitiques issues de la recristallisation de la martensite, ce qui permet de supprimer les contraintes résiduelles et les dislocations, impliquant une augmentation la résistance à la corrosion en diminuant la vitesse. La structure de revenu et contrairement à la structure ferrito-perlitique en bande est plus homogène de point de vue microstructural et composition chimique. Elle présente une meilleure résistance à la corrosion.

L'effet de temps de revenu apparait dans l'augmentation proportionnelle de l'homogénéisation de la structure avec ce dernier, ce qui va permettre de diminuer la vitesse de corrosion.

IV.4.2. Effet de l'inhibiteur sur la corrosion de l'acier P110

Pour mieux comprendre l'effet de l'inhibiteur sur la corrosion de l'acier API P110, nous allons prendre l'acier brut comme un cas d'étude, sachant que les mêmes effets ont été remarqués pour toutes les microstructures (voir annexe).

L'inhibiteur de corrosion a comme effet de diminuer la vitesse de corrosion. La diminution de la vitesse de corrosion est d'autant plus élevée que la concentration de l'inhibiteur est plus grande. Ceci est bien illustré dans la figure IV.16 qui représente la variation de la vitesse de corrosion pour l'acier P110 brut en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

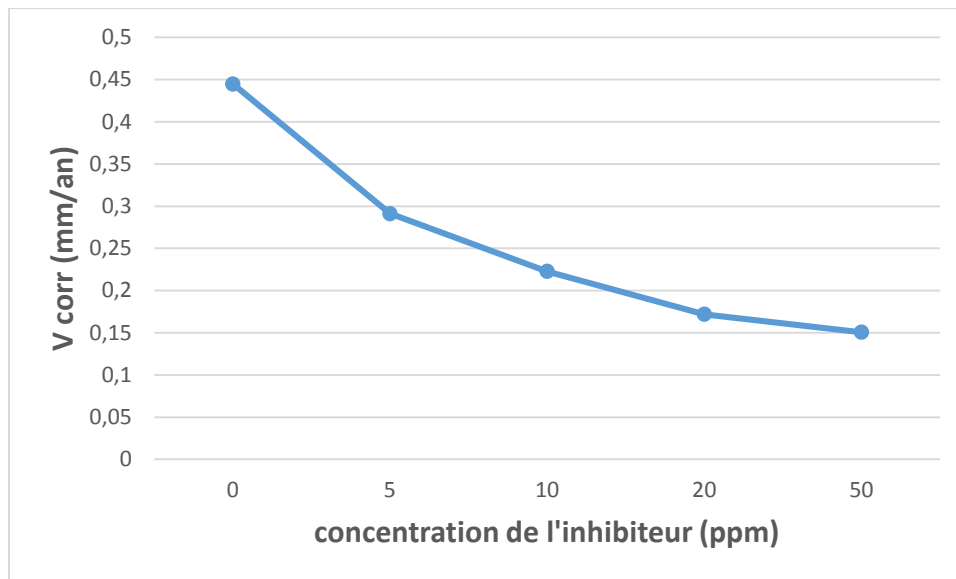


Figure IV.16 : variation de la vitesse de corrosion avec la concentration de l'inhibiteur pour l'acier P110 brut.

Ceci est accompagné par une augmentation de la résistance de polarisation, ce qui rend le système plus lent en terme de passage de courant, chose qui explique la diminution de la vitesse de corrosion, la figure IV.17 montre l'effet de la concentration de l'inhibiteur de corrosion sur la variation de la résistance de polarisation où nous avons une augmentation de cette dernière avec la concentration de l'inhibiteur.

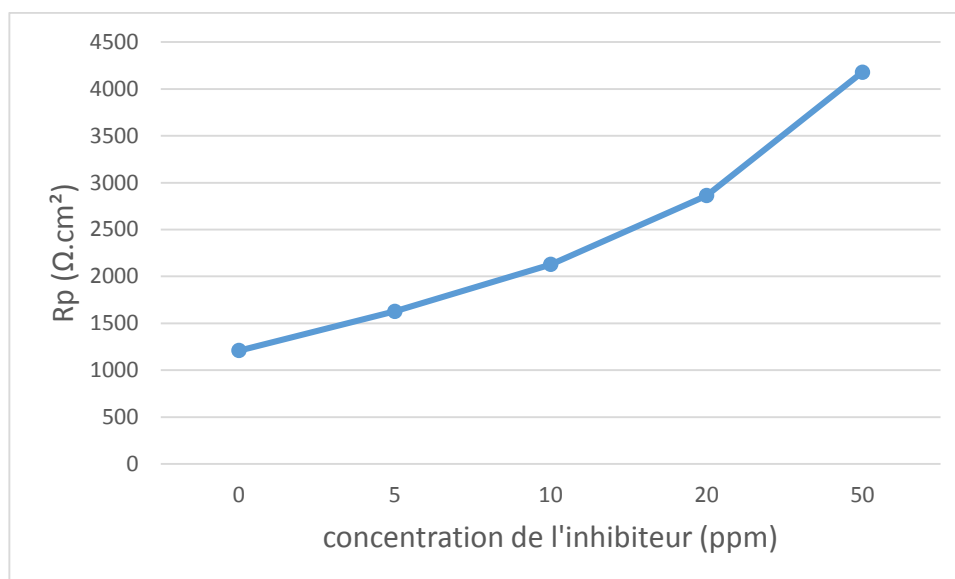


Figure IV.17 : variation de la résistance de polarisation de l'acier brut avec a concentration de l'inhibiteur.

L'augmentation de la résistance de polarisation est en parfaite cohérence avec l'augmentation de la résistance de transfert de charge sachant que :

$$R_p = R_{tc} + R_e$$

Nous avons une augmentation de la résistance de transfert de charge avec la concentration de l'inhibiteur. La variation de la résistance de transfert de charge et la résistance de l'électrolyte sont représenté dans les figures (IV.18 et IV.19)

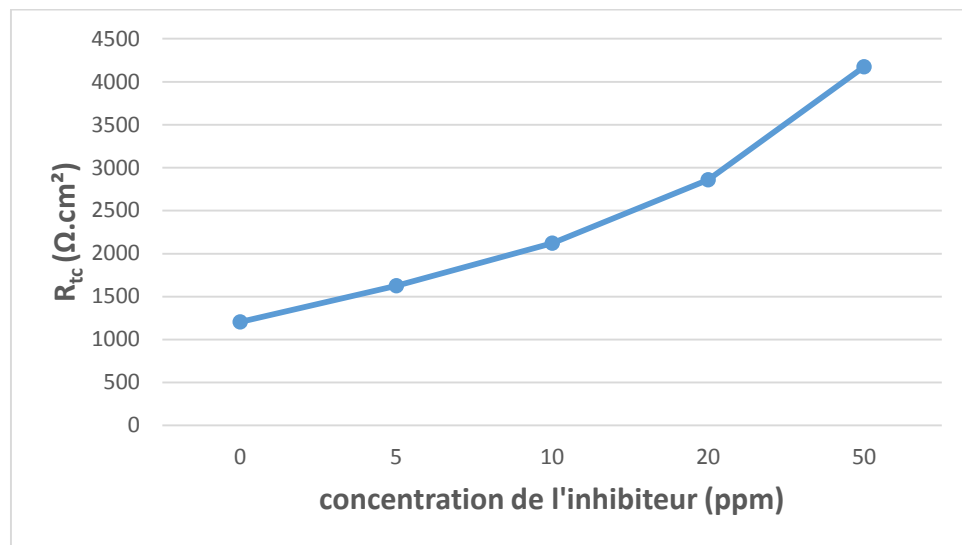


Figure IV.18 : variation de la résistance de transfert de charge avec la concentration de l'inhibiteur.

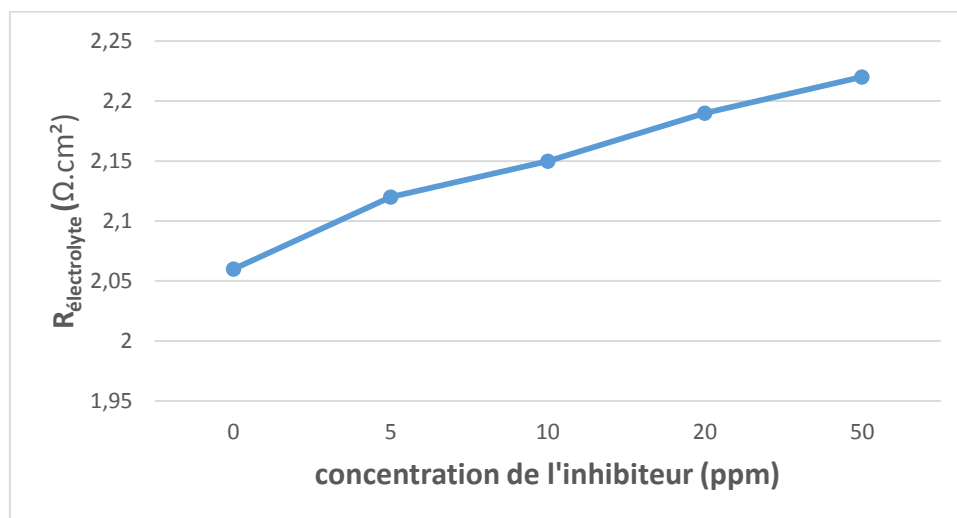


Figure IV.19 : Variation de la résistance de l'électrolyte avec la concentration de l'inhibiteur

Les valeurs des résistances de l'électrolyte sont faibles comparées à celles de la résistance de transfert de charge qui sont proches de la résistance de polarisation, on l'explique par l'action de l'inhibiteur qui se fait au niveau de la surface de l'acier et non pas au niveau de l'électrolyte (il ne modifie pas les caractéristiques de milieu). L'inhibiteur recouvre la surface métallique en s'adsorbant ce qui empêche toute réaction interfaciale entre le métal et le milieu dans la partie recouverte, le taux de recouvrement est d'autant grand que la concentration de l'inhibiteur est élevée ce qui explique l'augmentation de la résistance de polarisation, on parle alors de l'efficacité de l'inhibiteur qui suit l'évolution de la résistance de polarisation et qui est illustré dans la figure IV.20.

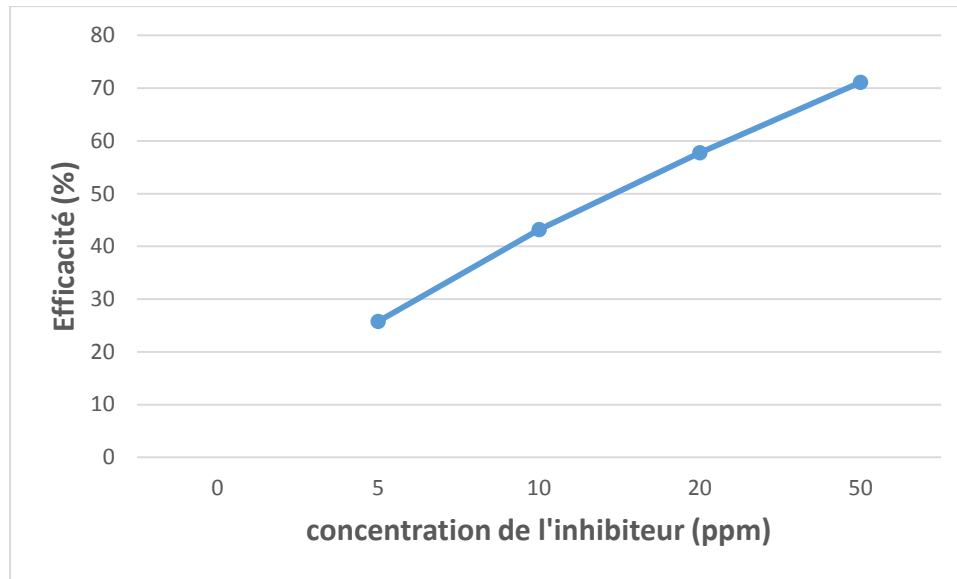


Figure IV.20 : variation de l'efficacité avec la concentration de l'inhibiteur

Malgré que pour toutes les microstructures, l'influence de l'inhibiteur se fait de la même manière, mais elle n'est pas la même ce qui nous conduit à parler de l'influence de la microstructure sur l'inhibiteur.

IV.4 .3 Effet de la microstructure sur le comportement d'inhibiteur

On constate que l'efficacité de l'inhibiteur est plus grande avec les microstructures martensitiques et les microstructures ferrito-perlitiques de revenu alors qu'elle faible avec la structure ferrito-perlitique en bande, ceci est illustré dans la figure IV.21.

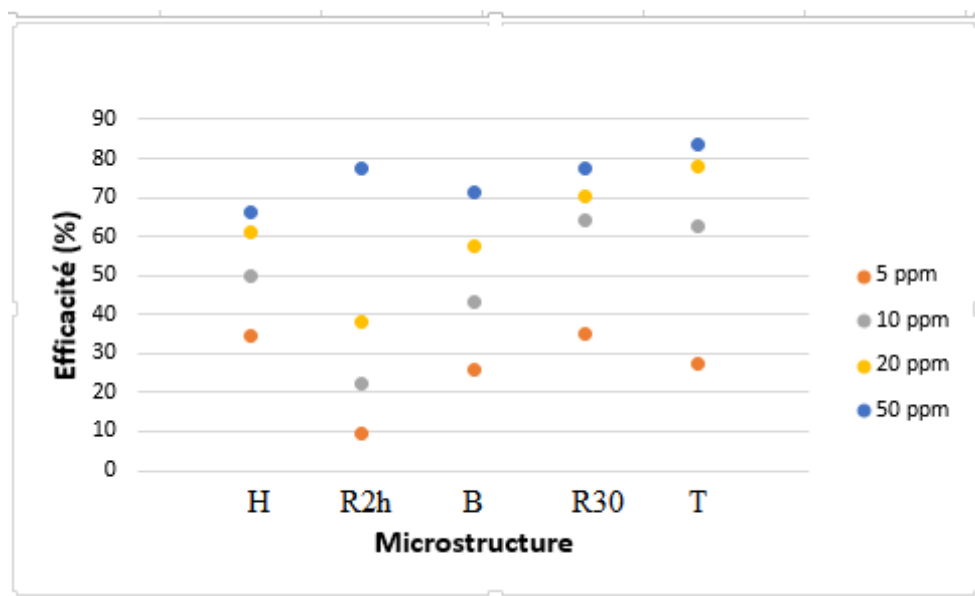


Figure IV.21 : variation de l'efficacité de l'inhibiteur à différentes concentrations en fonction de microstructure.

On remarque que l'efficacité de l'inhibiteur avec la microstructure ferrito-perlitique de revenu 2h est plus efficace à 50 ppm qu'avec les autres concentrations d'inhibiteur par rapport aux autres aciers, ceci n'empêche pas les vitesses de corrosion pour cette microstructure sont les plus faibles, avec celle de la microstructure martensitique, l'efficacité traduit alors la variation de cette vitesse à partir de l'état initial avec la concentration de l'inhibiteur qui est représenté dans la figure IV.22.

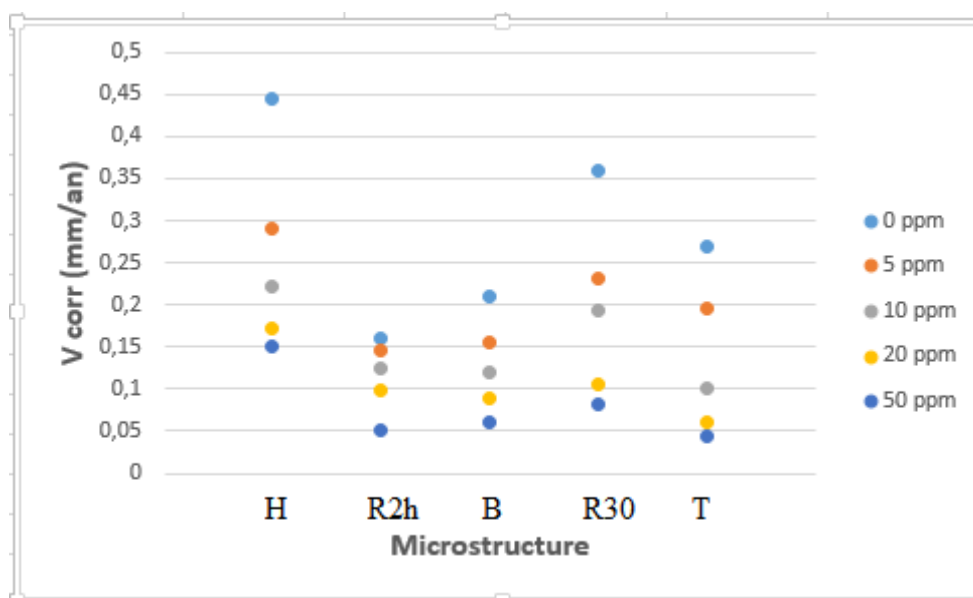


Figure IV.22 : Variation de la vitesse avec la concentration de l'inhibiteur.

La structure martensitique possède la variation de vitesse la plus grande comparée à celles des autres microstructures avec une vitesse plus faible de 6 fois (50ppm) par rapport à une concentration d'inhibiteur nulle, cette variation est la plus faible pour l'acier avec une structure ferrito-perlitique en bande et l'acier brut.

Malgré que la variation de la vitesse de corrosion soit plus grande pour l'acier trempé-revenu à 30 min les vitesses de corrosion restent plus faibles dans le cas de l'acier trempé-revenu pour 2h qui sont proches de celles de la structure martensitique.

La différence de l'efficacité de l'inhibiteur avec la microstructure peut être expliquée par la différence de réaction entre les différentes phases avec l'inhibiteur et de ce fait la différence d'adsorption. L'inhibiteur de corrosion réagit avec la cémentite qui se trouve dans la phase perlitique à travers une réaction acido-basique de Lewis [26], de ce fait la morphologie et la distribution de ces carbures au sein de la microstructure est un facteur important qui doit être pris en compte, pour l'acier avec une structure ferrito-perlitique en bande, l'inhibiteur va réagir au niveau des surfaces ou nous avons des structures perlitiques tandis que les structures ferritiques, restent exposées au milieu ce qui implique une vitesse de corrosion élevée et des R_p et R_t plus faibles, (Figure IV.23 et IV.24).

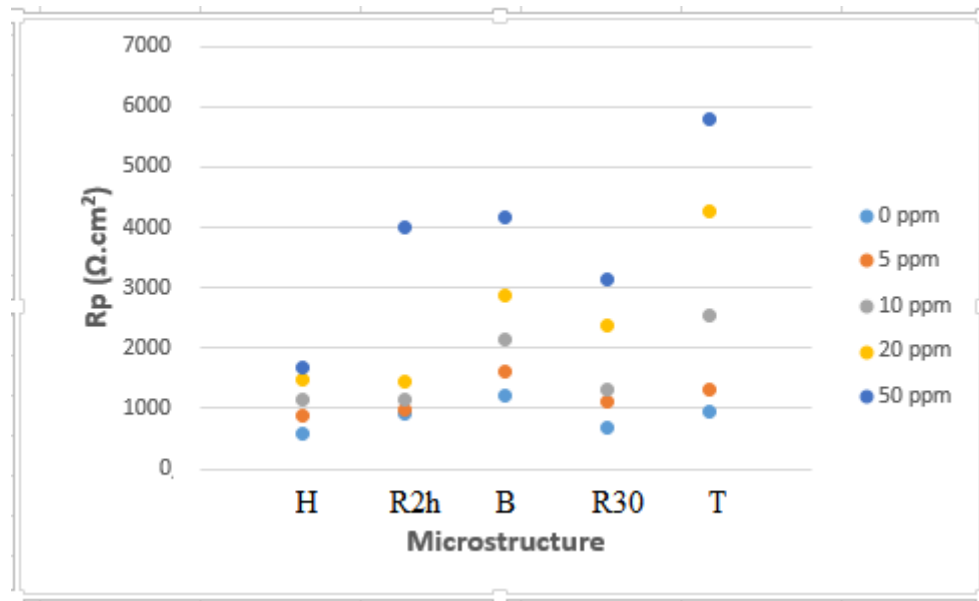


Figure IV.23 : la variation de la résistance de polarisation avec la microstructure pour différentes concentrations d'inhibiteur.

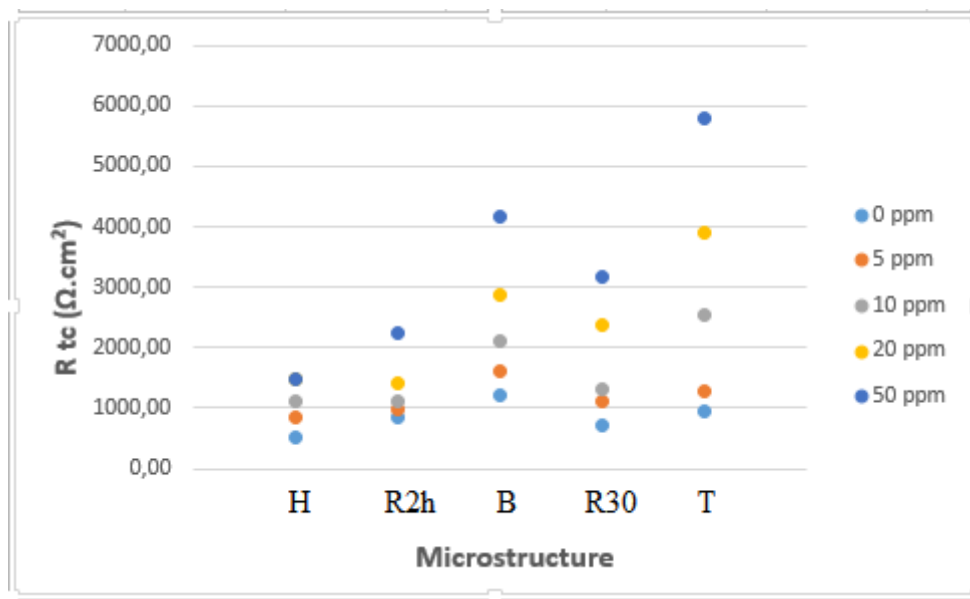


Figure IV.24 : Variation de la résistance de transfert de charge avec la microstructure pour différentes concentrations d'inhibiteur

La figure IV.25 illustre l'effet de la microstructure sur l'adsorption de l'inhibiteur pour la structure en bande où on remarque que l'adsorption de l'inhibiteur suit l'alternance des grains ferrito-perlitiques.



Figure IV.25 : Micrographie de la surface de l'acier homogénéisé après ajout d'inhibiteur, comparé à l'état initial, A) sans inhibiteur, B) avec inhibiteur

Dans les microstructures ferrito-perlitiques de l'acier brut et ceux issus de traitement de trempe-revenu ainsi que l'acier à structure martensitique, les microstructures sont réparties d'une manière plus homogène, donc l'adsorption de l'inhibiteur ce fait d'une manière plus au moins homogène, où on remarque que l'acier martensitique et celui qui a subi un traitement de revenu de deux heures ont des taux de recouvrements les plus élevés d'où les vitesses de corrosion les plus faibles (figure IV.26).

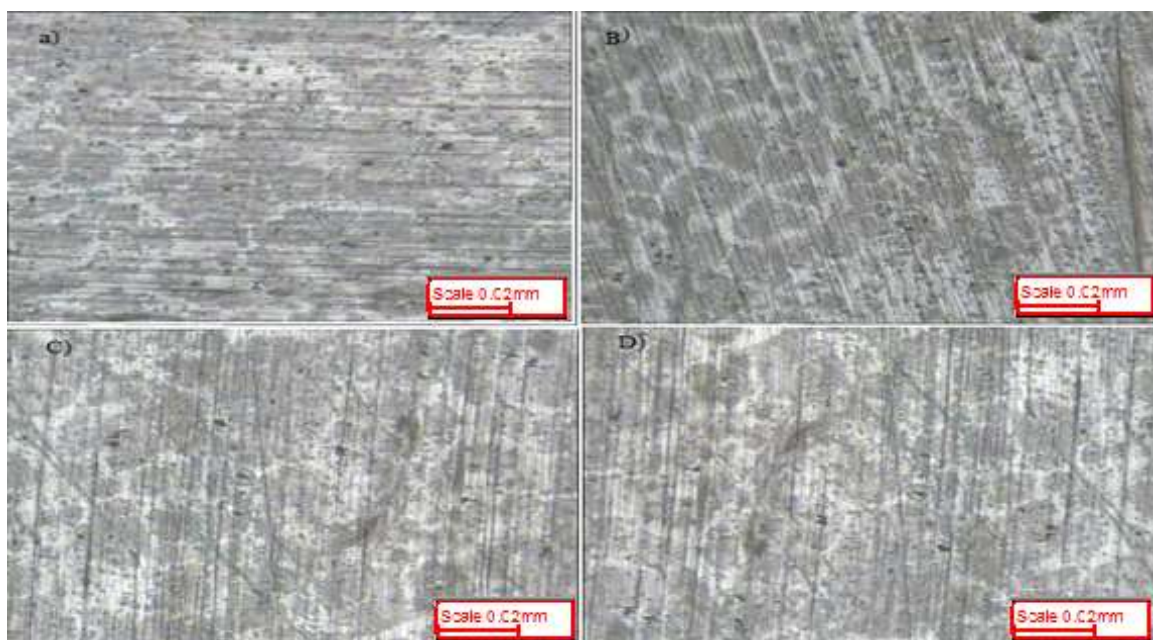


Figure IV.26 : Micrographie de la surface de l'acier API P110 après ajout d'inhibiteur A) acier trempé, B) acier brut, C) acier trempé revenu 30min, D) acier trempé revenu 2h.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons dire que les tracés donnés par la technique de polarisation linéaire nous ont conduit à conclure que :

➤ l'action de l'inhibiteur de corrosion est d'agir directement sur l'agent corrosif (milieu d'étude). Son efficacité est fonction de sa concentration, suggère que son action est le résultat d'une adsorption (c'est ce qui a été mis en évidence par la technique SIE) sur la surface de chaque microstructure étudiée.

➤ l'adsorption est variable selon le traitement étudié, car elle dépend de la charge ionique de l'inhibiteur de corrosion et des charges électriques présentes à la surface du métal.

➤ le comportement de cet inhibiteur était plus cathodique pour les microstructures à l'état brut, la microstructure martensitique et la microstructure ferrito-perlitique en bande. Par contre les deux autres microstructures ferrito-perlitiques, issues de la recristallisation de la martensite, la tendance était plutôt anodique.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif assigné dans ce travail est d'étudier l'effet de la microstructure obtenue par le biais de traitements thermiques sur le comportement de l'acier API P110 vis-à-vis de la corrosion dans un milieu industriel (solution NaCl 35g/l désaérée), ainsi que l'influence de l'inhibiteur de corrosion et son interaction avec les différentes microstructures.

Ce travail nous a permis de conclure que :

1) les traitements thermiques effectués sur l'acier ont largement modifié sa microstructure ainsi que ses propriétés mécaniques. Ainsi :

- le traitement d'homogénéisation à 950 C° avec un refroidissement lent dans le four conduit à une structure ferrito-perlitique en bande, de faible dureté.
- le traitement de trempe permet d'avoir une structure martensitique très dure, due aux contraintes résiduelles qui sont le résultat du refroidissement rapide à l'eau.
- le traitement de revenu effectué pour l'acier trempé permet d'obtenir des structures ferrito-perlitiques, permettant la diminution de la dureté grâce à l'élimination des contraintes résiduelles.
- le temps de revenu a une grande influence sur la microstructure en la rendant plus homogène et plus douce.

2) Les microstructures ont une grande influence sur le comportement électrochimique de l'acier API où nous avons :

Une détérioration des propriétés électrochimiques avec la structure ferrito-perlitique en bande et la martensite par rapport à l'état brut, tandis que les structure de revenu ont permis d'améliorer les propriétés électrochimiques. Ces améliorations sont d'autant plus marquées que le temps de revenu est grand.

De son côté, l'inhibiteur de corrosion, par adsorption sur la surface métallique, permet d'améliorer la résistance de l'acier P110 vis-à-vis la corrosion.

Nous avons suivi l'action de l'inhibiteur de corrosion sur l'acier P110 à l'état brut et après traitement, par des techniques appliquées à l'étude de la corrosion électrochimique.

Les courbes potentiel-temps ont permis d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Les variations des potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique.

Conclusion générale

Les courbes potentiodynamiques (tracé des courbes de Tafel), nous ont permis de mesurer la vitesse de corrosion de chaque échantillon traité. La technique de la résistance de polarisation linéaire, nous a orienté sur la mesure de la R_p et le suivi du comportement de l'inhibiteur de corrosion.

Par l'application de la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), nous avons réussi à montrer le pouvoir adsorbant de l'inhibiteur de corrosion en fonction du temps d'immersion et à détecter la présence de phénomènes de transfert de charges. La SIE est complémentaire en particulier dans la démonstration de l'évolution du film d'inhibiteur de corrosion en fonction du temps d'immersion.

Pour finaliser ce travail certaines suggestions sont proposées et qui sont les suivantes :

- afin d'éviter la structure en bande un traitement thermique d'homogénéisation (à haute température) avec un refroidissement plus rapide peut être envisagé.
- à ce stade des travaux l'acier ayant subi le traitement thermique de trempé revenu, présente les meilleurs résultats en présence de milieu corrosif (solution 35g/l de NaCl, pH = 3) et avec une présence de l'inhibiteur. Nous proposons des études où on étudie profondément, le comportement électrochimique de l'acier P 110 trempé revenu.
- pour mieux comprendre l'influence des temps de traitement de revenu sur les caractéristiques électrochimiques de l'acier P110, nous proposons des études où le facteur temps sera la variable principale.

Annexe

I. Variation de la vitesse de corrosion avec la concentration de l'inhibiteur :

La variation des vitesses de corrosion des différentes microstructures avec la concentration de l'inhibiteur, sont présentées dans la figure 1:

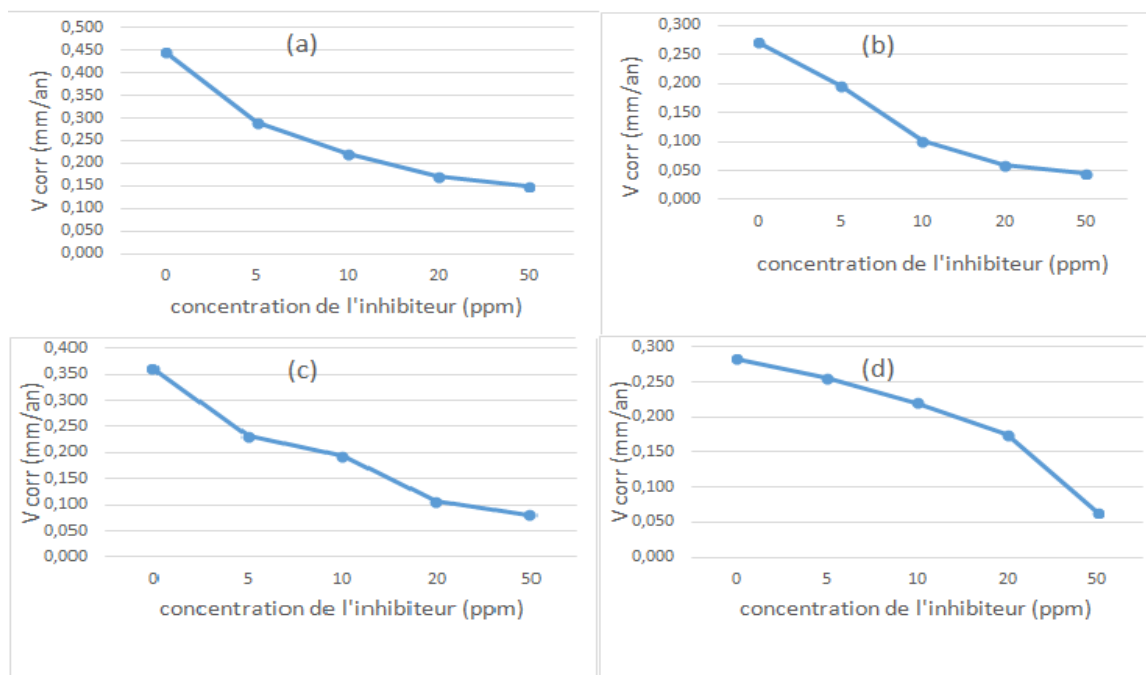


Figure 1: variation des vitesses de corrosion avec la concentration de l'inhibiteur, pour différentes microstructure: a) structure en bande (ferrito-perlitique), b) structure martensitique, c) structure ferrito-perlitique (revenu 30 min), d) structure ferrito-perlitique (revenu 30 min),

II. Variation de la résistance de polarisation avec la concentration de l'inhibiteur :

La variation des résistances de polarisation (pour les différentes microstructures), avec la concentration de l'inhibiteur, sont présentées dans la figure 2 :

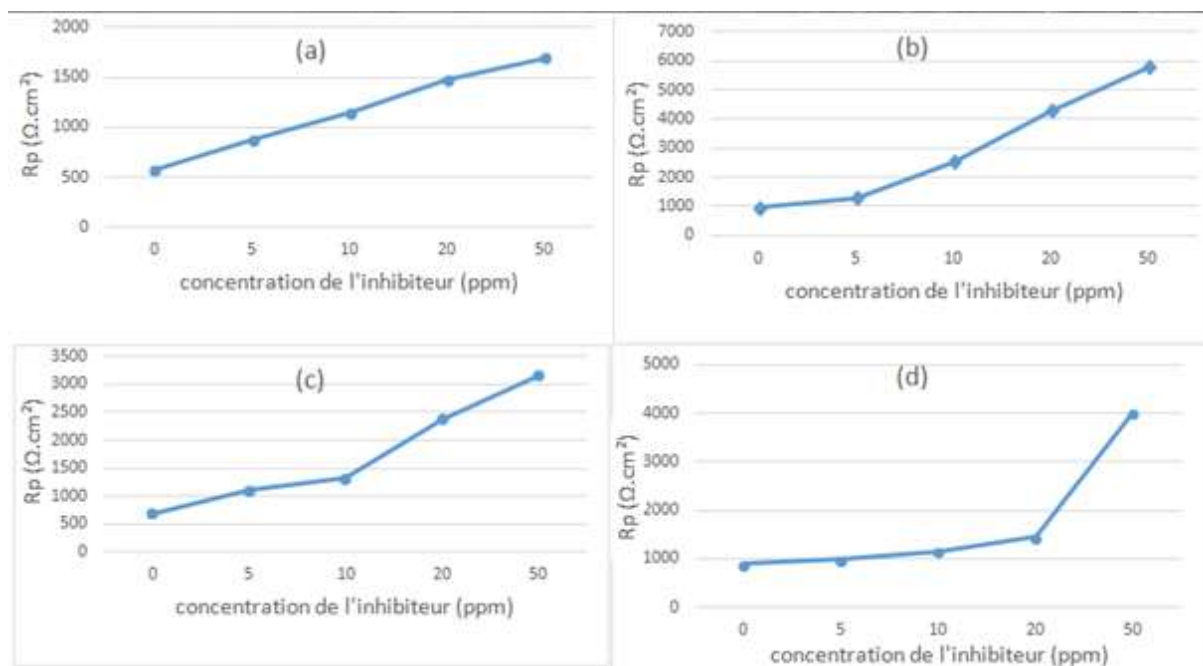


Figure 2: variation de résistance de polarisation avec la concentration de l'inhibiteur, pour différentes microstructure: a) structure en bande (ferrito-perlitique), b) structure martensitique, c) structure ferrito-perlitique (revenu 30 min), d) structure ferrito-perlitique (revenu 2h).

III .Variation des résistances de transfert de charge avec la concentration de l'inhibiteur :

Ces variations sont présentées dans la figure 3 :

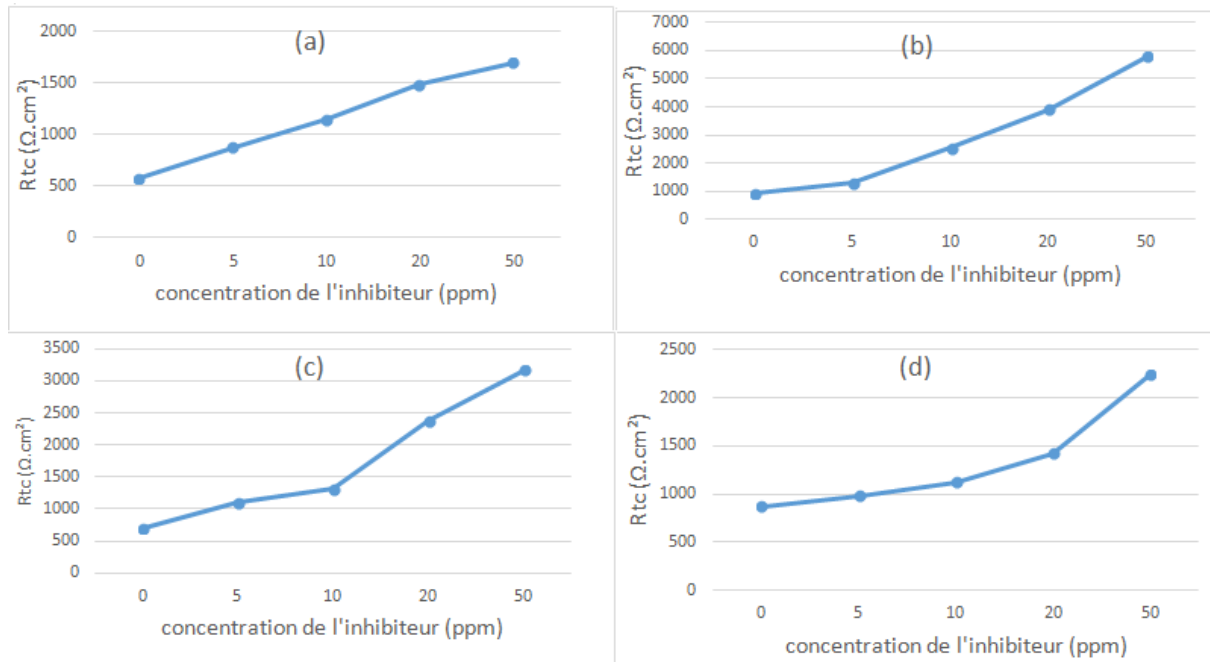


Figure 3:variation de résistance de transfert de charge avec la concentration de l'inhibiteur, pour différentes microstructure: a)structure en bande (ferrito-perlitique), b) structure martensitique, c) structure ferrito-perlitique (revenu 30 min), d) structure ferrito- perlitique (revenu 2h).

IV. Variation des résistances d'électrolyte avec la concentration de l'inhibiteur :

La variation de résistance d'électrolyte (pour les différentes microstructures), avec la concentration de l'inhibiteur, sont présentées dans la figure 4 :

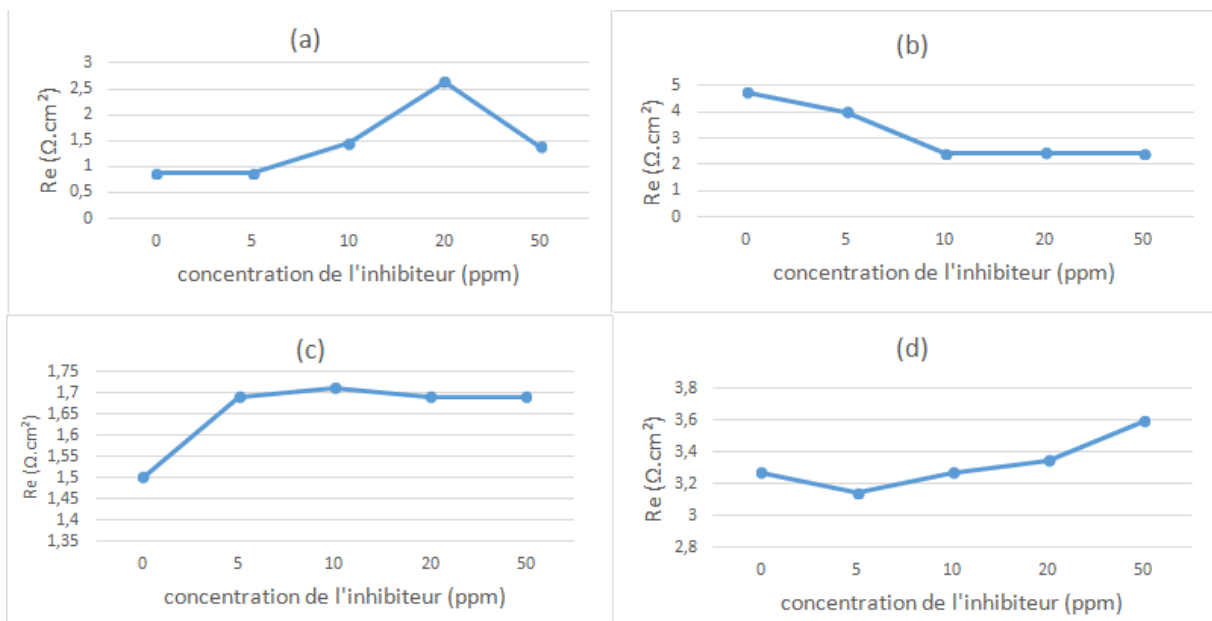


Figure 4: variation de résistance d'électrolyte avec la concentration de l'inhibiteur, pour différentes microstructure: a) structure en bande (ferrito-perlitique), b) structure martensitique, c) structure ferrito-perlitique (revenu 30 min), d) structure ferrito-perlitique (revenu 2h).

V. Variation d'efficacité avec la concentration de l'inhibiteur :

Ces variations sont présentées dans la figure 3 :

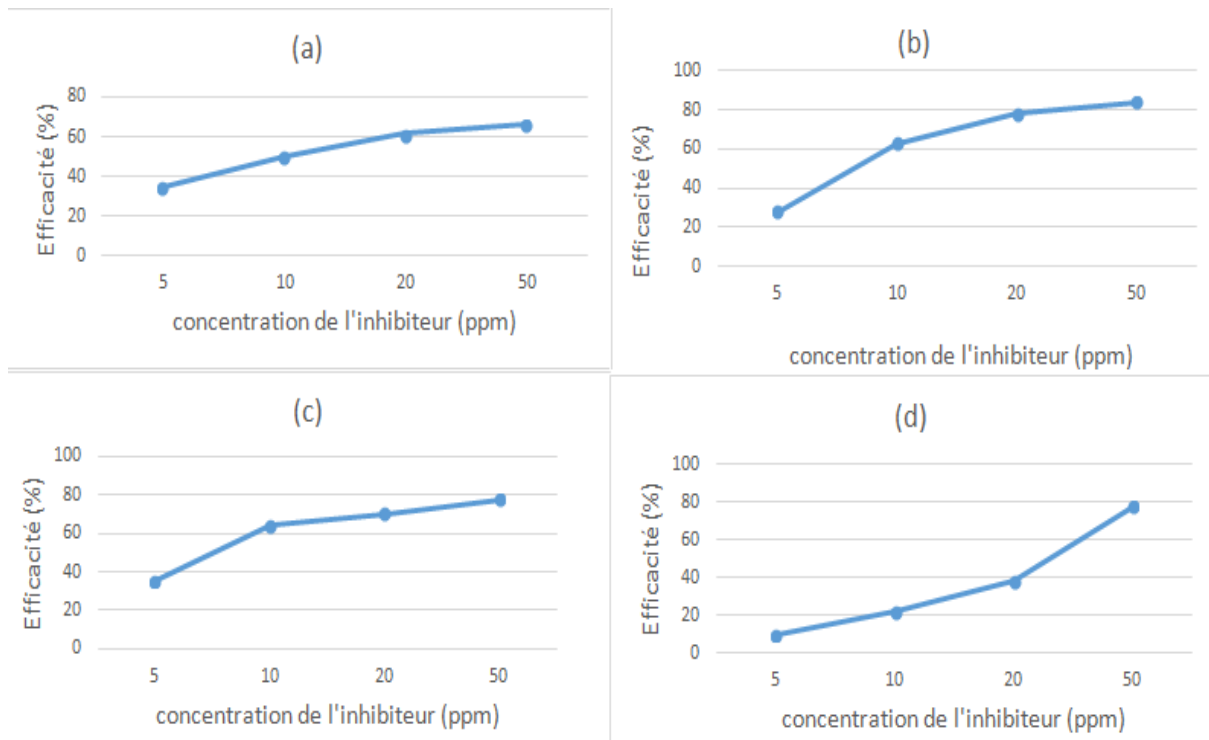


Figure 5 : variation d'efficacité avec la concentration de l'inhibiteur, pour différentes microstructure: a) structure en bande (ferrito-perlitique), b) structure martensitique, c) structure ferrito-perlitique (revenu 30 min), d) structure ferrito-perlitique (revenu 2h).

V. Changement de l'état surfacique des échantillons par la corrosion:

Les échantillons ont subis des changements superficiels après les essais voltamétrique, ils apparaissent clairement dans les figures (6, 7, 8,9).

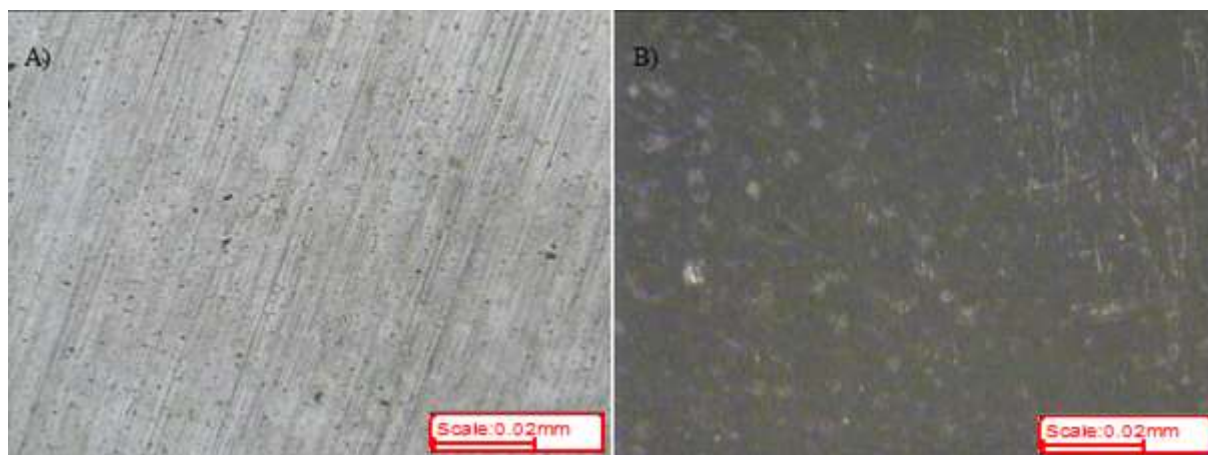


Figure 6: Changement d'état de la surface de l'acier brut :A) avant corrosion, b) après corrosion.

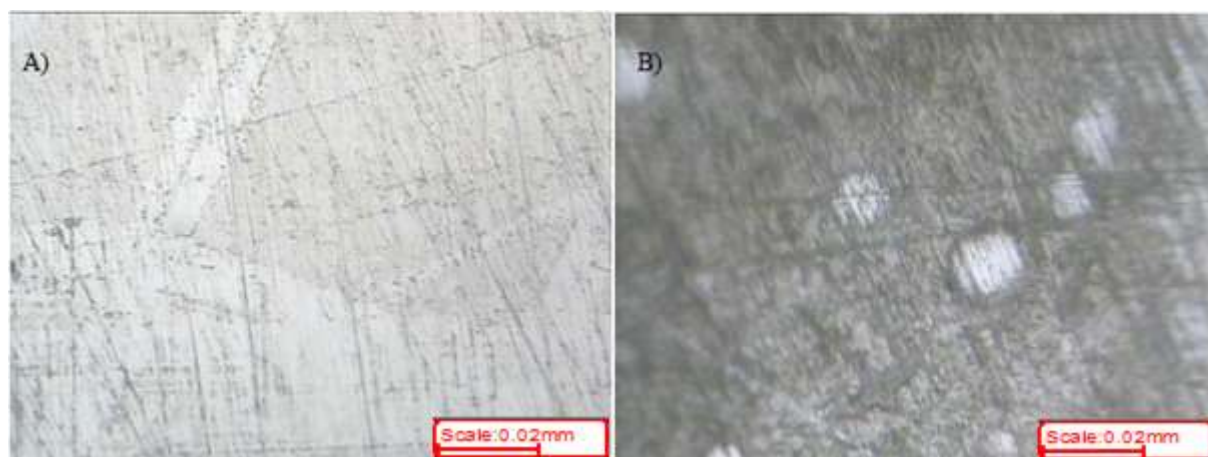


Figure 7 : Changement d'état de la surface de l'acier trempé :A) avant corrosion, b) après corrosion.

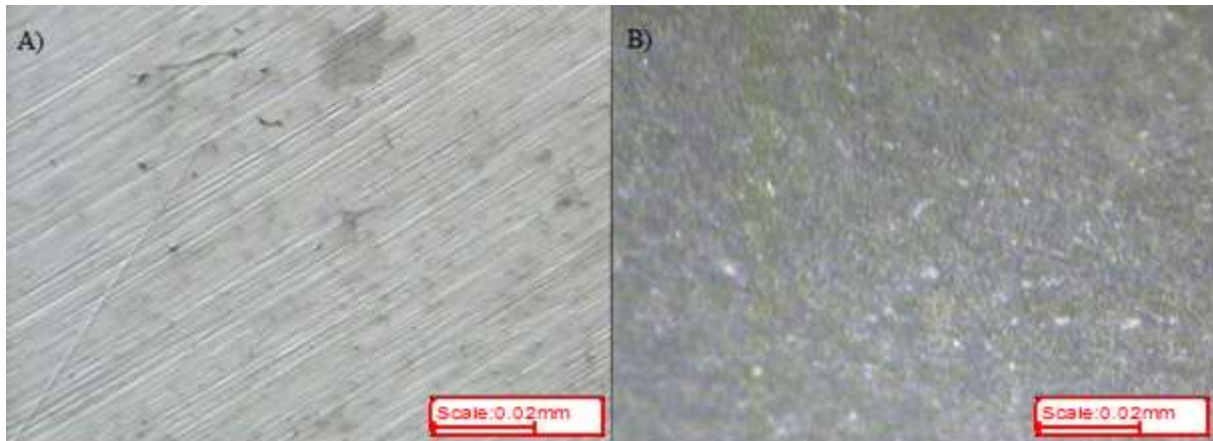


Figure 8: Changement d'état de la surface de l'acier trempé revenu 30min: A) avant corrosion, b) après corrosion.

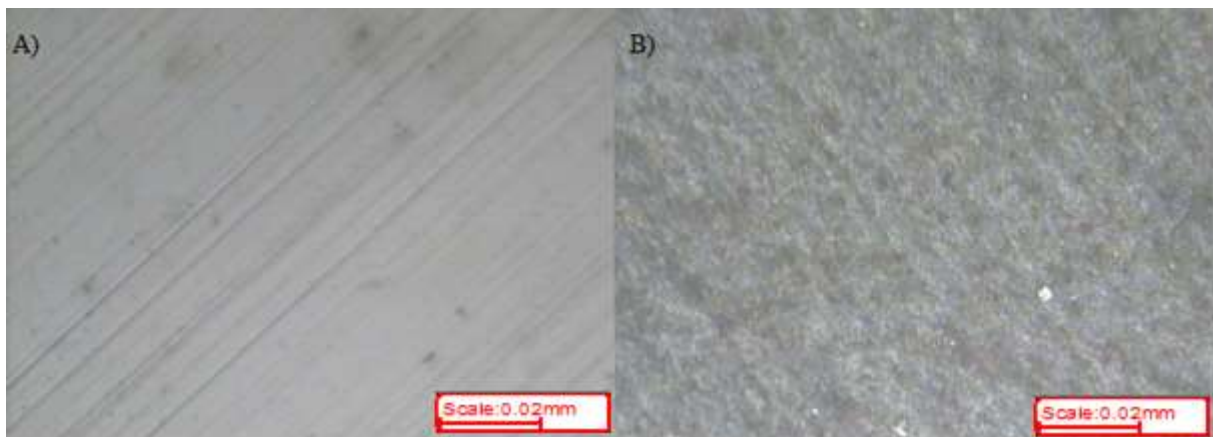


Figure 9: Changement d'état de la surface de l'acier trempé revenu 2h : A) avant corrosion, b) après corrosion.

**Références
bibliographiques**

Référence bibliographique

- [1] **A. BENDJABBOUR.** "Corrosion des aciers API 5L–X52 de la ligne ASR/MP sollicité en sol algérien". Mémoire de Magistère. UABB Tlemcen (2011).
- [2] **F. ROPITAL.** "Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière". Techniques de l'Ingénieur, Réf cor 750, (2010).
- [3] **M. GRUMBACH.** "Aciers microalliés". Techniques de l'Ingénieur, Réf M 4 525 (2000).
- [4] "Les traitements thermiques des aciers". Techniques de l'Ingénieur, Réf TBA 1050, (2004).
- [5] **R. BOUZID.** "Analyse des propriétés et caractéristiques des aciers des tubes et leurs influence sur la fiabilité des gazoduc". Thèse de doctorat. UMBB (2010).
- [6] **G. MURRY.** "Aciers. Généralités". Techniques de l'Ingénieur, Réf M300, (1993).
- [7] **G. MURRY.** "Transformations dans les aciers". Techniques de l'Ingénieur, Réf M 1115, (1997).
- [8] **B. THOMAS** et **J-H SCHMITT.** "Durcissement des aciers : rôle de la microstructure". Techniques de l'Ingénieur, Réf M4342 (2002).
- [9] **D. LANDOLT.** "Traité des matériaux, vol 12 : corrosion et chimie de surface des matériaux". Edition Lausanne : presse polytechnique et universitaire romand (1993).
- [10] **M.G FONTANA** et **N.D GREENE.** "Corrosion Engineering". Edition McGraw-Hill. New York (1970).
- [11] **J.J LAMOUREAU.** "Précis de la corrosion". Edition groupe ABBDL (1980).
- [12] **S. SAADOUNE.** "Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction". Thèse de Magistère. UFAS (2010).
- [13] **R. KOUBAA.** "Etude de comportement électrochimique des aciers API5A-J55 et API5A-P110 utilisés en industrie pétrolière". Mémoire de PFE, ENP (1995).
- [14] **R. HEIDERSBACH.** "Metallurgy and corrosion control in oil and gas production". John Wiley & Sons. New Jersey (2011).
- [15] **T.V. SHIBAEVA.** "Corrosion Science" (pp. 299–308). Elsevier Ltd. (2013).
- [16] **H. MARGOT-MARETTE.** "Influence de quelques éléments d'alliage et de la microstructure sur la résistance de la corrosion en milieu marin". Commission des Communautés européennes. Bruxelles (1982).

Référence bibliographique

- [17] **G. BERANGER, H. MAZILLE.** "Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle". Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (2002).
- [18] **C. FIAUD.** "Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière". 2ème Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (1993).
- [19] **C. FIAUD.** "Inhibiteurs de corrosion", Techniques de l'ingénieur. Réf M-160.
- [20] **P. BOMMERSBACH.** "Évolution des propriétés d'un film inhibiteur sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques". Thèse de doctorat, école doctorale de l'INSA de Lyon (2005).
- [21] **A. KOUACHE.** "Synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier", Thèse de magister, université Saad Dahlab de Blida, (2011).
- [22] **F. KOUKHI,** "étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz)", Thèse de magister, université M'hamed Bougara de Boumerdes, (2008).
- [23] **Y. BERGER.** "Corrosion et inhibiteurs des puits et collectes", Edition Technip, Paris, (1981).
- [24] **F.BENTISS.** "Hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes". Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [25] **S.W. THOMPSON.** "Banding and the nature of large, irregular pearlite nodules in a hot-rolled low-alloy plate steel". (pp. 4412-4420). Journal of materials science. USA (1993).
- [26] **D.A. Lopez.** "Inhibitors performance in CO2 corrosion EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure". Elsevier, (2004).