

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
 MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



DEPARTEMENT DE METALLURGIE

THESE DE MAGISTER PRESENTEE PAR : MALKI.Mohamed

THEME:

ETUDE DE LA CORROSION DANS DIFFERENTS ELECTROLYTES D'ACIERS
 FAIBLEMENT ALLIES UTILISES EN INDUSTRIE PETROLIERE.

Jury

Président
 Rapporteur
 Examineurs

BOUABDALLAH.M
 SALHI .E
 KASSER.A
 DJEGHLAL.M.E
 ABADLI.K

Maître de conférences, ENP
 Maître de conférences, ENP
 Chargé de cours, ENP
 Chargé de cours, ENP
 Chargé de cours, ENP

Année universitaire :2001/2002

Dédicace

Je dédie ce travail à :mes parents

mon frère et mes sœurs

tous qui me sont chers(ères)

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de thèse monsieur SALHI pour ses précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer durant mon travail. Je remercie monsieur DELLALI pour ses orientations très précieuses et son aide matérielle comme l'outil informatique. Je remercie également la direction du C.R.D de SONATRACH(BOUMERDES) de m'avoir aidé et en particulier, messieurs BOUNOUGHAZ et NAOUI à faire mes expériences: sans oublier de remercier tous les enseignants du département de métallurgie et particulièrement les membres du jury qui ont bien voulu accepter d'examiner mon mémoire.

Notations

- $a_{M/M^{n+}}$: activité des ions M^{n+} en solution.
- n : nombre de charge.
- Q : charge électrique (c).
- n_i : nombre de moles d'une substance quelconque.
- i : densité de courant (A/cm^2).
- I : intensité de courant (A).
- m : masse du métal dissout (g).
- M : masse molaire du métal (g).
- i_{cor} : densité du courant de corrosion (A/cm^2).
- i_a : densité du courant anodique (A/cm^2).
- i_c : densité du courant cathodique (A/cm^2).
- T : température (K).
- F : Faraday = 96493 (c.volt $^{-1}$).
- R : constante des gaz parfaits = 8.31 J.K $^{-1}$.
- $E_{M/M^{n+}}$: tension relative d'électrode (volt).
- $E^{\circ}_{M/M^{n+}}$: tension standard d'électrode (volt).
- α : coefficient relatif au transfert de charge anodique.
- β : coefficient relatif au transfert de charge cathodique.
- E : potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (m volt).
- ΔF_0 : la variation standard de l'énergie libre (J).
- K : la constante d'équilibre.
- P : la pression (atm).
- μ : potentiel chimique (J).
- μ° : potentiel chimique standard (J).
- e : charge d'un électron = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C.
- η : surtension (m-volt).
- L : la longueur totale de la ligne d'interception (mm).
- L_i : la longueur partielle des lignes d'interception (mm).
- A : la surface de test (mm^2).

A_A : la fraction surfacique.

p : nombre de points.

p_p : la fraction ponctuelle.

V : le volume de test (mm^3).

V_v : la fraction volumique.

N : nombre de points tombants.

N_L : nombre de points tombants par unité de longueur (mm^{-1}).

Sommaire

introduction générale	1
chapitre .1-généralités sur la corrosion	
1.1-les phénomènes de corrosion	3
1.2-les essais de corrosion	11
1.3-exemples de corrosion chimique et corrosion électrochimique	14
1.4-corrosion marine des aciers faiblement alliés	19
1.5-autres types de corrosion	20
1.6-la différence entre potentiels de dissolution et potentiels d'équilibre	22
chapitre.2-la corrosion des aciers au carbone	24
2.1-le potentiel d'équilibre	25
2.2-condition nécessaire pour qu'un métal se corrode	25
2.3-méthodes d'études du comportement électrochimique	26
2.4-la polarisation d'électrode	29
2.5-méthodes de polarisation d'une électrode	29
2.6-effets de certains facteurs sur la corrosion	30
2.7-équation des droites de TAFEL	33
chapitre.3-caractérisation des microstructures	35
3.1-l'analyse ponctuelle	36
3.2-l'analyse linéaire	38
3.3-l'analyse surfacique	40
3.4-l'analyse volumique	40
3.5-erreurs d'analyse	41
3.5.1-erreurs systématiques	41
3.5.2-erreurs statistiques	41
3.6-cas d'une structure à plusieurs phases	42
3.7-cas d'une structure à grains allongés	42
chapitre .4-méthode expérimentale	43
4.1-la spécification A.P.I	44
4.2-aciers étudiés	44
4.3-electrolytes étudiés	44
4.4-prélèvement des échantillons	45
4.5-préparation des électrodes	45
4.6-appareillage utilisé	46
4.7-tests préliminaires	47
4.8-traitements thermiques des aciers	48
4.9-la microstructure des aciers	48
4.10-essais de dureté	48
4.11-analyse électrochimique des aciers	49
chapitre.5-interprétation des résultats	50
5.1-mésure de la dureté	51
5.2-etude métallographique	51
5.3-etude potentiocinetique	63

chapitre .6-discussion	79
6.1-influence de l'agitation thermique sur la vitesse de corrosion	80
6.2-influence de la concentration de NaCl et de H ₂ SO ₄ sur la vitesse de corrosion	80
6.3-influence du milieu sur la vitesse de corrosion	80
6.4-influence de la structure sur la vitesse de corrosion	80
6.5-influence de la température sur la vitesse de corrosion	81
chapitre .7-etude de la caractérisation microstructurale	82
7.1-étude des structures ferrito-perlitiques	83
7.1.1-l'effet du grossissement	83
7.1.2-l'effet du recuit	83
7.1.3-l'effet de la structure	83
7.1.4-l'effet de la trempe	84
7.2-analyse ponctuelle des autres aciers	87
7.3-interpretation	87
chapitre .8-méthode numérique	88
8.1-présentation de l'organigramme	89
8.2-les courbes de polarisation : a)échelle normale	90
b)échelle semi-logarithmique	90
8.3-calcul des points critiques	91
8.4-calcul des vitesses de corrosion	93
8.5-interprétation	93
conclusions	94
références bibliographiques	95
annexes :	97
1- les principaux types de corrosion	
2- le programme de calcul des paramètres électrochimiques	

Introduction générale:

L'industrie pétrolière est certainement parmi les branches de la grande industrie chimique, celle qui ressent le plus des effets de la corrosion métallique. A tous les stades de l'industrie pétrolière, depuis le transport par canalisations métalliques en passant par le raffinage et le stockage, les spécialistes sont en lutte contre la corrosion.

Les hydrocarbures à l'état pur sont des mauvais conducteurs de l'électricité et ils n'ont aucune action sur les métaux et les alliages, mais l'agressivité du pétrole brut est due aux impuretés et en particulier à des composés sulfurés. De nombreux produits chimiques sont utilisés dans les opérations de raffinage tel que des acides sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique, du chlore et de l'anhydride sulfureux.

D'autres part, l'attaque du métal par des influences corrosives externes peut être provoquée par les sols, les courants dérivés, l'atmosphère marine, l'humidité, etc...., il en résulte que presque tous les processus de corrosion d'un métal immergé dans un liquide, milieu atmosphérique et sec, interviennent dans ce que nous appelons la corrosion pétrolière. Les métaux sont détruits par des attaques chimiques ou électrochimiques tendent à revenir à leur état d'équilibre. La tendance d'un métal à se corroder peut être exprimée par la valeur de l'énergie disponible du système métal-oxygène.

Le métal à l'état solide est constitué par un réseau cristallographique, le plus souvent cubique ou hexagonal dont les nœuds sont occupés par des ions positifs et qui sont baignés dans un nuage d'électron. Le stade primaire de la corrosion consiste donc en une destruction de cet édifice cristallin.

la corrosion des métaux s'effectue selon quatre groupes principaux :

- 1) corrosion chimique;
- 2) corrosion électrochimique;
- 3) corrosion biologique ;
- 4) corrosion érosion .

Les états de surface jouent un rôle très important dans la corrosion, ils interviennent très souvent et cela aussi bien dans la corrosion par voie sèche que dans la corrosion par voie humide. Les recherches sur la corrosion des métaux sont assez anciennes, mais on peut dire que le grand développement de celle-ci date seulement d'une cinquantaine d'années .

Ainsi, notre étude consiste à présenter une étude de certains aciers faiblement alliés utilisés dans l'industrie pétrolière. Quel est l'impact des différentes structures sur les paramètres électrochimiques? Une contribution est donnée dans notre étude. Les investigations ont été effectuées sur l'état de livraison et sur les états recuit et trempé. Bien sûr une observation métallographique préalable a été indispensable.

Chapitre .1:généralités sur la corrosion

- 1-les phénomènes de corrosion
- 2-les essais de corrosion
- 3-exemples de corrosion chimique et corrosion électrochimique
- 4-corrosion marine des aciers faiblement alliés
- 5-autres types de corrosion
- 6-la différence entre potentiels de dissolution et potentiels d'équilibre

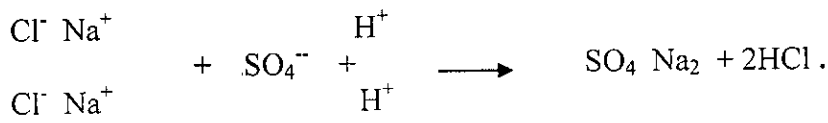
La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques à retourner à leur état original d'oxyde (sulfure, carbonate,...) plus stable par rapport au milieu considéré. Tout système tend vers un état d'énergie potentielle minimale, ou alors, elle est l'attaque destructive d'un métal sous l'effet de réactions chimiques ou électrochimiques avec le milieu ambiant. La corrosion se traduit généralement par les effets suivants :

- diminution de poids ;
- altération de la surface ;
- affaiblissement des propriétés mécaniques.

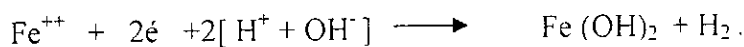
1-Les phénomènes de corrosion :

1.1-Corrosion chimique :

Pendant l'attaque d'un composé ionique, par exemple, le chlorure de sodium par l'acide sulfurique, nous pouvons envisager le processus uniquement par des échanges d'ions effectués sur place suivant l'équation :



De même du fer dans l'eau pure peut être attaqué pour donner de l'hydroxyde ferreux juste à l'endroit où la goutte d'eau pure attaquera le métal :



1.2-Corrosion électrochimique :

Supposons qu'un échantillon métallique immergé entièrement ou demi-immersé dans un liquide ionisé, ou capable de s'ioniser au bout d'un certain temps. Dans ce cas, l'attaque peut s'effectuer d'une manière beaucoup plus compliquée que précédemment. Les ions et les électrons du métal vont apparaître sur des surfaces de l'échantillon plus ou moins éloignées les unes des autres. Une dissymétrie quelconque a été créée entre certaines surfaces du métal des différences de potentiel et il va se former des zones anodique et cathodique ; soit par exemple l'attaque d'un assemblage cuivre-zinc dans une solution de chlorure de sodium. On constatera une attaque du zinc ; sa surface jouera le rôle d'anode (figure 1).

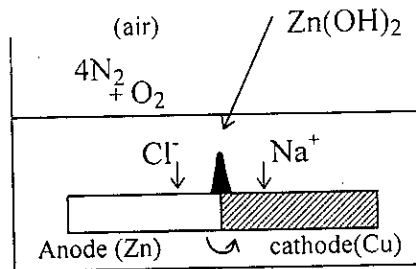
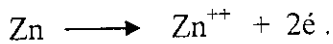
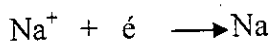


Fig.1-Attaque de l'assemblage Zn-Cu par une solution de NaCl[35].



Et au contraire celle du cuivre jouera le rôle de cathode et des ions de sodium viendront se décharger sur celle-ci, c'est-à-dire :



On distinguera (voir tableau 1) à la cathode, enfin, entre les produits anodiques

à l'anode	$\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2\text{é}$ $\text{Zn}^{++} + 2\text{Cl}^- = \text{ZnCl}_2$
à la cathode	$2\text{Na}^+ + 2\text{é} = 2\text{Na}$ $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + 2\text{H}$
dépolarisation à la cathode	$2\text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H} = 2\text{H}_2\text{O}$
Entre les produits anodiques et cathodiques	$\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{ZnOH}_2 + 2\text{NaCl}$
En additionnant membre à membre toutes les réactions écrites, on obtient:	$\text{Zn} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_2$

Tableau 1- Exemple de réactions électrochimiques[35].

a) Facteurs de polarisation réglant la corrosion électrochimique :

On sait que les piles peuvent se polariser. L'hydrogène qui tend à se dégager à la cathode, doit être oxydé par l'oxygène dissous. Si l'on veut éviter la polarisation qui annulerait la force électromotrice de la pile. Dans l'exemple précédent, la pile Zn-Cu, l'oxydation du zinc dépend de l'oxygène dissous dans la solution de chlorure de sodium .

Le terme de polarisation est souvent employé en électrochimie. ce phénomène modifie le potentiel de l'électrode dite polarisée. Nous verrons que cette modification est due a un nouvel état de surface de l'électrode. Celle-ci se recouvre par exemple d'hydrogène, d'une pellicule d'oxyde, ou d'une couche formée par le produit de corrosion .etc....

La vitesse d'attaque d'un échantillon de zinc ou de fer peut varier suivant que l'éprouvette est immergée plus ou moins profondément dans un récipient contenant une solution de chlorure de sodium, car le temps nécessaire à la diffusion de l'oxygène est proportionnel à l'épaisseur de la couche de liquide traversée sur la figure 2. On a tracé deux courbes représentant la variation de la vitesse de corrosion du fer dans de l'eau aérée en fonction de la température. La première courbe A correspond à l'attaque dans un récipient clos, la seconde courbe B dans un récipient ouvert, et dans ce cas la vitesse passe par un maximum .

La combustion de l'hydrogène absorbé par la cathode dépend de deux facteurs qui varient en sens inverse au fur et à mesure que la température s'élève, c'est pourquoi on passe par un maximum vers 70°C. Ces deux facteurs sont la vitesse de réaction qui croit avec la température, et la solubilité de l'oxygène qui décroît .

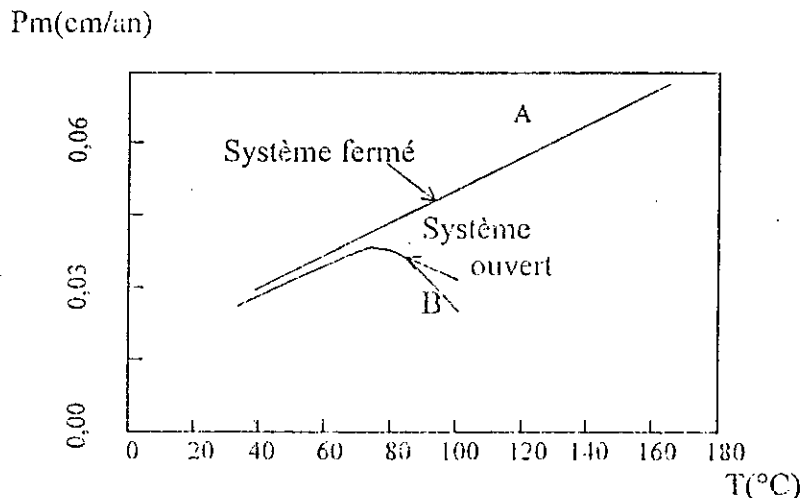


Fig.2-Influence de la température sur la vitesse de corrosion du fer par l'eau pour deux conditions différentes de l'atmosphère [35].

Tel que:

Pm :pénétration moyenne

b)Pile constituée par un seul métal :

Si l'on envisage une feuille de fer recouverte de sa pellicule de laminage, on peut expliquer par le schéma de la figure 3, les attaques localisées en certains points .

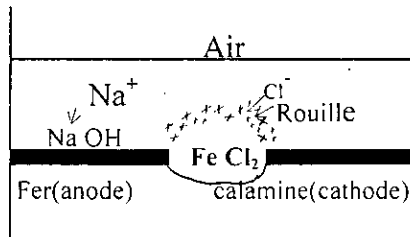


Fig. 3- Corrosion du fer par piqûre par suite d'un défaut de la pellicule de calamine[35].

Ils s'agit d'une attaque provoquée par une rupture de la pellicule. La partie recouverte de calamine fonctionne comme cathode, et le fer mis a nu comme anode. Nous en reparlerons plus loin à propos des potentiels des métaux en fonction de l'état de surface .

c)Attaque en ligne d'eau :

L'attaque en ligne d'eau est également un phénomène électrochimique. Il a été bien analysé par le physico-chimiste anglais U.R.EVANS. Soit une feuille de fer immergée verticalement dans une solution de chlorure de sodium. En A(fig.4), où l'air arrive facilement. on a une zone qui est cathodique par rapport à B où le métal est immergé plus profondément . A la rencontre de A et de B il se produit en C une membrane de rouille qui accentue la différence de concentration entre A et B. Il en résulte une attaque relativement violente en C .

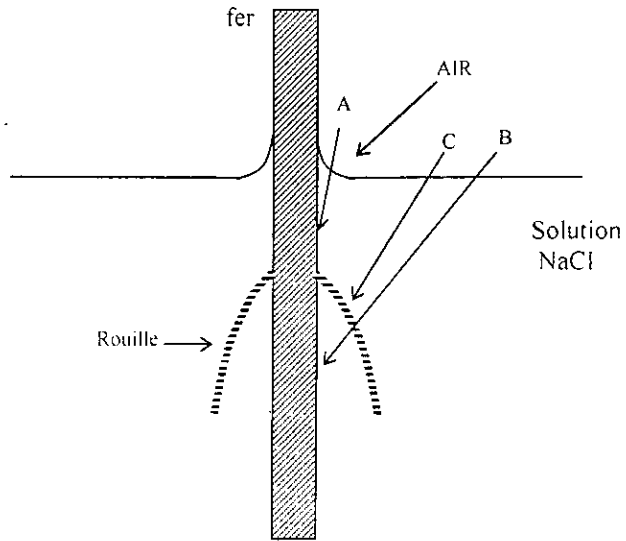
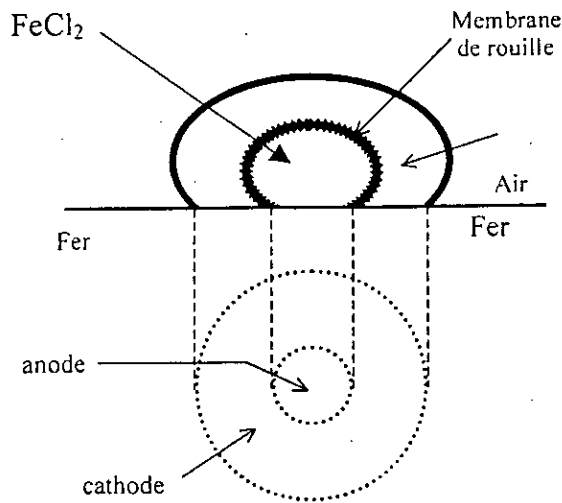


Fig. 4- Corrosion du fer partiellement immergé dans une solution NaCl[35].

d) Attaque du fer par des gouttes :

Chacun a en l'occasion de constater la violence de l'attaque du fer nu par les embruns marins, on observe des piqûres très profondes et l'attaque commencée tend à s'accélérer. L'attaque par goutte peut s'expliquer par le schéma de la figure 5.



attaque par une goutte d'eau salée

Fig.5-Corrosion du fer par une goutte d'une solution de NaCl aérée[35].

Il se produit une zone circulaire anodique par rapport aux bords du cercle de contact de la goutte sur le métal, car au centre, l'accès de l'oxygène est bien moins rapide que sur les bords de la goutte. Au centre il se forme une solution de chlorure ferreux qui réagit avec la soude cathodique. A l'intérieur de la goutte, on peut observer une membrane de rouille qui tend à augmenter l'effet de l'attaque et qui stabilise le fonctionnement de la pile .

e) Rôle double de l'oxygène dans la corrosion des métaux :

Il n'existe pas une contradiction lorsqu'on parle d'un effet de protection dû à l'oxygène et lorsqu'on s'efforce par exemple soit à éviter la corrosion par une solution saline soit de désaérer soigneusement cette solution. Ces deux effets contraires effectivement peuvent être observés et les expériences suivantes mettent bien en évidence ce double rôle de l'oxygène .

C'est par exemple l'expérience dite des gouttes qui est décrite dans les exercices pratiques, sur le diagramme de la figure 6. Le nombre des gouttes efficaces, c'est -à-dire celles qui donnent un point de corrosion. Les autres gouttes moins efficaces c'est celles dont la surface a été soumise plus longtemps à l'oxygène.

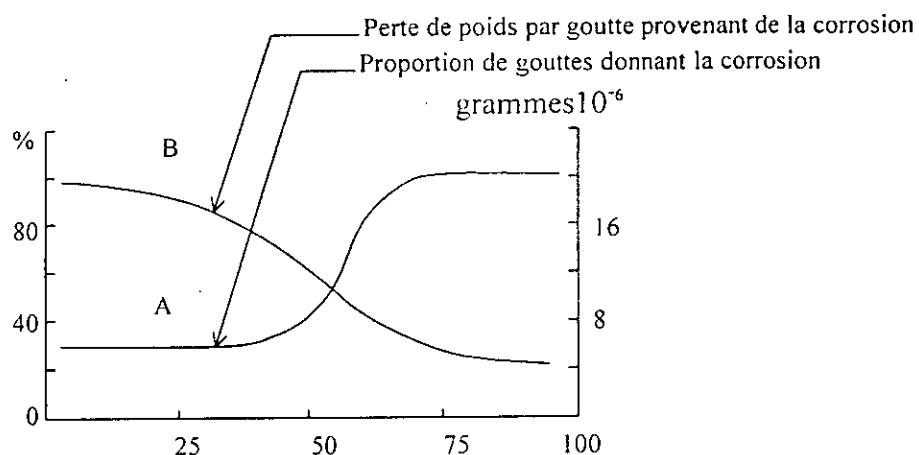


Fig. 6-Essais statistiques sur la corrosion du fer par des gouttes d'eau distillée dans des atmosphères constituées de mélanges d'azote et d'oxygène de différentes compositions[35].

L'oxydation de la surface a lieu à l'air ou oxydée par un mélange d'azote et d'oxygène plus riche en oxygène (courbe A). La profondeur des puits anodiques crée par l'attaque de chaque goutte dépend du débit de la pile son activité de dépolarisation. Et de la quantité d'oxygène dans le mélange azote - oxygène (courbe B de la figure 6). En résumé, l'activité des points d'attaque dépend de la présence de l'oxygène alors que la réactivité de la surface ou nombre des points d'attaque varie en sens inverse .

f) Attaque des revêtements métalliques :

On sait que l'on peut protéger le fer par des métaux plus nobles ou moins réactifs dans des conditions déterminées. Les défauts dans ces revêtements peuvent avoir de graves inconvénients, s'il s'agit d'un revêtement par un métal plus noble. Tel que le revêtement du fer par du Cu. Le schéma de la figure 7 montre qu'un manque de cuivre jouera le rôle de cathode par rapport au fer et provoquera une attaque profonde. Au contraire, dans le cas de la protection du fer par le zinc (fer galvanisé), il y aura attaque du zinc (anodique) et le fer restera intact (figure 8).

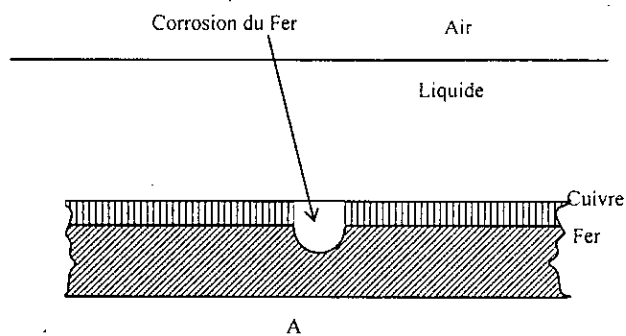


Fig. 7 - Fer recouvert de cuivre, corrosion du fer aux discontinuités du revêtement cathodique[35].

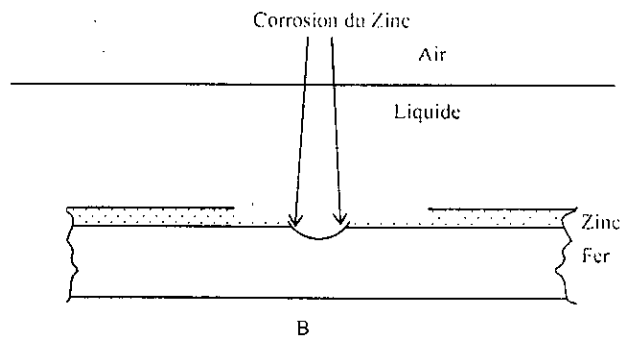
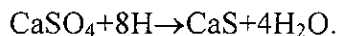


Fig. 8 - Fer recouvert de Zinc, corrosion du Zinc aux discontinuités du revêtement anodique[35].

1.3-Corrosion biologique:

Les micro-organismes peuvent jouer un rôle important dans la corrosion des métaux, ce phénomène a surtout été étudié dans le cas de la corrosion des canalisations enterrées. Ce cas d'attaque intéresse évidemment l'industrie pétrolière. Il y a déjà longtemps que l'on avait constaté l'attaque très particulière des canalisations en fonte traversant certains sols. On observe ces attaques dans des sols argileux privés d'air. On a priori nié l'existence d'une attaque électrochimique puisque la dépolarisation peut paraître absolument impossible, mais précisément ce sont des bactéries((vibrio desulfuricans)) qui se chargent de cette dépolarisation. Le sulfate de calcium, présent dans le sol, se trouve réduit par une réaction biochimique en donnant de l'oxygène qui brûle l'hydrogène cathodique suivant la réaction :



Mais la réduction donne également de l'hydrogène sulfuré. On peut aussi observer du sulfure de fer sur la canalisation.

1.4-Corrosion accompagnée d'érosion (voir annexe 1):

L'attaque des métaux usuels du fer, se trouve ralentie par le dépôt des produits de corrosion et surtout par les couches d'oxydes superficielles. Lors du mouvement turbulent du fluide il y a un enlèvement continu des couches protectrices. Par suite de l'existence dans le liquide de particules suffisamment dures en mouvement, il y a arrachement des particules superficielles du métal et il en résulte une accélération très grande de la vitesse de corrosion .

Cette accélération de la corrosion peut se rencontrer non seulement dans les solutions chargées de particules solides, comme le sable, qui constituent des impuretés de la solution, mais également par des cristaux précipités de la solution saturée ou encore par des bulles d'air et des bulles de gaz carbonique, qui peuvent avoir des origines très diverses.

- **Les facteurs de la corrosion :**

On peut diviser en deux groupes les phénomènes de corrosion :

1) Les attaques par voie humide, dans lesquelles l'eau ou les réactifs ionisés interviennent .

2) Les attaques par voie sèche s'effectuent aux températures élevées et dans lesquelles interviennent les phénomènes de diffusion dans l'état solide. Tous ces phénomènes sont très complexes, dépendent d'un très grand nombre de facteurs, mais ceux de la seconde catégorie sont plus simples. Il a été généralement possible d'effectuer des mesures plus précises dans les phénomènes d'attaque par voie sèche.

- **Classement des facteurs de la corrosion :**

Lorsqu'on est en présence d'un phénomène dépendant d'un très grand nombre de facteurs, le bon sens nous indique tout d'abord qu'il y a lieu d'en dresser l'inventaire et de nous efforcer d'établir un classement de ceux-ci par ordre d'importance. Pour opérer ce classement, on doit évidemment faire intervenir l'érudition, mais dans plusieurs cas l'intuition personnelle et des observations judicieuses auront une très grande importance. PORTEVIN a proposé un classement en trois groupes :

a) Les facteurs qui dépendent du milieu d'attaque;

b) Les facteurs qui définissent le métal ou l'alliage observé ;

c) Les facteurs qui dépendent des conditions d'emploi .

Nous ajouterons un groupe de facteurs, qui dépendent du temps. Nous indiquerons également dans chaque groupe un certain nombre de facteurs essentiels et nous donnerons des applications pratiques .

2- Les essais de corrosion :

2.1- Corrodabilité :

Il y a passivation lorsqu'au cours de la corrosion il se produit un effet de protection . Pour l'attaque du fer dans une eau calcaire, il peut se former sur le fer un dépôt de rouille chargé de carbonate de chaux qui sert de protection.

Lorsque l'attaque est arrêtée par suite de la formation d'un film parfaitement protecteur, il y a passivité. Du point de vue thermodynamique, ce film est stable à la fois par rapport au métal et par rapport à la solution corrosive ou aux gaz corrosifs.

Il existe un second cas de passivité lorsque le métal est thermodynamiquement stable par rapport au milieu corrosif sans présence de couche protectrice distincte.

2.2- Calcul thermodynamique :

Il est important de connaître, la stabilité d'un système métal-réactif à se transformer par la possibilité d'une réaction de corrosion. Il faut pour cela connaître l'énergie libre du système. Celle-ci peut se calculer par différentes méthodes classiques.

A partir des mesures expérimentales, qui permettent d'obtenir la constante d'équilibre,

on a :

$$\Delta F_0 = -RT \log K \quad (1)$$

Dans cette expression ΔF_0 est la variation standard d'énergie libre, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, K la constante d'équilibre de la loi d'action de masse.

Le calcul a été fait pour un certain nombre de systèmes chimiques simples. Cette affinité chimique varie avec la température et nous donnons à titre d'exemple un diagramme (figure 9) concernant quelques systèmes métal-oxygène et oxyde-oxygène. On porte sur le diagramme en abscisses les températures et en ordonnées l'expression $RT \log P_{O_2}$.

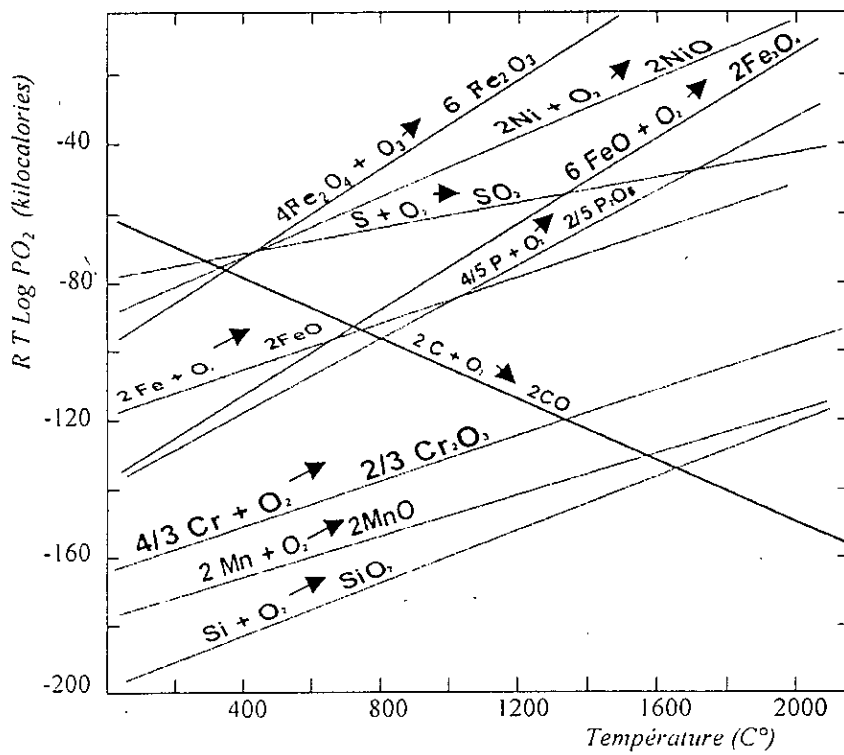
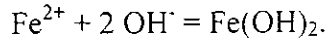


Fig. 9- Energie libre de quelques systèmes métal-oxygène ou oxyde-oxygène[35].

On peut calculer dans quelques cas la constante d'équilibre d'où l'on déduit l'énergie libre à partir des potentiels chimiques des constituants. La réaction de formation de l'hydroxyde ferreux :



Soit les potentiels des constituants de la réaction, on aura:

$$\mu_{\text{Fe}^{2+}} + 2 \mu_{\text{OH}^-} = \mu_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \quad (2)$$

les potentiels chimiques standard ont les valeurs suivantes :

$$\mu_0 \text{Fe}^{2+} = -20,310 \text{ cal.}$$

$$\mu_0 \text{OH}^- = -37,455 \text{ cal.}$$

$$\mu_0 \text{Fe}(\text{OH})_2 = -115,200 \text{ cal.}$$

$$\log[(\text{Fe}^{2+})(\text{OH}^-)^2] = -14,63 \quad (3)$$

Qui est le produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$

alors, $\log[(\text{Fe}^{2+})(\text{OH}^-)^2] = \log K$

donc, $[(\text{Fe}^{2+})(\text{OH}^-)^2] = K. \quad (4)$

3- Exemple de corrosion chimique et corrosion électrochimique:

3.1- Exemple de corrosion chimique :

Pour l'attaque d'un fer pur par de l'eau pure immergeons horizontalement au fond d'un bac rempli d'eau distillée pure une plaque de fer pur (figure 10). Le fer se transforme en contact de l'eau d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui, à faible concentration, est soluble dans l'eau. Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, la quantité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ augmente jusqu'à ce qu'il y ait saturation du liquide en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est finalement précipitation d'hydroxyde à la surface du métal.

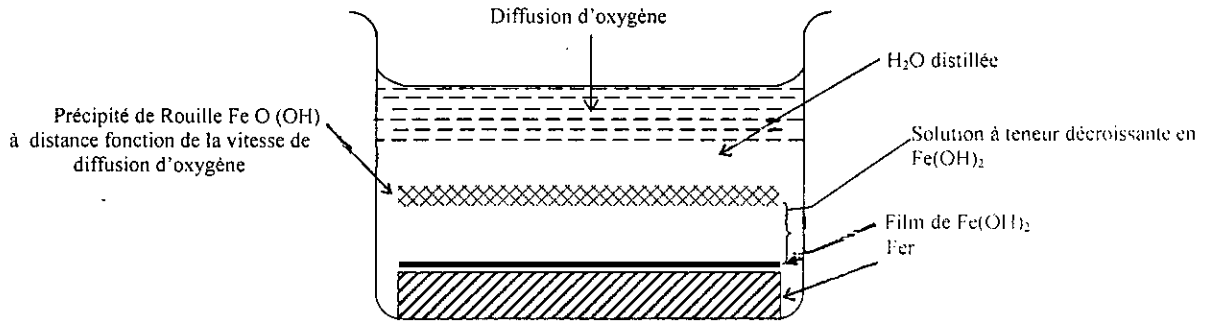
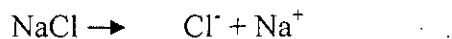


Fig.10-Exemple d'une corrosion chimique [35].

Ceci n'est vrai que si l'eau primitivement exempte d'oxygène dissous. Dans le cas contraire, l'hydroxyde ferreux est transformé en rouille $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ d'autant plus rapidement que la concentration en oxygène de l'eau est plus élevée. Comme $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ est beaucoup moins soluble que $Fe(OH)_2$, et si la concentration en oxygène est assez élevée, il se formera une couche de rouille presque en contact optique avec le métal. Il en résulte que les produits de la réaction constitueront rapidement une eau protecteur qui diminuera progressivement la vitesse de corrosion jusqu'à l'arrêter complètement.

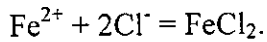
3.2- Exemple de corrosion électrochimique :

C'est l'attaque du fer pur par de l'eau salée. immergeons verticalement deux plaques de fer pur dans une solution aqueuse à 3 % de NaCl et réunissons les deux plaques aux pôles d'un accumulateur (figure 11). Sous le passage du courant rendu possible par l'électrolyte NaCl, il y a dissociation de celui-ci :



Suivant les règles de l'électrolyse classique, les deux ions se déplacent au sein de l'électrolyte différemment suivant leur charge.

a) L'anion Cl^- remonte le courant et vient se décharger sur l'anode Fe en formant du chlorure ferreux très soluble.



Ou bien du chlorure ferrique si la densité de courant est plus élevée :

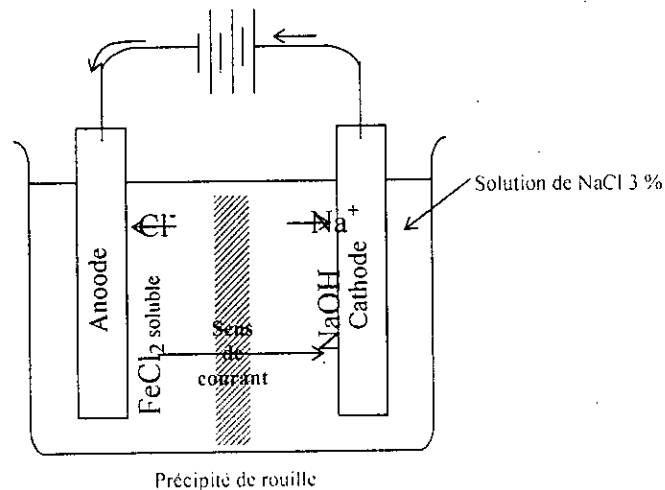
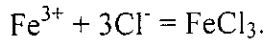
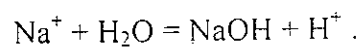


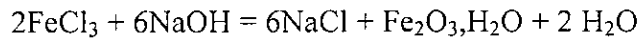
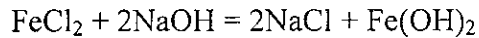
Fig. 11- Exemple de corrosion électrochimique[35].

a) Le cation Na^+ au contraire vient se décharger sur la cathode de Fe (reliée au pôle négatif) en donnant lieu à une réaction alcaline et un dégagement d'hydrogène s'il y a absence rigoureuse d'oxygène dissous. Les réactions peuvent être schématisées ainsi :



Au bout d'un certain temps d'électrolyse, les deux compartiments anodique et cathodique, s'enrichissant de plus en plus en chlorure et en soude respectivement, finissent

par venir en contact dans une région à mi-distance entre les deux électrodes. Les réactions chimiques suivantes se produisent :



L'hydroxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeO}(\text{OH})$, n'est autre qu'un constituant de la rouille dont le produit de solubilité est faible.

Il y a donc formation d'un précipité de rouille à mi-distance entre les deux électrodes. Cependant qu'au contact de l'anode se poursuit l'accès des ions Cl^- et la dissolution du fer sous forme de chlorures solubles. Il en résulte que le processus peut se poursuivre indéfiniment jusqu'à la dissolution complète de l'anode.

a) Cas d'un assemblage de deux métaux différents :

Au lieu d'immerger deux plaques de fer dans une solution de NaCl à 3 %, remplaçant l'une par une plaque de cuivre reliant les deux électrodes par un conducteur extérieur en intercalant un milliampèremètre. On constate aussitôt le passage d'un courant de sens tel que le fer est anode et le cuivre cathode.

L'électrode de fer comme dans le cas précédent se dissout sous forme de chlorure ferreux, cependant la soude et l'hydrogène se forment à la cathode de cuivre. On constate enfin la formation de rouille entre les deux électrodes.

Le fait de coupler deux métaux différents a donné naissance à une pile électrique dont le courant provoque la dissolution de l'anode. De même qu'il y a dissolution de l'anode dans une électrolyse avec une source de courant extérieur. La quantité de fer passée en solution dépend également de l'intensité du courant débitée par la pile.

b) Cas d'une corrosion électrochimique observée à la surface d'un même métal :

Il n'est pas nécessaire qu'il y ait assemblage de deux métaux différents pour qu'il y ait corrosion électrochimique. On peut l'observer également à la surface d'une seule électrode métallique par la formation de piles dites locales.

c) Cas d'une corrosion électrochimique par dissymétrie de composition de l'électrolyte :

On peut constituer une pile à partir de deux électrodes d'un même métal en les immergeant dans deux récipients contenant par exemple de l'acide sulfurique à deux concentrations différentes. C'est ce que l'on appelle une concentration fonctionnant par différence de concentration de l'électrolyte.

Ce principe de pile par différence de concentration a été appliqué par EVANS à la pile dite d'aération différentielle. Immergeons à moitié et verticalement une plaque de fer dans une solution de chlorure de sodium à 3 % parfaitement tranquille. Ajoutons au liquide quelques gouttes d'indicateurs colorés tel que le phénol-phtaleine (incolore en milieu neutre ou acide, rose en milieu basique). On constate qu'au bout d'un certain temps, la partie supérieure du liquide se colore en rose. Quant à l'électrode de fer, elle reste inattaquée au voisinage de la ligne d'eau, cependant qu'elle se corrode avec formation de rouille dans la région inférieure. EVANS a pu montrer que cette attaque était due à la formation d'une pile de concentration différente en oxygène. La partie supérieure de l'électrolyte en contact immédiat avec l'air s'est enrichie en oxygène par diffusion du gaz dans le liquide. La portion du métal en contact avec cet électrolyte désaéré est anodique. Par dissociation de l'électrolyte NaCl, il y a donc à la cathode formation de soude mise en évidence par le virage de l'indicateur rose et à l'anode attaquée du fer sous forme de chlorure ferreux avec formation finale de rouille entre la cathode et l'anode (figure 12).

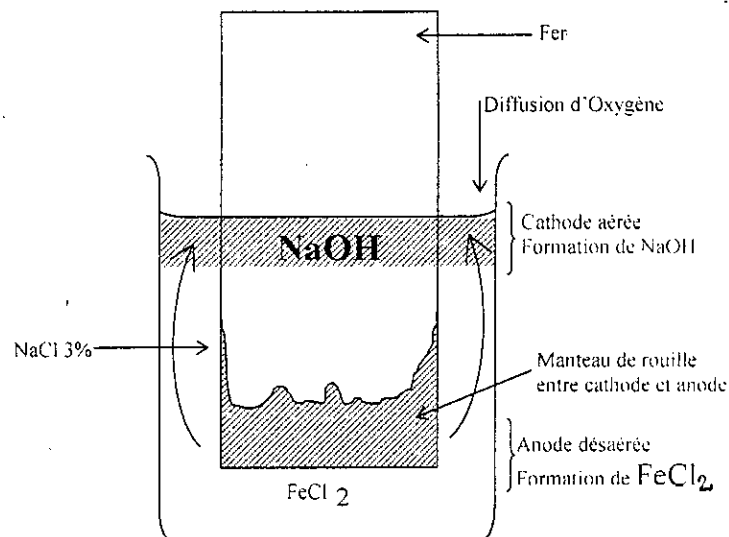


Fig. 12 - Formation de rouille à la partie inférieure d'une plaque de fer immergée verticalement par suite de l'aération différentielle (EVANS)[35].

4- Corrosion marine des aciers faiblement alliés :

4.1- Généralités :

On sait depuis les travaux de BUCK de 1919 qu'une très faible addition de cuivre (de l'ordre de 0,2 %) à l'acier au carbone lui procure une meilleure résistance à la corrosion atmosphérique en général.

Des essais ultérieurs ont confirmé ce phénomène, en particulier en atmosphère marine, à partir de la recherche systématique de l'effet de différents éléments d'addition. LARRABEE a constaté que ces effets n'étaient pas additifs et que les gains de résistance à la corrosion atmosphérique les plus importants étaient obtenus par certaines combinaisons spécifiques.

Cette constatation est à l'origine de la mise au point de qualités d'aciers faiblement alliés dont la résistance améliorée à la corrosion atmosphérique est due à la formation d'une rouille très adhérente qui se forme après quelques années et qui limite l'accès d'humidité. Ces aciers sont surtout employés à terre mais présentent un certain avantage en atmosphère marine.

4.2- Corrosion par l'atmosphère marine :

Le tableau 2, reprend les résultats obtenus par le N.R.L à Cristobal sur la côte atlantique de Panama, après 8 ans d'exposition.

Acier	Vitesse de corrosion (mm/an)
Acier au carbone	0.0635
Acier à 0.24 % Cu	0.0560
Acier à 2 % Ni	0.0240
Acier à 5 % Ni	0.0225
Acier à 3 % Cr	0.0290
Acier à 5 % Cr	0.0195
Acier H.R à 1.7 % Ni – 0.9 % Cu	0.0320
Acier H.R à 0.4 % Ni – 0.6 % Cu	0.0285
Acier H.R à 0.6 % Ni – 0.4 % Cu – 0.6 % Cr	0.0325
Acier H.R à 0.8 % Ni – 0.6 % Cu – 0.2 % Mo	0.0310

Tableau 2-Vitesse moyenne de corrosion atmosphérique d'aciers peu alliés à Cristobal(Panama) après 8 ans[36].

5- Autres types de corrosion :

Il existe sept autres principaux types de corrosion, qui sont les suivants [3.4]. Les figures sont représentées dans l'annexe 1:

a) Corrosion intergranulaire :

Elle se caractérise par une dissolution préférentielle d'éléments dissous au niveau des joints de grains du métal. Elle est invisible à l'œil nu .

b)Corrosion par piqûres :

C'est une corrosion localisée, caractérisée par une très grande vitesse d'attaque des sites préférentiels de la surface. Il y a alors une formation de piqûres. Cette corrosion est très dangereuse, parce qu'elle peut aboutir à la perforation du métal .

c)Corrosion caverneuse :

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure. Ce qui donne une pile électrochimique .

d)Corrosion uniforme :

Elle se développe sur toute la surface du métal à une vitesse presque identique en tous ses points .

e)Corrosion galvanique (bimétallique):

Elle est due à la présence de deux métaux en contact, et qui provoque la formation d'une pile électrochimique. La dégradation se manifeste sur le métal qui possède le potentiel le plus bas .

f)Corrosion sélective :

C'est une oxydation d'un composant de l'alliage .

g)Corrosion sous contraintes (transgranulaire) :

Elle se manifeste par la propagation de fines fissures dans une direction perpendiculaire à celles des contraintes principales de tension. Elle est invisible à l'œil nu. et elle peut se développer d'une manière très rapide.

Il existe d'autres types de corrosion comme la corrosion biochimique, la corrosion localisée, etc..., mais ils sont moins répandus.

6- La différence entre potentiels de dissolution et potentiels d'équilibre :

Il y a lieu de distinguer entre deux types essentiellement différents de système métal-liquide.

1) Le métal est immergé dans une solution d'un de ses sels (par exemple, une électrode de cuivre dans une solution de CuSO_4 de concentration normale en ions cuivre.

Les ions Cu^{2+} de la solution ont tendance à se décharger à la surface de l'électrode métallique immergée suivant la réaction :



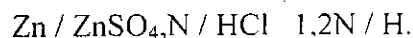
Simultanément, l'électrode métallique a tendance à se dissoudre en émettant des ions dans la solution, il s'établit rapidement un équilibre entre l'émission d'ions Cu^{2+} du métal vers la solution et la décharge d'ions de la solution sur l'électrode. Cet équilibre conduit à la formation d'une différence de potentiel entre l'électrode et la solution de CuSO_4 .

Celle-ci peut être appréciée en couplant cette électrode à une électrode de référence comme l'électrode normale à hydrogène et en mesurant la force électromotrice en circuit ouvert de la pile constituée par la chaîne :



On mesure ainsi une force électromotrice E_{Cu} de +0.35 volt, c'est-à-dire que dans cette pile, l'électrode de cuivre est la cathode.

De même, si l'on mesure la force électromotrice de la pile constituée par la chaîne :



On mesure une force électromotrice E_{Zn} de 0.76 volt.

Si nous associons les deux demi-éléments $\text{Cu} / \text{Cu SO}_4$ et $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4$ pour former une pile, celle-ci aura une force électromotrice égale à : $E = E_{\text{cu}} - E_{\text{zn}} = 0,35 + 0,76 = 1,11$ Volt. C'est la force électromotrice de la pile classique de DANIELL.

Dans cette pile, les deux électrodes jouissent de la propriété d'être réversibles. c'est-à-dire que l'interface métal-électrolyte reste identique quelque soit le sens de passage du courant.

L'interface métal-électrolyte des deux électrodes reste absolument identique au point de vue chimique. On dit que les deux électrodes Cu et Zn de la pile DANIELL sont réversibles ou impolarisables. Cette réversibilité peut s'exprimer d'une manière plus quantitative par la variation du potentiel de chacune des électrodes sous l'effet du sens du courant, soit débité par la pile elle-même soit imposé par une source de courant extérieure. Le potentiel de chacune des électrodes s'écarte de la valeur correspondant au potentiel d'équilibre, dans le sens anodique ou dans le sens cathodique dès la moindre variation du potentiel imposée à la cellule électrolytique. On dit encore que les deux électrodes Cu et Zn immergées respectivement dans CuSO_4 et ZnSO_4 sont des électrodes impolarisables.

2) Le métal est immergé dans une solution quelconque – l'expérience montre que la pile constituée par la chaîne:

Métal M/ solution quelconque /électrode de référence (H ou Hg).

n'adopte pas une force électromotrice en circuit ouvert immédiatement déterminée.

La force électromotrice E de cette pile constitue ce que l'on appelle le potentiel de dissolution du métal M qu'on ne doit pas confondre avec le potentiel d'électrode ou d'équilibre défini précédemment à propos de la pile DANIELL.

En effet, la force électromotrice ou plus simplement le potentiel de dissolution va se modifier en fonction du temps d'immersion pour deux raisons principales :

a) La solution initiale ne contenant pas d'ions du métal, celui-ci va se dissoudre sous forme d'ions dans la solution de telle façon qu'un équilibre analogue à celui observé dans les potentiels d'équilibre précédents tend à s'établir avec le temps.

b) La solution suivant sa nature chimique peut modifier radicalement l'interface métal – solution par formation par exemple soit d'un produit de réaction insoluble soit d'un produit gazeux comme l'hydrogène dans le cas de l'attaque d'un métal par un acide.

Chapitre.2:la corrosion des aciers au carbone

- 1-le potentiel d'équilibre
- 2-condition nécessaire pour qu'un metal se corrode
- 3-méthodes d'étude du comportement électrochimique
- 4-la polarisation d'électrode
- 5-méthodes de polarisation d'une électrode
- 6-effets de certains facteurs sur la corrosion
- 7-equation des droites de TAFEL

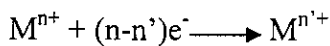
Les aciers au carbone sont des aciers constitués essentiellement du fer et du carbone, et plusieurs autres impuretés (H₂, O₂, P, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, etc...). La présence de ces impuretés s'explique soit par la difficulté de les éliminer pendant l'élaboration comme le soufre et le phosphore, soit par leur passage durant l'opération de désoxydation comme le Mn, Si, ou par l'addition pour améliorer les propriétés des aciers comme le Cr, Mo, Ni.

On les trouve dans l'industrie pétrolière et chimique. Ils sont destinés pour le transport et le stockage des produits corrosifs.

Le problème majeur qui se pose est leur faible résistance à la corrosion. On s'intéresse essentiellement à la corrosion électrochimique qui est due à la présence des ions agressifs qui accompagnent le pétrole brut comme : NaCl, H₂SO₄, etc....

1-Le potentiel d'équilibre :

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel d'une électrode simple est calculé par l'équation de NERNST :



$$E_{M^{n+}/M^{n'}} = E_{M^{n+}/M^{n'}}^0 + \frac{RT}{(n-n')F} \ln \left[\frac{M^{n+}}{M^{n'}} \right] \quad (5) \quad \text{: Relation de NERNST}$$

2-Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un métal puisse se corroder est l'existence d'un système accepteur d'électrons capable d'échanger ces électrons avec le métal (système donneur).

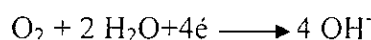
$$E_{\text{donneur}} < E_{\text{accepteur}}$$

En absence d'un ion métallique pour la réduction, il peut exister dans le milieu d'autres systèmes accepteurs :

Réduction des protons



Réduction de O₂ dissous



3-Méthodes d'étude du comportement électrochimique :

3.1- Méthode thermodynamique (diagramme de POURBAIX) :

D'après NERNST, POURBAIX a établi des diagrammes($E=f(\text{PH})$).

La figure 13 représente le diagramme de POURBAIX simplifié du fer.

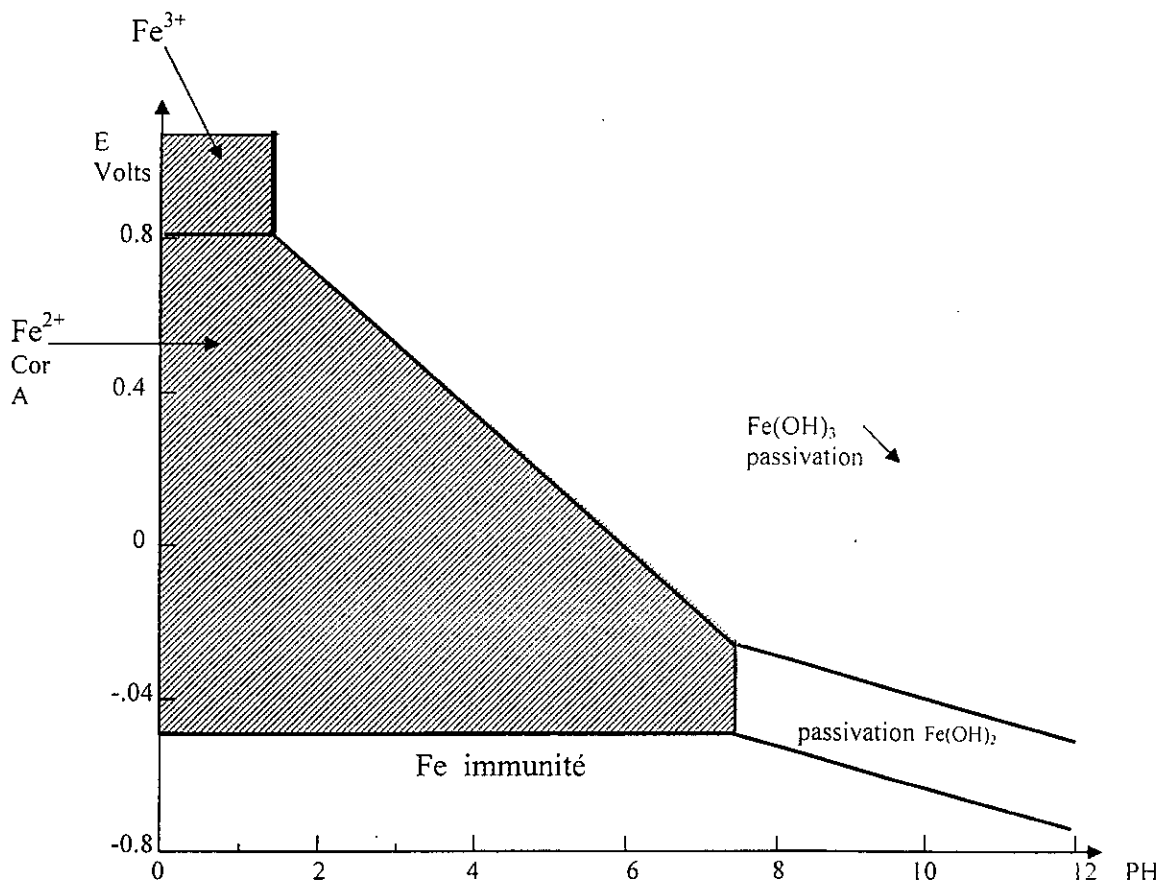


Fig.13-Diagramme partiel relatif au fer, $[\text{Fe}^{3+}]=[\text{Fe}^{2+}]=10^{-2}$ PH<12 [5].

Les diagrammes d'équilibre $E=f(\text{PH})$ indiquent essentiellement les conditions dans lesquelles les réactions qui ont été considérées pour l'établissement de ces diagrammes sont théoriquement possibles ou impossibles, du point de vue de la thermodynamique.

3.2- Méthodes électrochimiques (courbes $i=f(E)$) :

Ces courbes donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence. Ces courbes peuvent être obtenues de plusieurs façons différentes, selon que l'on impose une variation linéaire au potentiel ou à l'intensité. on parlera alors de montage potentiocinétique ou intensiocinétique .

Si la variation au potentiel ou à l'intensité se fait point par point. On parlera de montage potentiodynamique ou intensiodynamique.

On peut distinguer essentiellement deux types de courbes de polarisation :

a)Le métal passivable :

On distingue les domaines suivants(figure14) :

- Domaine actif;
- Domaine passif;
- Domaine transpassif.

D'après la figure 15, on remarque que le courant anodique augmente avec le potentiel jusqu'à une valeur E_F dite potentiel de FLADE. Après cela, le courant chute et prend la valeur I_p , du courant de passivation. Le courant reste constant dans un domaine de potentiel plus au moins large qui correspond au domaine de passivation, puis il croit (domaine transpassif).

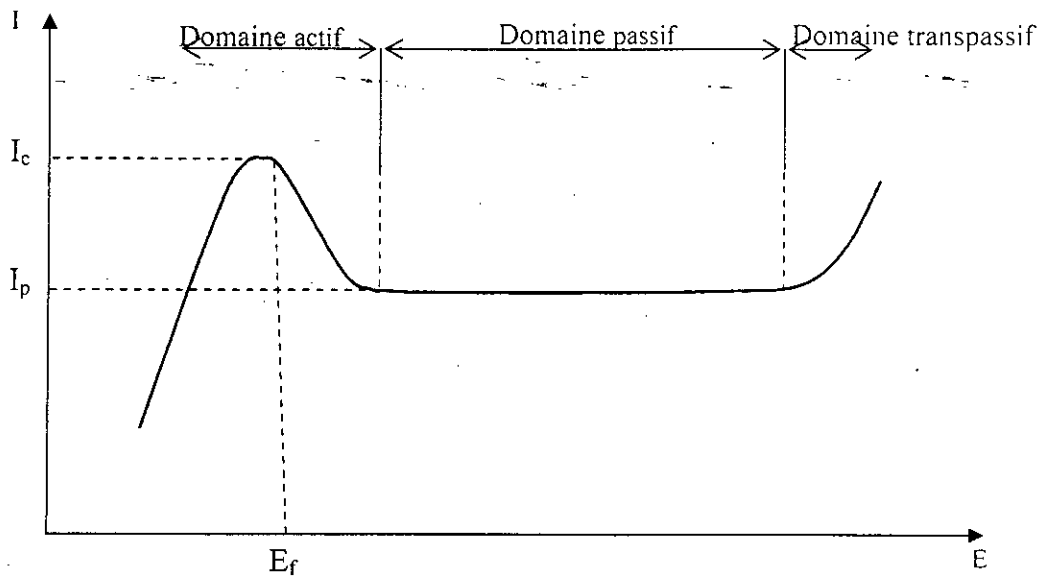


Fig.14-Courbe $I=f(E)$ d'un métal passivable [6].

b)Le métal non passivable :

Il existe deux domaines (figure15) :

- Domaine cathodique
- Domaine d'activation

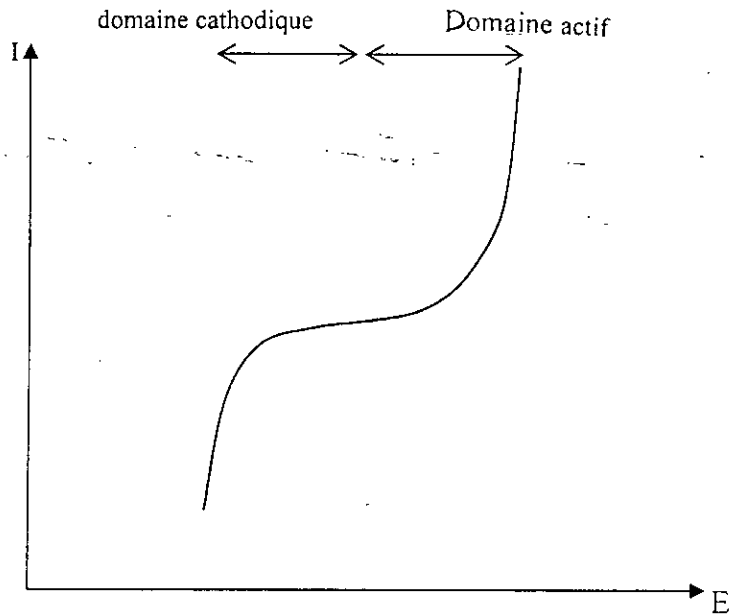


Fig.15-Courbe $I=f(E)$ d'un métal non passivable [7].

La forme des courbes est très sensible à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'agitation de la solution, les traces d'impuretés dans le réactif, la vitesse de balayage des potentiels [7].

4-La polarisation d'électrode :

Pour étudier la polarisation d'électrode, il faut réaliser une chaîne électrochimique qui permet de polariser, et de mesurer à tout moment l'intensité du courant qui traverse le circuit et le potentiel appliqué à l'électrode.

5-Méthodes de polarisation d'une électrode :

Il existe deux méthodes de polarisation d'une électrode :

- a)polarisation à potentiel contrôlé
- b)polarisation à intensité contrôlée

6-Effets de certains facteurs sur la corrosion :

6.1- Effet de la structure :

La plupart des alliages sont constitués de plusieurs phases, et ils renferment des inclusions non métalliques. Ces divers constituants n'ont pas le même potentiel électrochimique et de ce fait l'alliage est constitué d'un très grand nombre d'anodes et de cathodes. La ferrite par exemple est anodique par rapport à la cémentite. Dans la perlite, la ferrite est donc attaquée de préférence à la cémentite.

6.2- Effet de traitements thermiques :

HEYN et BAUER ont étudié l'influence des traitements thermiques pour un acier au carbone dans l'acide sulfurique (figure16).

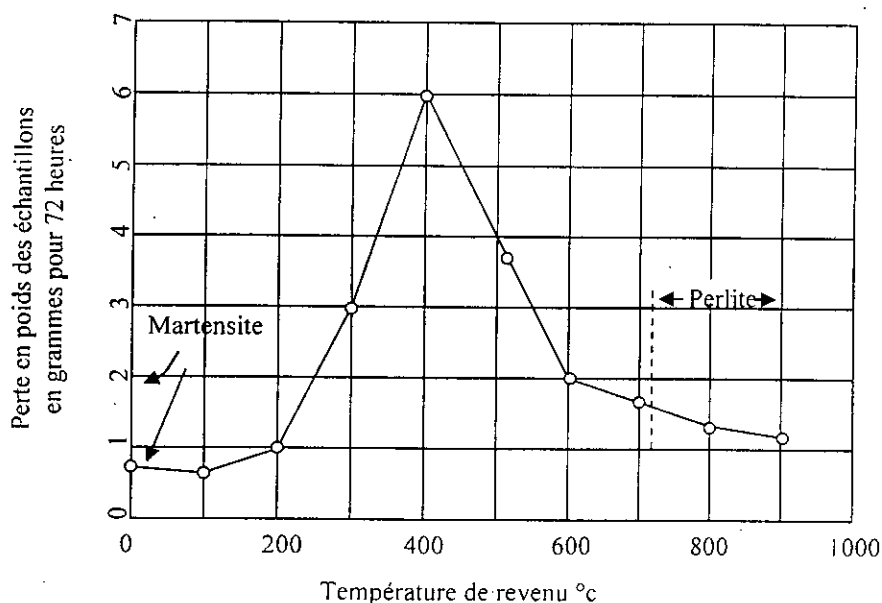


Fig.16-Influence des traitements thermiques sur la corrosion d'un acier à 0.95%C dans H₂SO₄ à 1% [8].

L'ion Cl^- est l'un des paramètres principaux du milieu agressif, dans la figure 17. UHLIG a montré l'effet des chlorures sur la corrosion dans un milieu aéré.

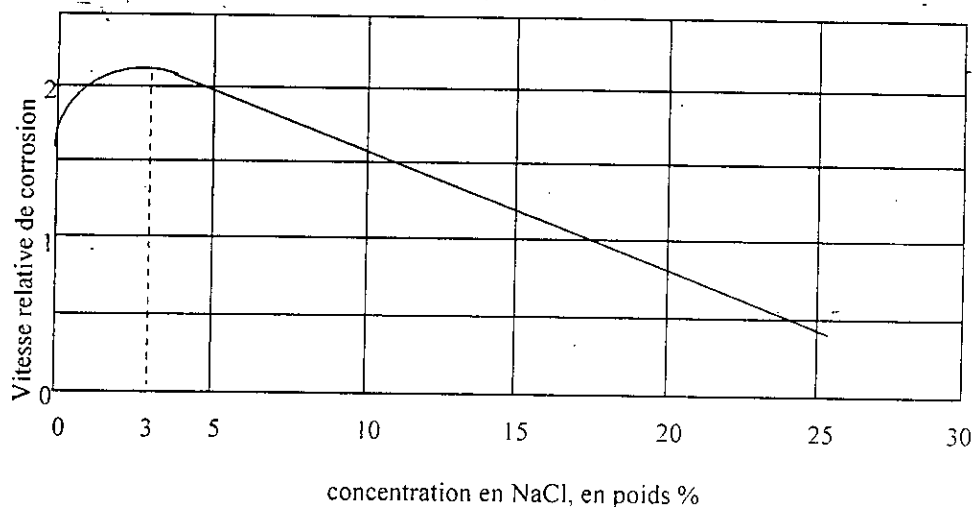


Fig.17-Effet de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans une solution aérée [8].

L'influence des traitements thermiques sur la corrosion est rarement observée à cause du contrôle de la vitesse par diffusion d'oxygène dans les milieux courants, mais en présence d'eau salée, acide provenant des puits de pétrole, une corrosion importante localisée est quelque fois observée près des soudures [8].

6.3- Effet de la composition chimique :

La composition chimique de l'acier au carbone ou l'acier faiblement allié n'a aucun effet sur la vitesse de corrosion dans les eaux naturelles et les sols[9]. Une faible augmentation de la vitesse de corrosion a été observée dans l'eau de mer lorsque la concentration en carbone passait de 0,1 à 0,8 %.

6.4- Effet de PH :

WHITMAN et ALTIERI ont illustré l'effet du PH de l'eau aérée sur la corrosion du fer (figure18).

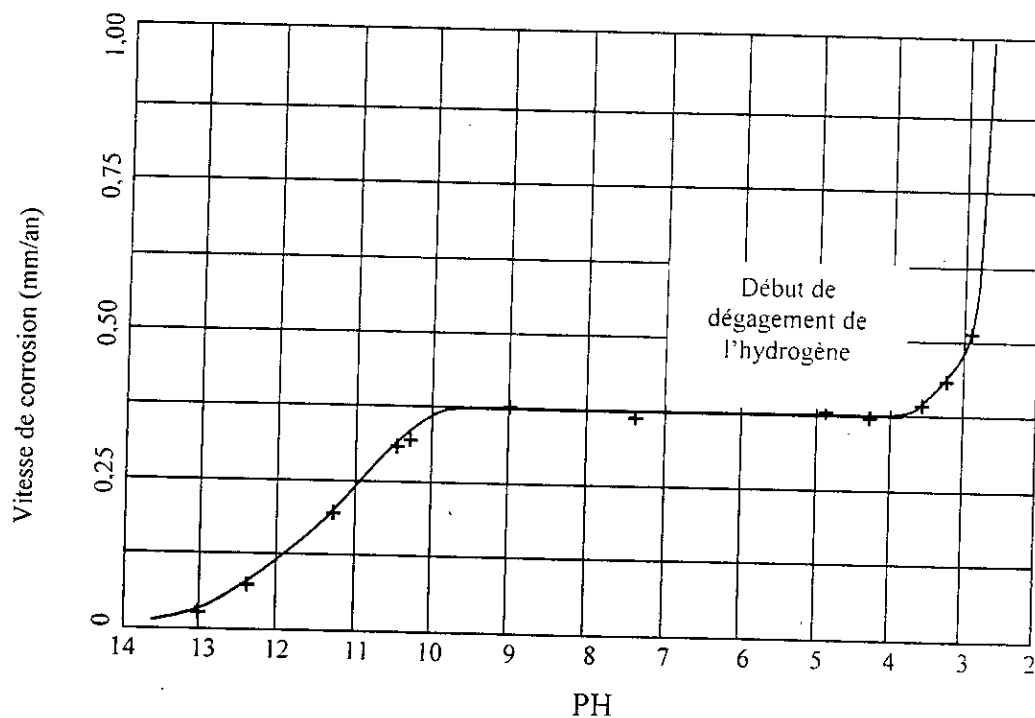


Fig.18-Effet du PH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée[8].

Dans les domaines de PH compris entre 4 et 10, la vitesse de corrosion est indépendante du PH, cela est due à la saturation de la solution en contact avec le fer par l'oxyde ferreux hydraté, si le PH < 4 (acide) la vitesse de corrosion augmente, cela est due au dégagement d'hydrogène et à la dépolarisation par l'oxygène.

Si le PH > 10 (base) la vitesse de corrosion diminue, cela est due à la passivation de fer.

7- Equation des droites de TAFEL :

7.1- Droite anodique de TAFEL :

Pour des surtensions anodiques positives, le courant cathodique i_c est si faible le courant global $i=i_a$.

$$\text{alors : } i=i_0 \cdot \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) \quad (6)$$

En prenant le logarithme naturel

$$\ln(i)=\ln(i_0)+ \left(\frac{\alpha n F}{RT} \right) \cdot \eta \quad (7)$$

7.2- Droite cathodique de TAFEL :

Pour des surtensions cathodiques négatives, le courant anodique i_a est si faible le courant global $i=i_c$.

$$\text{alors : } i= -i_0 \cdot \exp \left(\frac{-\beta n F \eta}{RT} \right) \quad (8)$$

En prenant le logarithme naturel

$$\ln|i| =\ln(i_0)- \left(\frac{\beta n F}{RT} \right) \cdot \eta \quad (9)$$

On prend :

$$b_a = \frac{\alpha n F \eta}{RT}$$

$$b_c = \frac{-\beta n F \eta}{RT}$$

D'après les équations précédentes, on constate que les droites anodique et cathodique de TAFEL se coupent en un point d'abscisse $\eta=0$ et d'ordonnée $\ln(i)=\ln(i_0)$.

Les droites de TAFEL permettent donc de déterminer le courant d'échange i_0 et les produits αn et βn en extrapolant les deux droites anodique et cathodique jusqu'au potentiel de corrosion [7].

La figure 19 montre comment la construction peut être effectuée graphiquement.

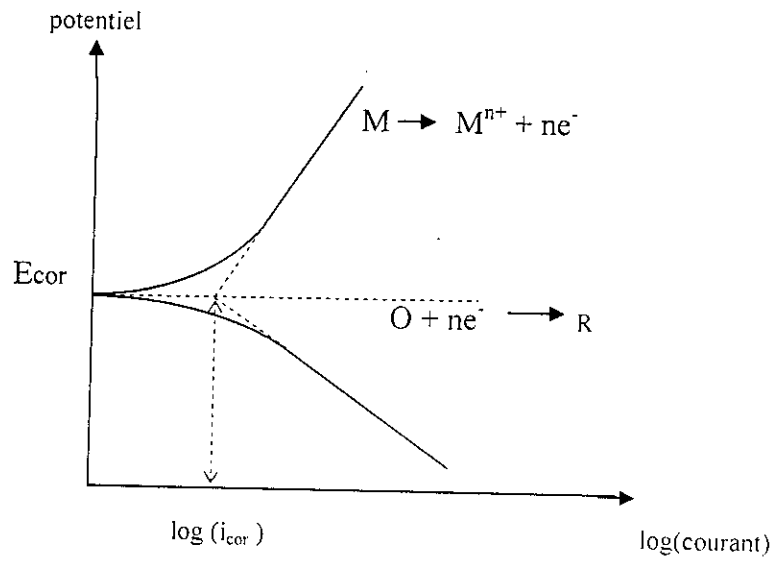


Fig.19-Courbe $E=f(\log(i))$ montrant l'extrapolation des régions de TAFEL.

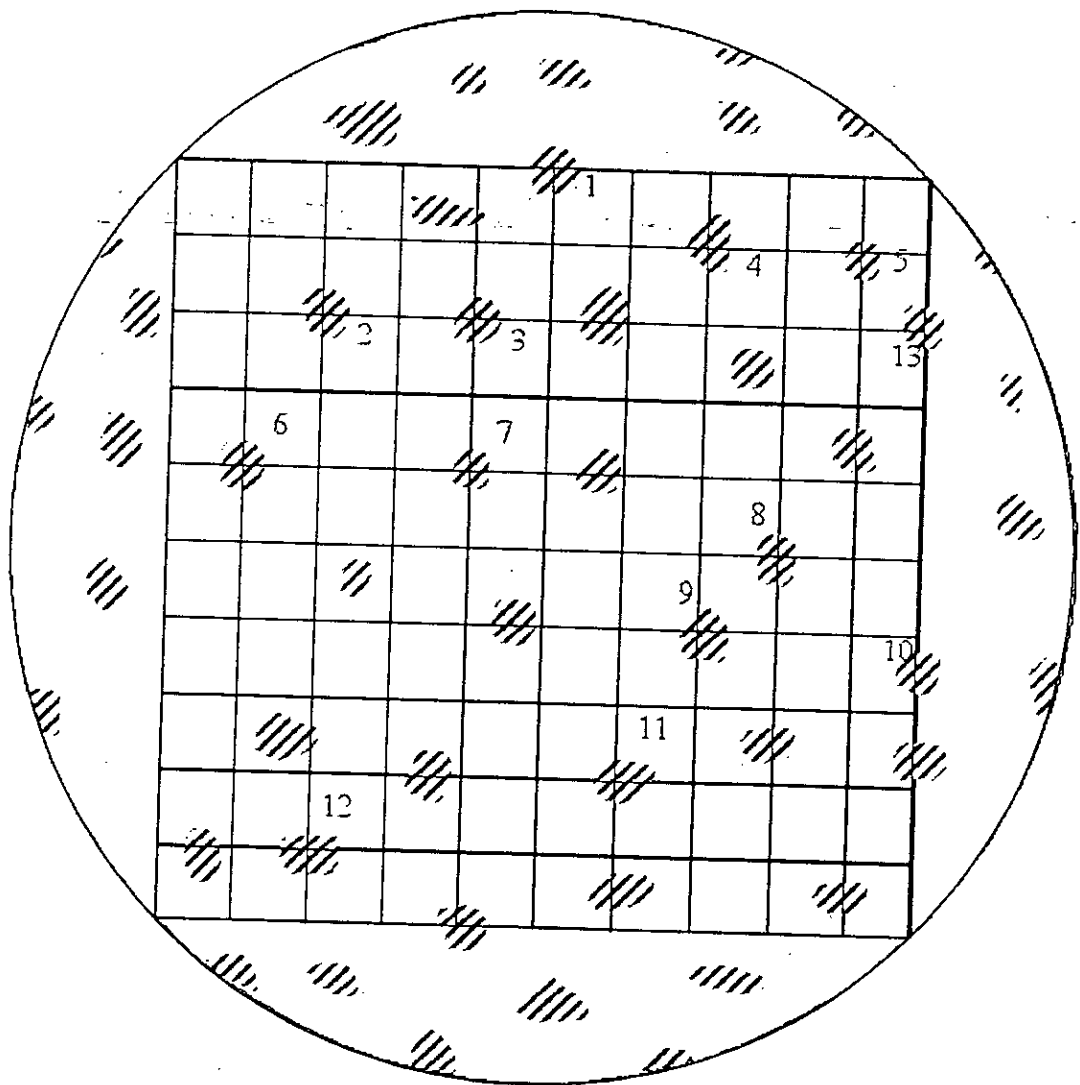
Chapitre.3:caracterisation des microstructures

- 1-l'analyse ponctuelle
- 2-l'analyse linéaire
- 3-l'analyse surfacique
- 4-l'analyse volumique
- 5-erreurs d'analyse
 - 5.1-erreurs systématiques
 - 5.2-erreurs statistiques
- 6-cas d'une structure à plusieurs phases
- 7-cas d'une structure à grains allongés

Les propriétés mécaniques des alliages sont très sensibles aux formes micro structurales comme la taille des grains, leur morphologie, leur distribution spatiale, etc..... Tandis que la métallographie quantitative étudie les caractéristiques structurales à partir des sections des reliques ou d'un film mince du métal qui peut être observé dans un microscope électrique ou optique, ou bien c'est une probabilité géométrique obtenue à partir de l'observation d'une section de lamelle d'un matériau, qu'on veut déduire ses caractéristiques.

1- L'analyse ponctuelle :

Elle consiste à mesurer la fraction d'une phase. Cette fraction est estimée comme étant le rapport entre les points tombants sur la phase qu'on veut calculer le pourcentage sur le nombre total des points comptés, aussi, elle est la méthode la plus précise et son utilisation est donnée en figure 20.



Fraction ponctuelle=0,45 .

Fig.20-Principe du comptage ponctuel d'un système bidimensionnel.

Plus le nombre de points comptés est grand, plus l'erreur de mesure est faible. Aussi, le grain d'une phase donnée ne doit être compté plus d'une fois. Un point situé sur la frontière de deux phases différentes doit être compté comme étant égal à $\frac{1}{2}$ au lieu de 1 pour minimiser l'erreur.

2- L'analyse linéaire :

Cette méthode stipule que les interceptions de la phase à mesurer avec une ligne de longueur donnée soient comptées puis exprimées comme une fraction de la longueur totale de cette ligne, comme la présente la figure 21.

longueur totale

des interceptions : L

la fraction linéaire = $\frac{L_1+L_2+L_3+L_4+L_5}{L}$

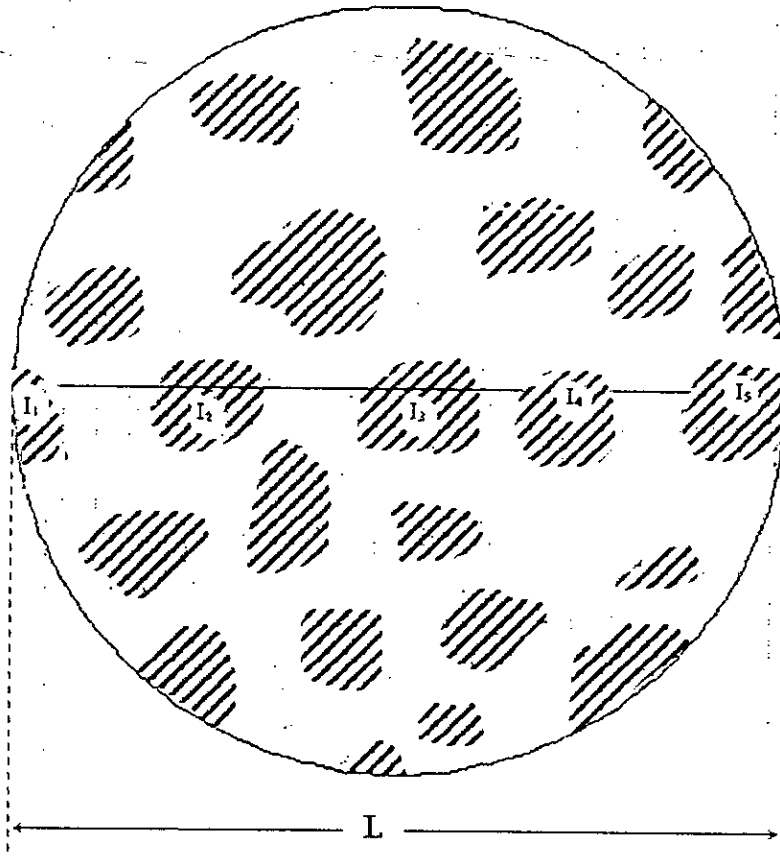


Fig.21- Principe de l'analyse linéaire.

3- L'analyse surfacique :

C'est la plus ancienne méthode, mais, il est difficile à l'utiliser, parce qu'elle nécessite le calcul des surfaces des différentes phases sur une photo micrographique.

4- L'analyse volumique :

Les microstructures relativement grossières qui peuvent être mesurées par microscope optique seront les plus réalisables pour l'analyse volumique.

L'observation est faite sur un plan quelconque passant à travers le volume et en parallèle avec lui, On considère, que la phase à mesurer se trouve dans un plan situé à une distance Z dans un plan (x, y) et dans un cube de longueur de cote L . Soit $A(Z)$, la surface de l'intersection d'un plan avec toutes les particules d'une phase (α) .

La fraction surfacique occupée par la phase (α) dans le plan sécant est :

$$A_A(Z) = \frac{A(Z)}{l^2} \quad (10)$$

Soit $P(Z).dZ$, la probabilité de trouver un plan dans une position comprise entre Z et $Z+dZ$. la valeur moyenne de la fraction A_A est :

$$\bar{A}_A = \int_0^l A_A(Z)P(Z)dZ \quad (11)$$

Si les plans expérimentaux sont uniformément distribués à travers les positions, la probabilité de trouver un plan expérimental est la même dans n'importe quel intervalle $Z, Z+dZ$, cette probabilité s'écrira alors :

$$P(Z).dZ = \frac{dZ}{l} \quad (12)$$

$$\bar{A}_A = \int_0^l A_A(Z)P(Z)dZ = \int_0^l \frac{A(Z)dZ}{l^3} = \frac{V}{l^3} = V_V \quad (13)$$

V : volume de phase α .

Des considérations similaires conduisent à :

$$\bar{L}_L = V_V \quad (14)$$

$$\bar{P}_P = V_V \quad (15)$$

Alors, l'équation générale :

$$\bar{A}_A = \bar{L}_L = \bar{P}_P = V_V \quad (16)$$

On peut conclure que la mesure d'une fraction volumique d'une phase donnée peut être faite par mesure ponctuelle, linéaire ou surfacique. Cependant, la technique de mesure ponctuelle est la plus précise parce qu'elle s'effectue directement sur l'échantillon.

Contrairement à la technique de mesure surfacique qui ne tient compte que la plage prise sur l'échantillon.

5- Erreurs d'analyse :

5.1- Erreurs systématiques :

Il est nécessaire que les surfaces à mesurer doivent être représentatives de l'échantillon, s'il y a un changement dans la composition chimique de la surface, cette surface doit être négligée.

En pratique, il serait plus intéressant d'utiliser la mesure par fraction volumique pour évaluer le degré de la ségrégation.

Aussi, dans l'analyse linéaire des erreurs peuvent être dues aux équipements.

5.2- Erreurs statiques :

Les erreurs statistiques dépendent principalement du nombre de mesure réalisé. La variabilité de n'importe quelle variable (x) s'exprime par : σ_x , sa variance s'exprime par : σ_x^2 .

Tandis que ; la variabilité relative est : $\frac{\sigma_x}{\bar{X}}$ et la variance relative est : $(\frac{\sigma_x}{\bar{X}})^2$.

Tel que : \bar{X} : la valeur moyenne de X.

6- Cas d'une structure à plusieurs phases :

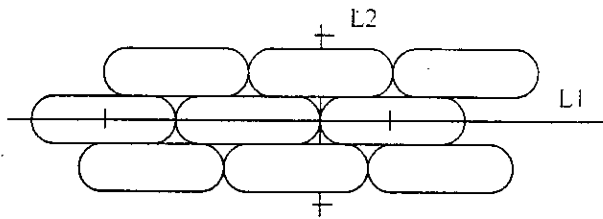
Dans le cas où une seconde phase se trouve dans la matrice, dans des structures comme un mélange de ferrite et de perlite le segment test coupe des grains de plus d'une phase. Alors, la taille moyenne de cette phase peut être déterminée en comptant le nombre de grains de cette phase se trouvant dans un segment test donné, si la fraction volumique de cette phase est connue.

La fraction linéaire du segment test occupée par une phase α est :

$$\bar{L}_\alpha = \frac{L(V_V)_\alpha}{(N)_\alpha} = \frac{(V_V)_\alpha}{(N_L)_\alpha} \quad (17)$$

7 - Cas d'une structure à grains allongés :

Dans le cas où la structure d'un matériau est fortement allongée, il serait mieux de mesurer l'interception linéaire moyenne le long de la direction de l'élongation, ensuite dans une direction qui lui est perpendiculaire.



Dans certains cas, il est nécessaire de mesurer trois valeurs de L: si L_1 , L_2 , L_3 sont les interceptions linéaires, longitudinale, transversale et d'épaisseur qui à un volume équivalent au volume des grains non déformés, La taille effective du grain peut être écrite comme suit:

$$\bar{L}_{\text{eff}} = (\bar{L}_1 \bar{L}_2 \bar{L}_3)^{1/3} \quad (18)$$

Dans le cas d'une déformation planétaire tel que les bandes minces, la taille effective du grain qui à la même surface dans la direction longitudinale que les grains non déformés

peut être écrite comme suit:

$$\bar{L}_{\text{eff}} = (\bar{L}_1 \bar{L}_3)^{1/2} \quad (19)$$

Chapitre .4:méthode expérimentale

- 1-la spécification A.P.I
- 2-aciers étudiés
- 3-electrolytes étudiés
- 4-prelevement des échantillons
- 5-préparation des électrodes
- 6-appareillage utilisé
- 7-tests préliminaires
- 8-traitements thermiques des aciers
- 9-la microstructure des aciers
- 10-essais de dureté
- 11-analyse électrochimique des aciers

1- La spécification API:

Cette spécification nous donne une norme pour les tubes correspondants aux besoins de transport de gaz, eau et pétrole. Les grades de cette spécification sont désignés par une lettre A, ..., X, suivie des deux premiers chiffres de la limite minimale d'élasticité spécifiée en (psi) [1].

2- Aciers étudiés:

Les substrats choisis dans notre étude sont des aciers au carbone faiblement alliés de type API.5L.X52, API.5AX grade P110, API.N80, API.5A grade J55.

Ces aciers sont très recommandés pour être utilisés dans l'industrie pétrolière, ces quatre tubes sont normalisés selon la norme API. Leurs compositions chimiques obtenues par spectroscopie sont regroupées dans le tableau1.

Acier	C(%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)	M ₀ (%)	N _i (%)	Pb (%)	Cr (%)	Cu
API.5L.X52	0,22	0,22	0,60	0,03	0,01	0,15	0,07	0,01	0,21	0,
API.5AX grade P110	0,35	0,22	1,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,44	0,
API.N80	0,26	0,32	1,22	0,03	0,02	0,05	0,12	0,02	0,95	0,
API.5A grade J55	0,40	0,29	1,12	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,035	0,

Tableau 1- Composition chimique des aciers utilisés.

3- Electrolytes étudiés :

Les électrolytes que nous avons utilisé sont :

a)Solution tampon de PH= 8,4 de Borate de Sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 0,0375 M et de l'acide borique (H_3BO_3) 0,1 M [2].

b)Solution aqueuse de Na Cl, les concentrations sont :0,3 g/l et 30 g/l.

Correspondantes aux compositions des eaux salées dans plusieurs puits de pétrole.

c)L'acide sulfurique à différentes concentrations : 0.01 N, 1N.

L'étude a été faite dans des électrolytes désaérés par barbotage d'azote pendant une heure et dans des électrolytes aérés.

Avant chaque étude potentiocinetique on soumet les électrodes :

- à un polissage de finition suivi d'un dégraissage à l'acetone
- à un rinçage par l'eau distillée.

4- Prélèvement des échantillons :

Les échantillons sont des produits tubulaires ayant les dimensions suivantes :

API.5L.X52	$D_1 = 20 \text{ mm}$
API.5AX grade P110	$D_2 = 20 \text{ mm}$
API.N80	$D_3 = 22 \text{ mm}$
API.5A grade J55	$D_4 = 20 \text{ mm}$

A partir de ces barres à leur état de livraison (brut), on a prélevé plusieurs échantillons de forme cubique dont la dimension de chaque coté est de 1 cm. cela à l'aide d'une tronçonneuse électrique sous lubrification pour éviter tout échauffement possible. Ensuite, on a partagé les échantillons en trois parties. La première reste à l'état brut, la deuxième et la troisième ont subi les traitements de recuit et de trempe. Après les opérations d'usinage, un prépolissage mécanique. Les papiers abrasifs utilisés ont une finesse croissante : 120, 220, 320, 400, 600, 1200, suivi d'un polissage de finition sur un feutre de type standard imbibé d'une suspension d'un lubrifiant avec la pâte diamantée de granulométrie 3 microns / 5 grains. Ensuite les échantillons sont rincés à l'eau et nettoyés dans un bain à ultrasons. Après un deuxième rinçage les échantillons qui sont séchés et placés dans une boîte enrobée avec du coton.

5- Préparation des électrodes :

On découpe les échantillons sous forme de parallélépipède de même dimension 1 cm^3 . On effectue une rainure à l'extrémité de l'échantillon pour le positionnement d'un fil électrique en cuivre pour faciliter le soudage de ce dernier avec l'échantillon, après, l'échantillon et l'extrémité du fil sont enrobés à l'aide d'un enrobage à froid. Enfin, l'échantillon enrobé est collé à l'aide d'une colle rapide sur une lamelle en verre pour permettre sa fixation dans la cellule.

6- Appareillage utilisé :

L'étude électrochimique est réalisée à l'aide d'une chaîne qui nous permet de lire la variation de E et de I lors de l'expérience.

la chaîne électrochimique comprend (figure1) :

- Un potentiostat, galvanostat de type EGG, Princeton; Model 362 qui impose à l'électrode de travail un potentiel E qui varie linéairement en fonction du temps.
- Une plaque chauffante magnétique.
- Un millivoltmètre de type PHN81 utilisé pour effectuer des mesures instantanées de potentiel ; son impédance d'entrée est supérieure à 50 KW/V avec affichage digital.
- Un milliampèremètre, de faible résistance interne pour mesurer les faibles courants circulant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. avec affichage à aiguille.
- Une cellule de mesure est constituée d'un becher de 300 ml couvert par un bouchon en plexiglas qui comprend trois orifices servant à la fixation des électrodes suivantes :
 - o Une électrode de travail
 - o Une électrode de référence au calomel saturé (E.C.G).
 - o Une contre électrode en platine (auxiliaire).

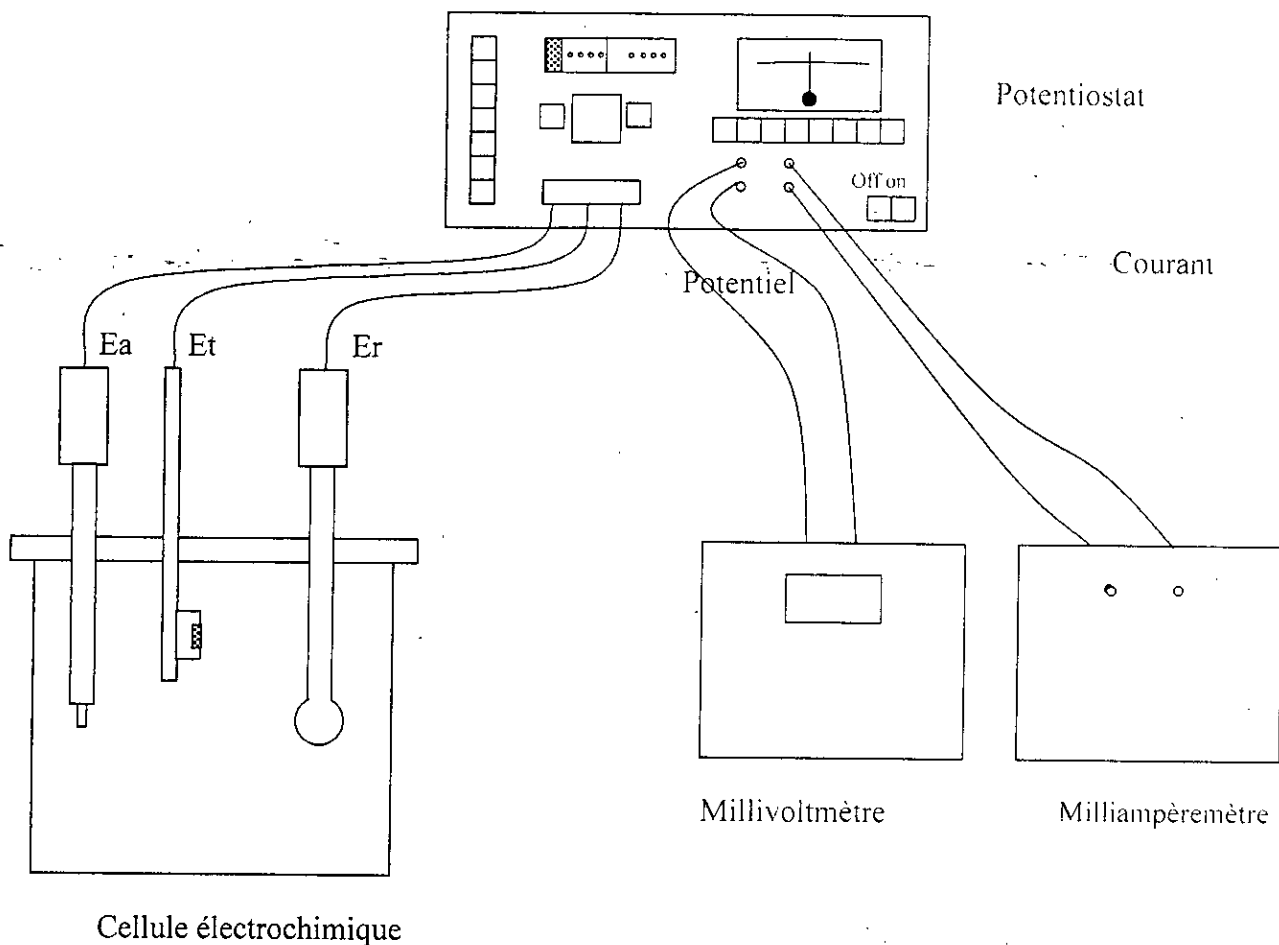


Fig.1- Représentation de la chaîne électrochimique.

7- Tests préliminaires :

a) Pour assurer la fiabilité du potentiostat, on réalise un test qui consiste à mesurer la valeur d'une résistance morte par deux méthodes :

- La première en utilisant un ohmmètre.
- La deuxième en utilisant un potentiostat et un milliampèremètre.

Les valeurs obtenues étaient très proches

b) On effectue aussi des tests à partir desquels un temps de stabilisation du potentiel de corrosion de 15 secondes est retenu pour notre étude.

c) Une vitesse de balayage de 0,5 mV/s a été retenue pour notre étude.

d) Un potentiel initial = -1000 mv.

e) Un potentiel final = 1400mv.

8- Traitement thermique des aciers :

On partage les échantillons en trois parties. la première reste à l'état brut. la deuxième et la troisième ont subi les traitements :

- a) Recuit qui consiste à un chauffage à 1000°C durant 30 minutes suivi d'un refroidissement à l'air.
- b) Trempe qui consiste à un chauffage à 900 ° C durant 30 minutes suivie d'un refroidissement à l'eau.

9- Microstructure des aciers :

Les échantillons prévus ont subi un polissage mécanique avec des papiers abrasifs de plus en plus fins allant de 120 jusqu'à 1200.

La finition a été faite sur feutre à l'aide de la patte diamantée.

L'attaque chimique a été effectuée dans un bain de nital de 4 ml de l'acide nitrique (HNO_3) et 96 ml de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) pendant un temps de 20 secondes.

L'observation des structures des échantillons a été faite à l'aide d'un microscope optique de type AXIOPLAN « Karl Zeiss IENA (D 7082) », muni d'un dispositif de photographie.

10- Essais de dureté :

On applique un essai de dureté de type ROCKWEL. qui consiste à imprimer les échantillons avec deux pénétrateurs, l'un est un cône en diamant d'angle au sommet 120° sous une charge F, et l'autre sous forme d'une bille de diamètre 1.5875 mm sous une charge F'. Le deuxième pénétrateur est utilisé pour les matériaux les moins durs. Ces essais de dureté ont été réalisés sur un duromètre de type LORT 240. Ce duromètre nous permet de faire la conversion automatique des duretés ROCKWEL en dureté VICKERS.

Les paramètres adoptés sur l'appareil lors des mesures sont :

- a) La charge appliquée : $F = 150$ Kgf pour l'essai avec le cône en diamant.
- b) La charge appliquée : $F' = 100$ Kgf pour l'essai avec une bille en carbure de silicium.

11- Analyse électrochimique des aciers :

Une fois le montage électrochimique est réalisé, on commence le balayage de tension à l'aide du potentiostat et cela pour déterminer les paramètres quantitatifs importants tel que :
Le courant de passivation, la vitesse de corrosion et le potentiel de corrosion.

Chapitre .5:interpretation des résultats

1-mesure de la dureté

2-etude métallographique

3-etude potentiocinetique

1-Mesure de la dureté :

Les résultats de la mesure de la dureté des quatre aciers sont représentés dans le tableau 2.

Acier	Etat brut	Etat recuit	Etat trempé
API.5L.X52	84 . HV	73 . HV	390 . HV
API.5AX grade P110	248 . HV	188 . HV	383 . HV
API.N80	268 . HV	250 . HV	415 . HV
API.5A grade J55	215 . HV	208 . HV	338 . HV

Tableau 2- Valeurs de la dureté

L'état brut des aciers API.5L.X52 et API.5A gradeJ55 correspondant à une structure ferrito-perlitique de dureté 84.HV et 215.HV respectivement.

L'état recuit s'accompagne d'une chute de dureté due au grossissement du grain de valeurs 73.HV pour l'acier API.5L.X52 et 208.HV pour l'acier API.5A gradeJ55.

L'état trempé quant à lui présentant une structure martensitique connaît une dureté largement élevée 390.HV de l'acier API.5L.X52 et 338. HV de l'acier API.5A gradeJ55. (effet de la trempe).

Pour les aciers API.5AX grade P110 et API.N80, l'état brut correspondant à une structure bainitique avec un compromis idéal entre la dureté et la résilience.

Pour l'état recuit, il présentait une chute de dureté. et l'état trempé connaît une augmentation très large de la dureté.

2-Etude métallographique :

a)à l'état brut :

Les figures 2,6 de l'acier API.5L.X52 à l'état brut et les figures 3.7 relatives à l'acier API.5A grade J55 à l'état brut, représentent une structure ferrito-perlitique avec un taux de ferrite dans les plages claires plus élevé que celui de la perlite dans les plages sombres, la

perlite a des formes lamellaires, mais la taille des grains n'est pas uniforme à cause de l'existence des ségrégations.

Tandis que les figures 4,8 de l'acier API .5AX grade P110 à l'état brut et les figures 5,9 relatives à l'acier API.N80 à l'état brut, représentent une structure bainitique avec la présence des plages martensitiques .

b)à l'état recuit :

Les figures 10,14 relatives à l'acier API.5L.X52 à l'état recuit, et les figures 11.15 de l'acier API.5A grade J55 représentent une structure ferrito-perlitique plus homogène. avec toujours un taux de ferrite plus élevé, la perlite est encore sous forme lamellaire, et les plages ferritiques sont marquées par des points noirs, qui sont des inclusions.

Pour l'acier API.5AX grade P110 dans les figures 12.16. et les figures 13. 17 de l'acier API.N80 représentent une structure ferrito-perlitique avec une succession des bandes ferrite et perlite, la perlite est sous forme lamellaire, les bandes sont dues à un écrouissage ou un laminage.

Ce traitement de recuit d'homogénéisation n'a pas permis une globulisation de la perlite, à cause soit du temps de maintien qui n'a pas été suffisant ou à cause de la température de maintien. D'où on a obtenu une affinité de la perlite.

C)à l'état trempé :

Les figures 18, 19, 20 et 21 des quatre aciers trempés représentent une structure martensitique avec la présence des plages claires qui représentent l'austénite résiduelle.

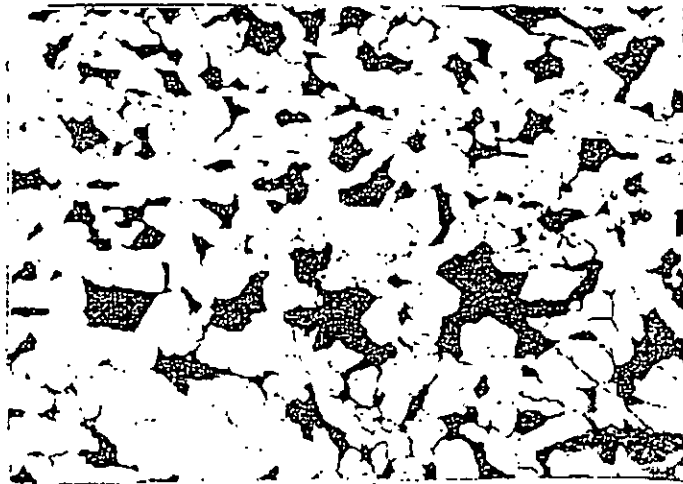


Fig.2-micrographie de l'acier API.5L.X52 brut G200



Fig.3-micrographie de l'acier API.5A grade J55 brut G200

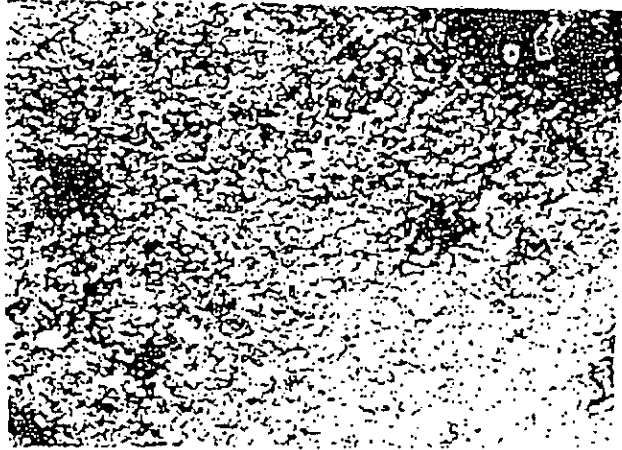


Fig.4-micrographie de l'acier API.5AX grade P110 brut G200



Fig.5-micrographie de l'acier API.N80 brut G200



Fig.6-micrographie de l'acier API .5L.X52 brut G1000

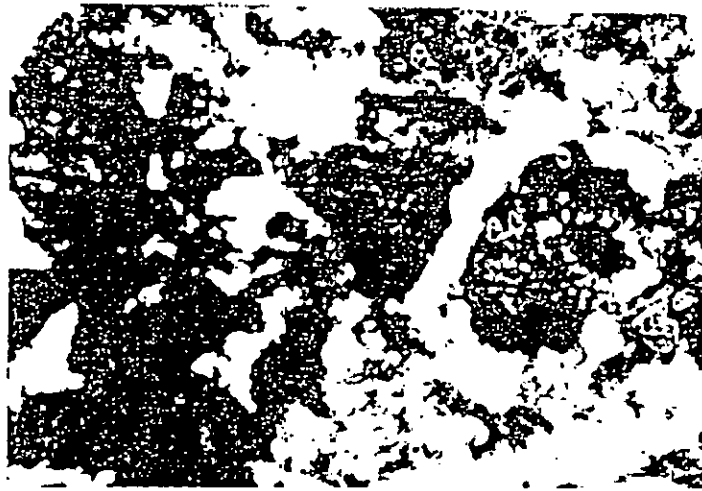


Fig.7-micrographie de l'acier API.5A grade J55 brut G1000

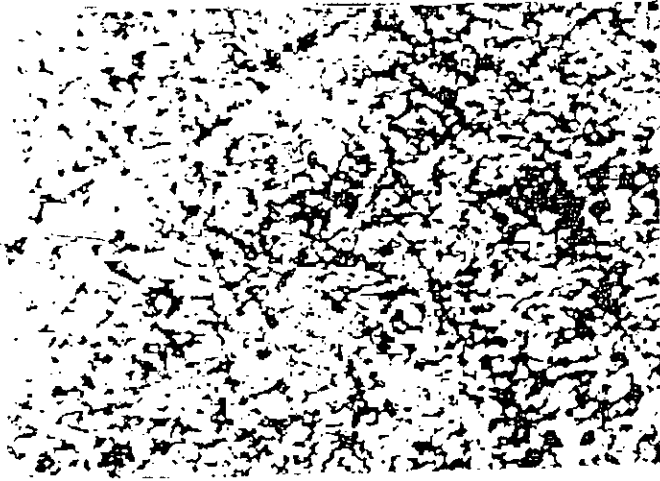


Fig.8-micrographie de l'acier API.5AX grade P110 brut G1000

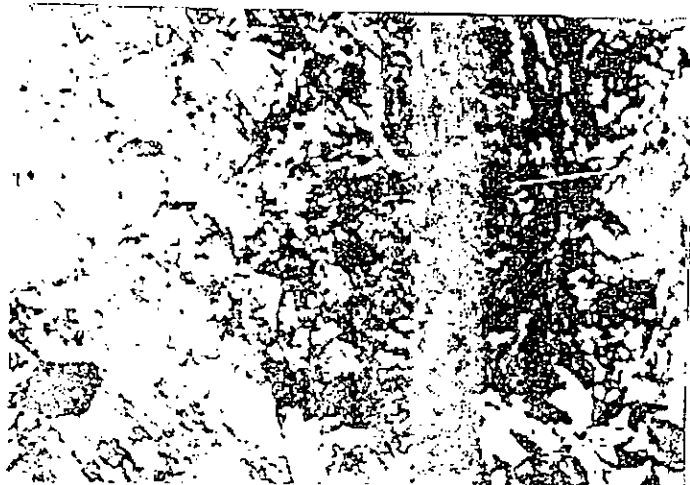


Fig.9-micrographie de l'acier API.N80 brut G1000



Fig.10-micrographie de l'acier API 5L X52 recuit G200

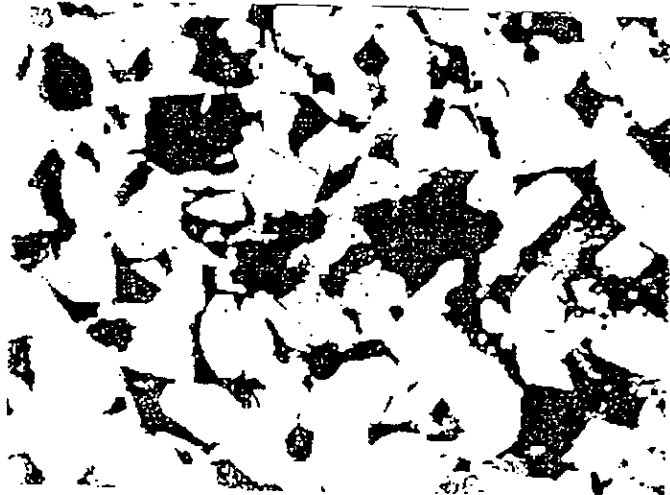


Fig.11-micrographie de l'acier API 5A grade J55 recuit G200

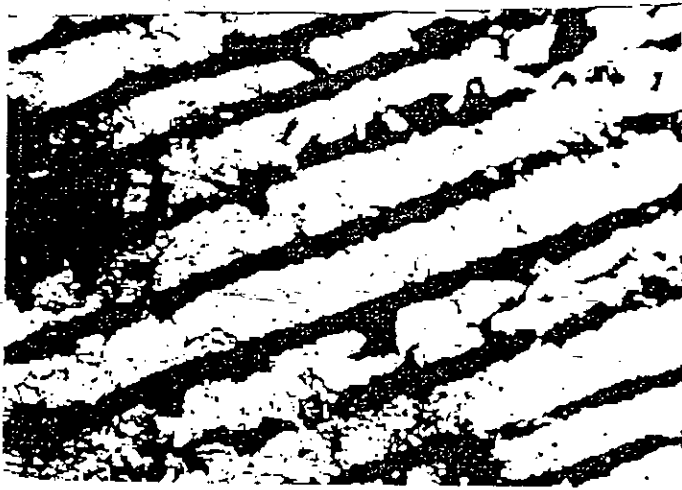


Fig.12-micrographie de l'acier API.5AX grade P110 recuit G200

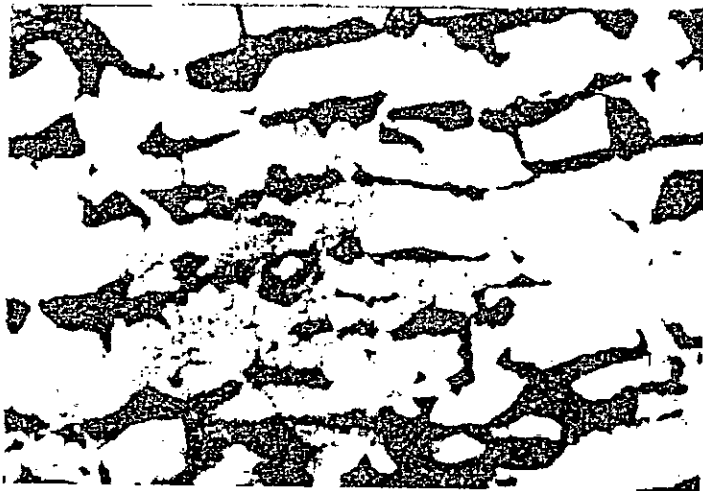


Fig .13-micrographie de l'acier API.N80 recuit G200

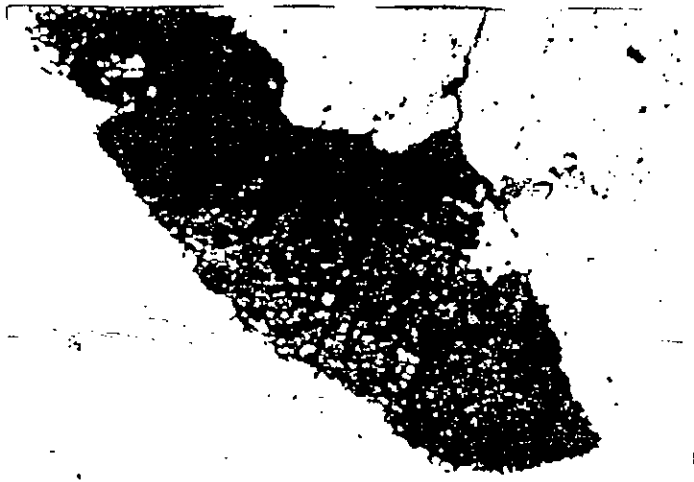


Fig.14-micrographie de l'acier API.5L.X52 recuit G1000



Fig.15-micrographie de l'acier API.5A grade J55 recuit G1000

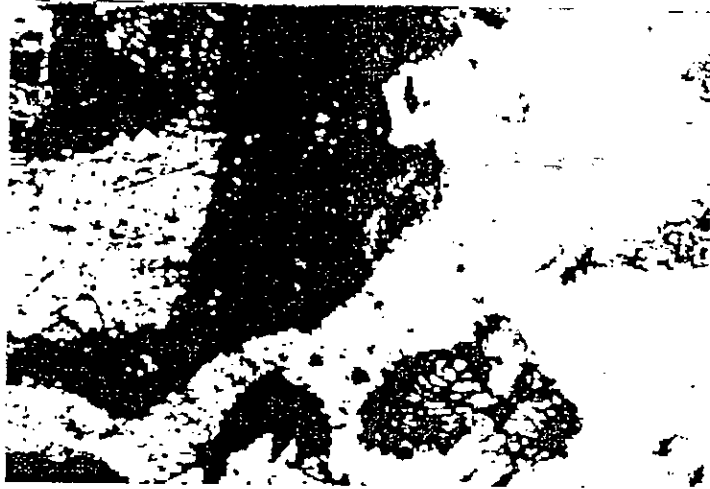


Fig.16-micrographie de l'acier API.5AX grade P110 recuit G1000



Fig.17-micrographie de l'acier API.N80 recuit G1000



Fig.18-micrographie de l'acier API.5L.X52 trempé G1000

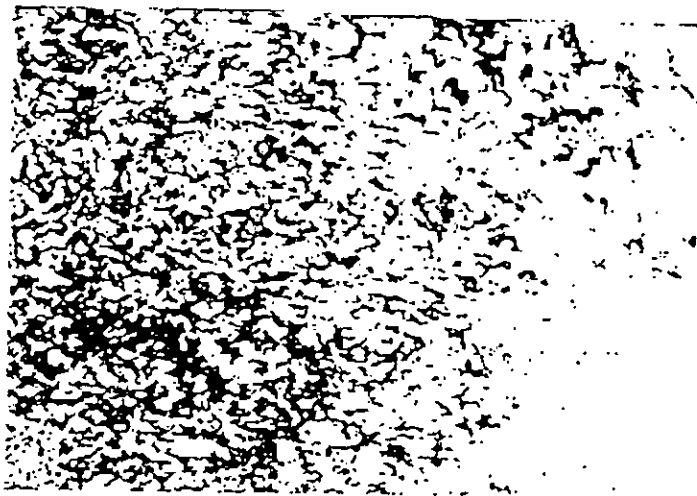


Fig.19-micrographie de l'acier API .5A grade J55 trempé G1000

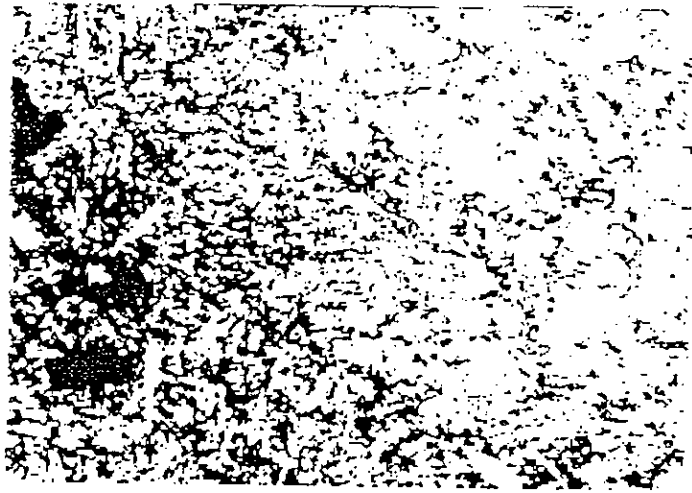


Fig.20-micrographie de l'acier API .5AX grade P110 trempé G1000

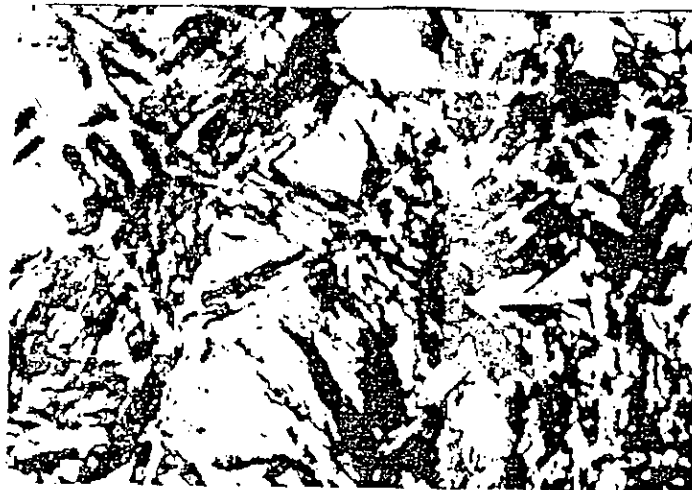


Fig.21-micrographie de l'acier API.N80 trempé G1000

3-Etude potentiocinétique :

3.1-Courbes de polarisation potentiocinétique dans une solution neutre de borate de sodium :

Les courbes 1, 2 et 3 de la figure 22 de l'acier API.5L.X52 aux états brut, recuit et trempé, dans une solution tampon de borate de sodium désaérée, ont la même allure. Elles présentent deux parties, la première partie est la portion cathodique qui correspond aux valeurs négatives du potentiel, la deuxième partie est la portion anodique qui est divisée en quatre parties. La première partie est le domaine actif où le fer passe en solution sous forme d'ions Fe^{++} accompagné d'un dégagement d'hydrogène qui augmente avec la densité du courant jusqu'à une valeur critique i_c correspondant au potentiel de FLADE caractérisant la fin de la formation du film passif où la variation de i est faible, la deuxième partie est caractérisée par une chute de courant de la valeur critique i_c jusqu'à une valeur i_p , appelée densité de courant de passivation où le métal est protégé par un film mince d'oxyde ou d'hydroxyde. Ce domaine est appelé domaine de passivité progressive. La troisième partie correspond à une stabilité du courant, ce domaine est appelé domaine passif. La quatrième partie est caractérisée par une augmentation vers la valeur potentielle de mV/ECS. C'est le domaine transpassif où la dissolution du métal s'effectue à un degré supérieur accompagnée d'un dégagement d'oxygène.

Les valeurs des courants critiques sont :

$$I_c = 25 \mu A/cm^2 \text{ de l'état brut.}$$

$$I_c = 17,5 \mu A/cm^2 \text{ de l'état recuit}$$

$$I_c = 12 \mu A/cm^2 \text{ de l'état trempé}$$

Les courbes de polarisation dans la solution de borate de sodium présentent le cas typique d'un métal passivable.

Dans un milieu aéré de la figure 23, On remarque la disparition du pic d'activation. Ces courbes vont servir à mettre en évidence l'influence de H_2SO_4 et $NaCl$ sur le comportement électrochimique des aciers.

3.1.1- Milieu désaéré :

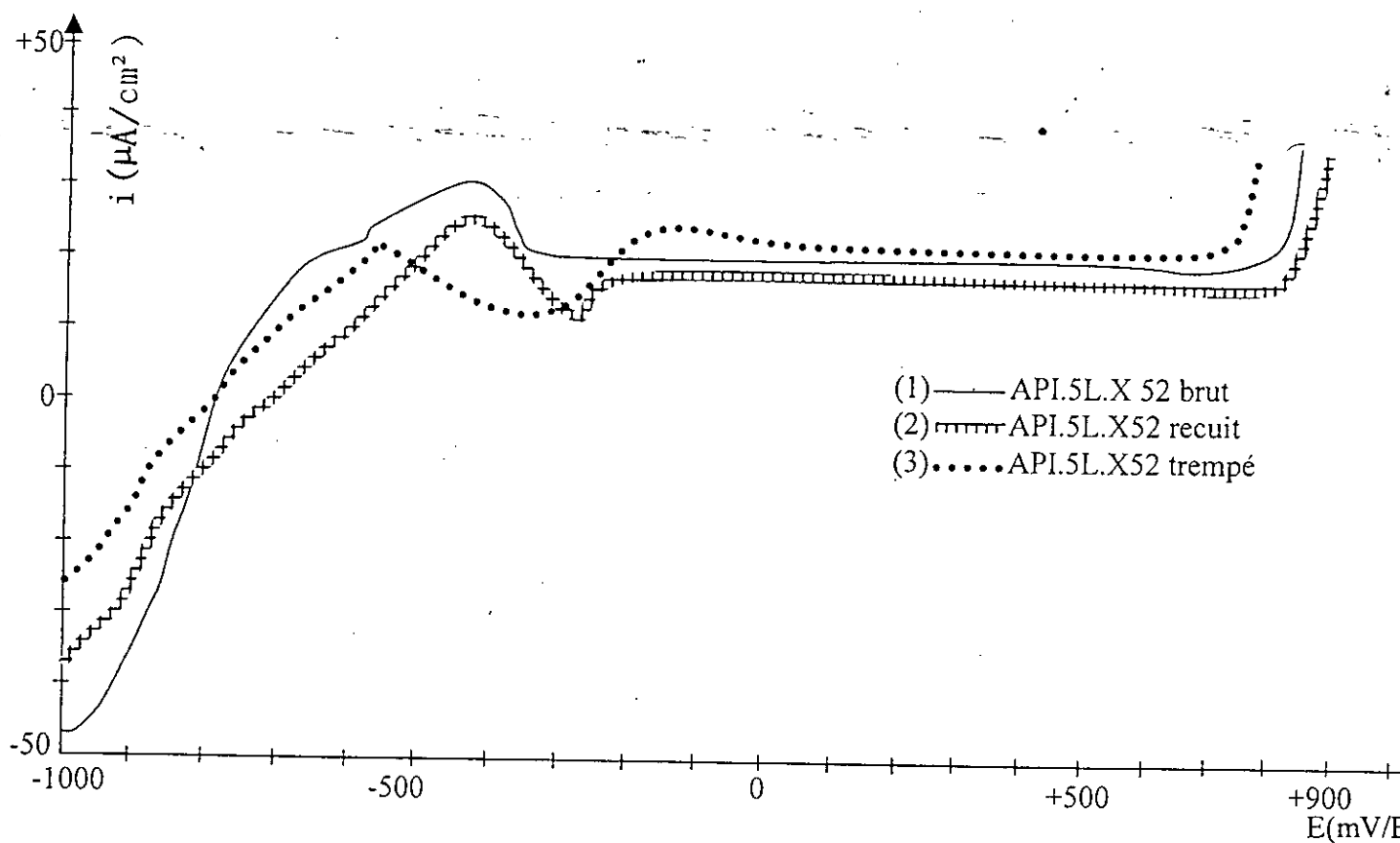


Fig. 22- Courbes de polarisation potentiocinetique de l'acier API.5L.X52 aux états brut, recuit et trempé dans une solution neutre de borate de sodium désaérée.

3.1.2- Milieu aéré :

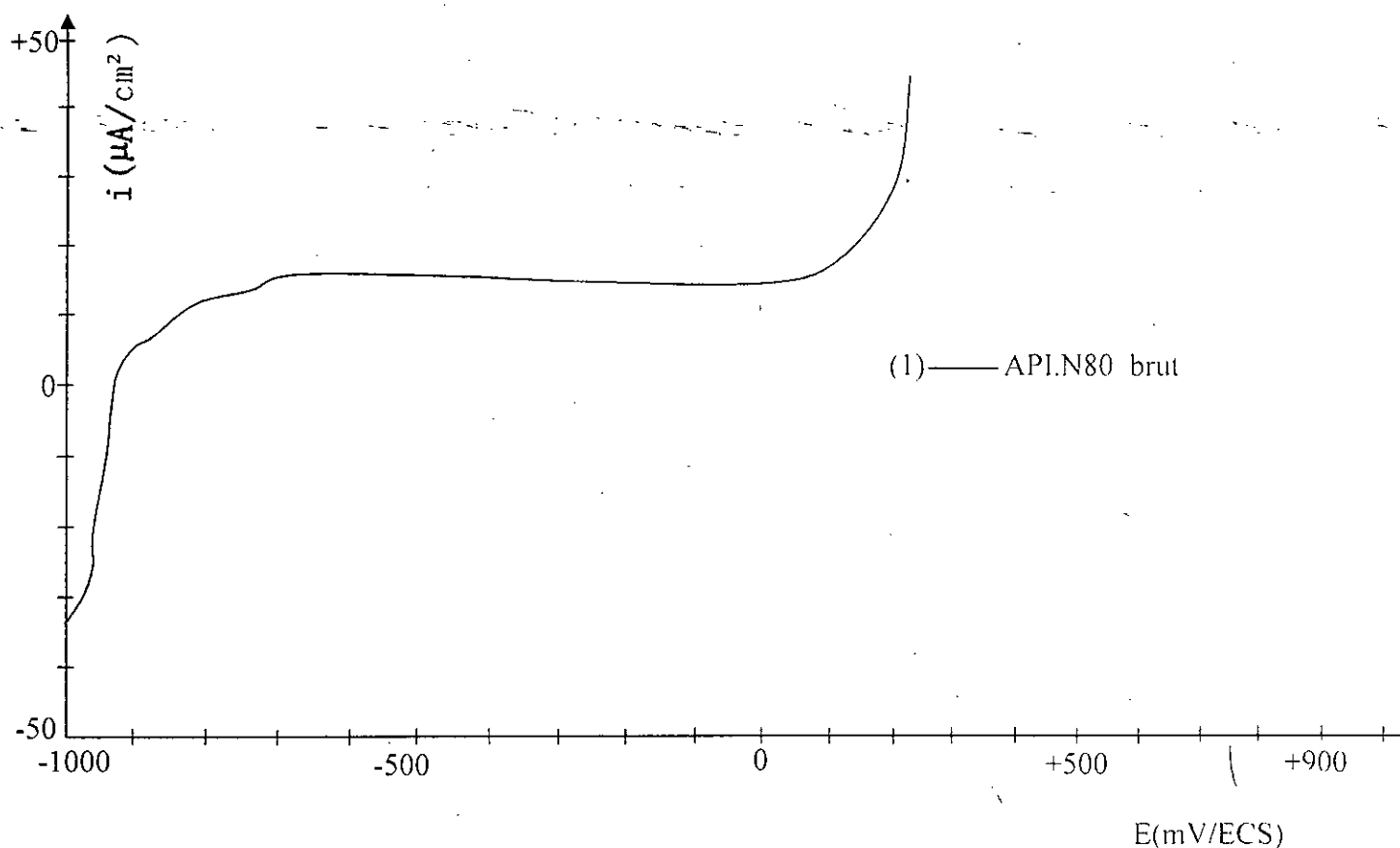


Fig. 23- Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier API.N80 à l'état brut dans une solution neutre de borate de sodium aérée.

3.2-Courbes de polarisation potentiocinétique dans une solution de NaCl de 0,3 g/l :

Les courbes des figures 24 et 25 représentent le comportement électrochimique dans un milieu chloruré pour les cas désaéré et aéré. On remarque l'absence du palier de passivation. Chaque courbe présente un point d'inflexion qui est le passage du domaine cathodique au domaine anodique. On remarque également que les aciers ne sont passivables même pour une faible concentration, c-à-d que le domaine anodique ne comporte que la partie active. Ce résultat confirme l'action des ions destructeurs et agressifs des couches passivantes.

3.2.1- Milieu désaéré :

	Brut	Recuit	Trempé
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	10,15	8,5	9,10
E_{corr} (mV/ESC)	-508	-610	-480

Tableau 3- Courants de corrosion relatifs à l'acier API.5L.X52 aux états brut, recuit et trempé dans une solution de NaCl de 0,3g/l.

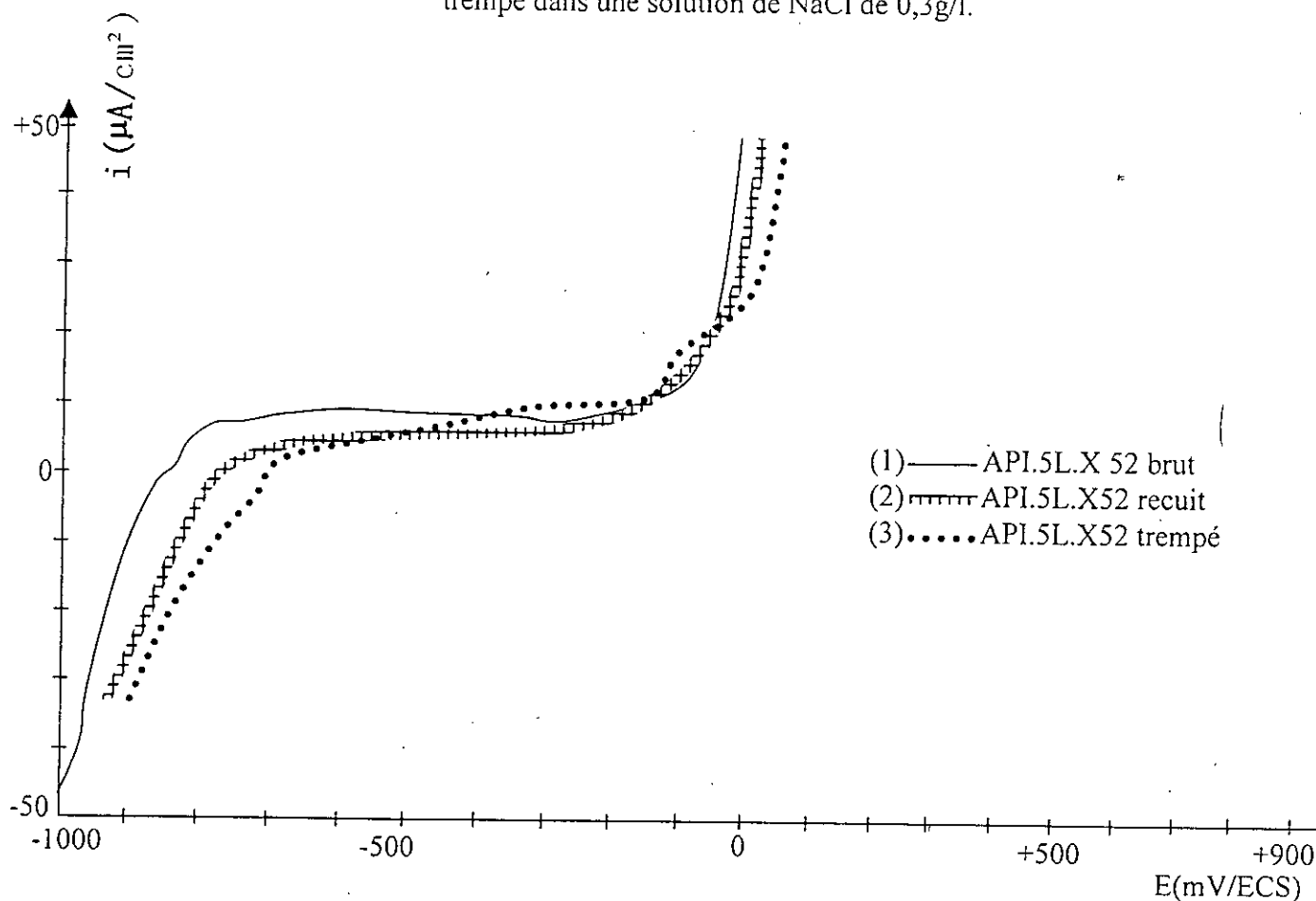


Fig. 24- Courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier API.5L.X52 aux états brut, recuit et trempé dans une solution de NaCl de 0,3 g/l désaérée.

3.2.2- Milieu aéré :

	brut
i corr. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	6,5
E corr. (mV / ECS)	-665

Tableau 4 - Courant de corrosion relatif à l'acier API.N80 à l'état brut dans une solution de 0,3 g/l.

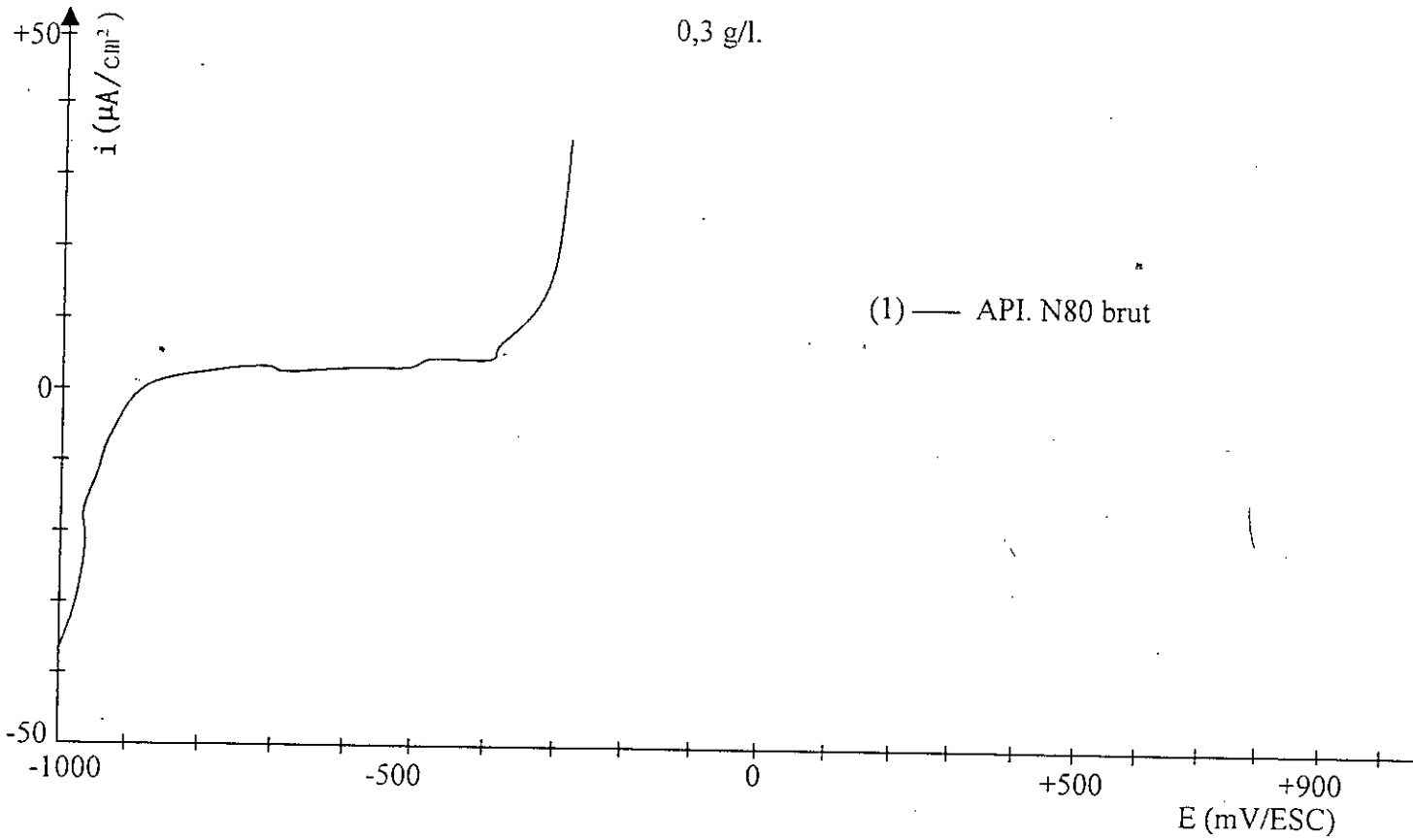


Fig.25 - Courbe de polarisation potentiocinetique de l'acier API. N80 à l'état brut dans une solution de 0.3 g/l aérée.

3.3- Courbes de polarisation potentiocinetique dans une solution de 30 g/l :

3.3.1-Milieu désaéré:

	Brut	Recuit	trempe
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	27,50	22,90	23,30
E_{corr} (mV/ECS)	-565	-670	-550

Tableau. 5 - Courants de corrosion relatifs à l'acier API. 5L.X52 aux états brut, recuit et

trempe dans une solution de NaCl de 30g/l désaérée.

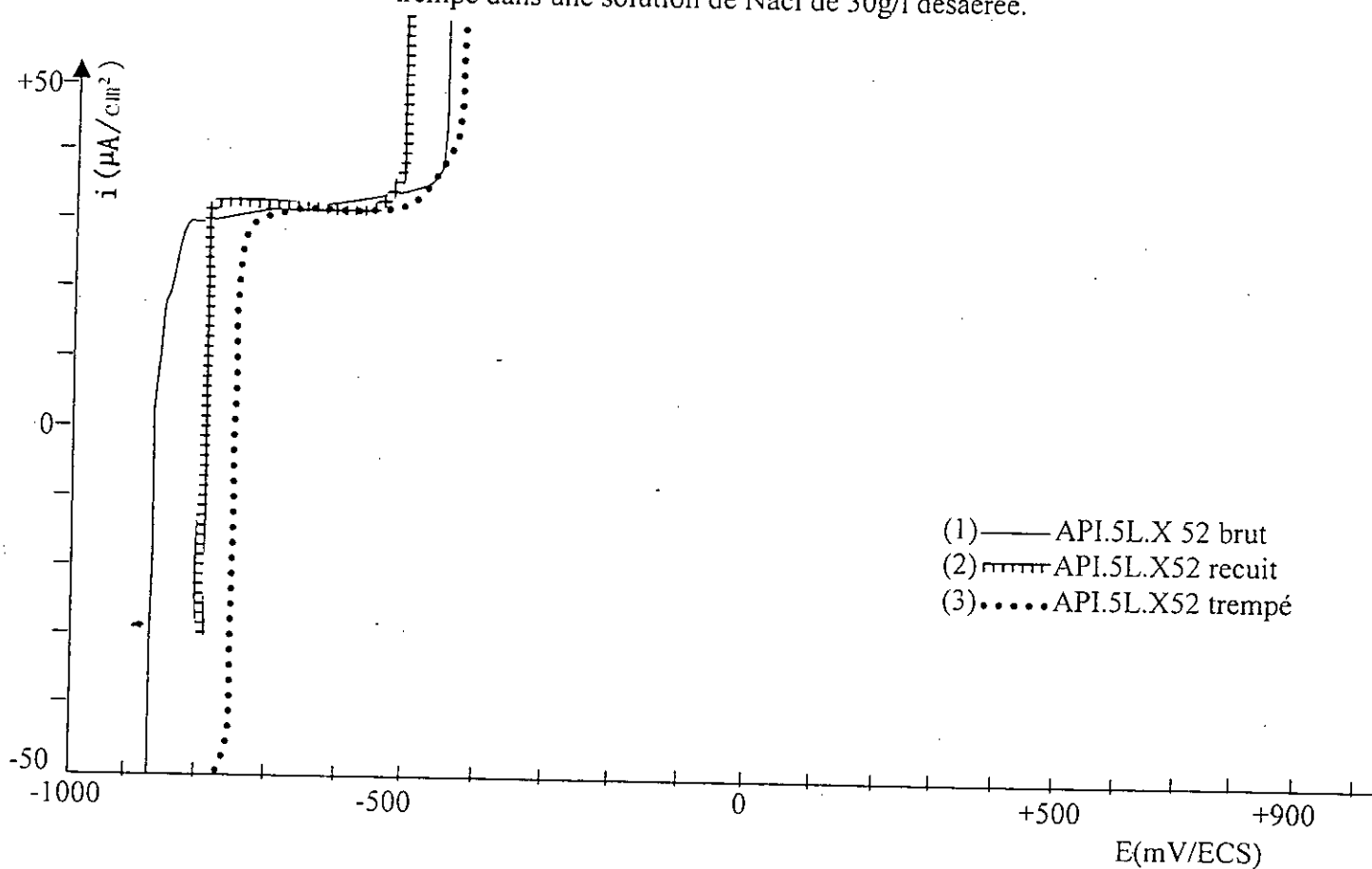


Fig.26-Courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier API.5L.X52 aux états brut ,recuit et trempé dans une solution de NaCl de 30g/l .

3.3.2- Milieu aéré :

	brut
$i_{\text{corr.}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	27,03
$E_{\text{corr.}} (\text{mV} / \text{ECS})$	-577

Tableau. 6- Courant de corrosion relatif à l'acier API.N80 à l'état brut dans une solution de NaCl de 30g/l.

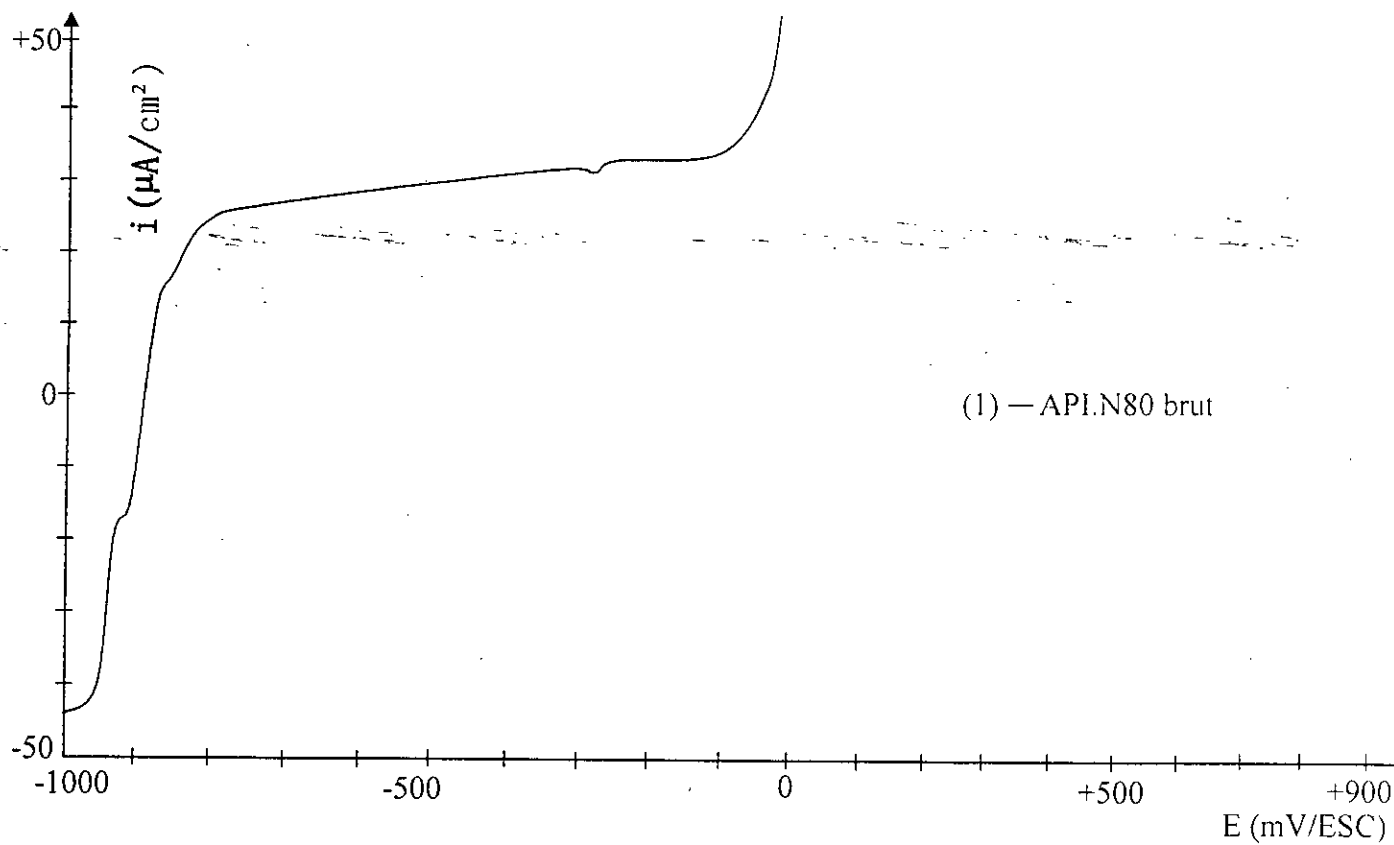


Fig. 27- Courbe de polarisation potentiocénique de l'acier API.N80 à l'état brut dans une solution de NaCl de 30 g/l aérée

3.4- Courbes de polarisation potentiocinetique dans une solution d'acide sulfurique de 0,01 N :

On remarque que la disparition du domaine de passivation, où la portion anodique ne comporte que la partie active, et le potentiel est stoppé à 0 mV/ ECS à cause de l'élévation de la densité de courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

3.4.1-Milieu désaéré :

	Brut	Recuit	Trempé
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4,8	3,15	3,80
E_{corr} (mV/ESC)	-54,4	-650	-520

Tableau .7- Courants de corrosion relatifs à l'acier API.5A grade J55 aux états brut, recuit et trempé dans une solution d'acide sulfurique de 0,01 N.

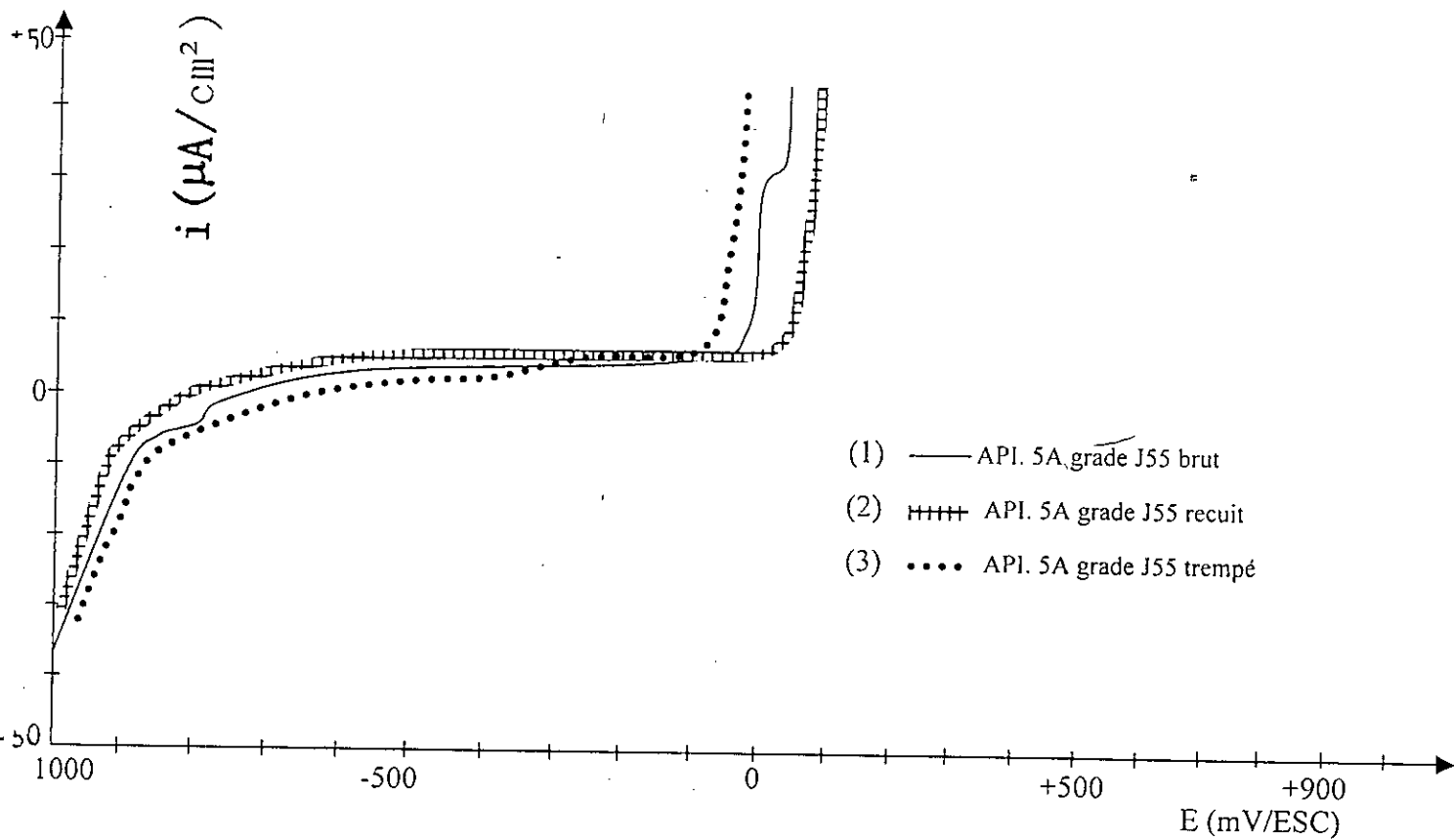


Fig. 28 – Courbes de polarisation potentiocinetique de l'acier API.5A grade J55 aux états brut, recuit et trempé dans une solution d'acide sulfurique de 0.01N désaérée.

3.4.2- Milieu aéré :

	brut
i corr. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2,5
E corr. -- (mV / ECS)	-395,5

Tableau. 8 -Courant de corrosion relatif à l'acier API. 5AX grade P110 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 0.01N.

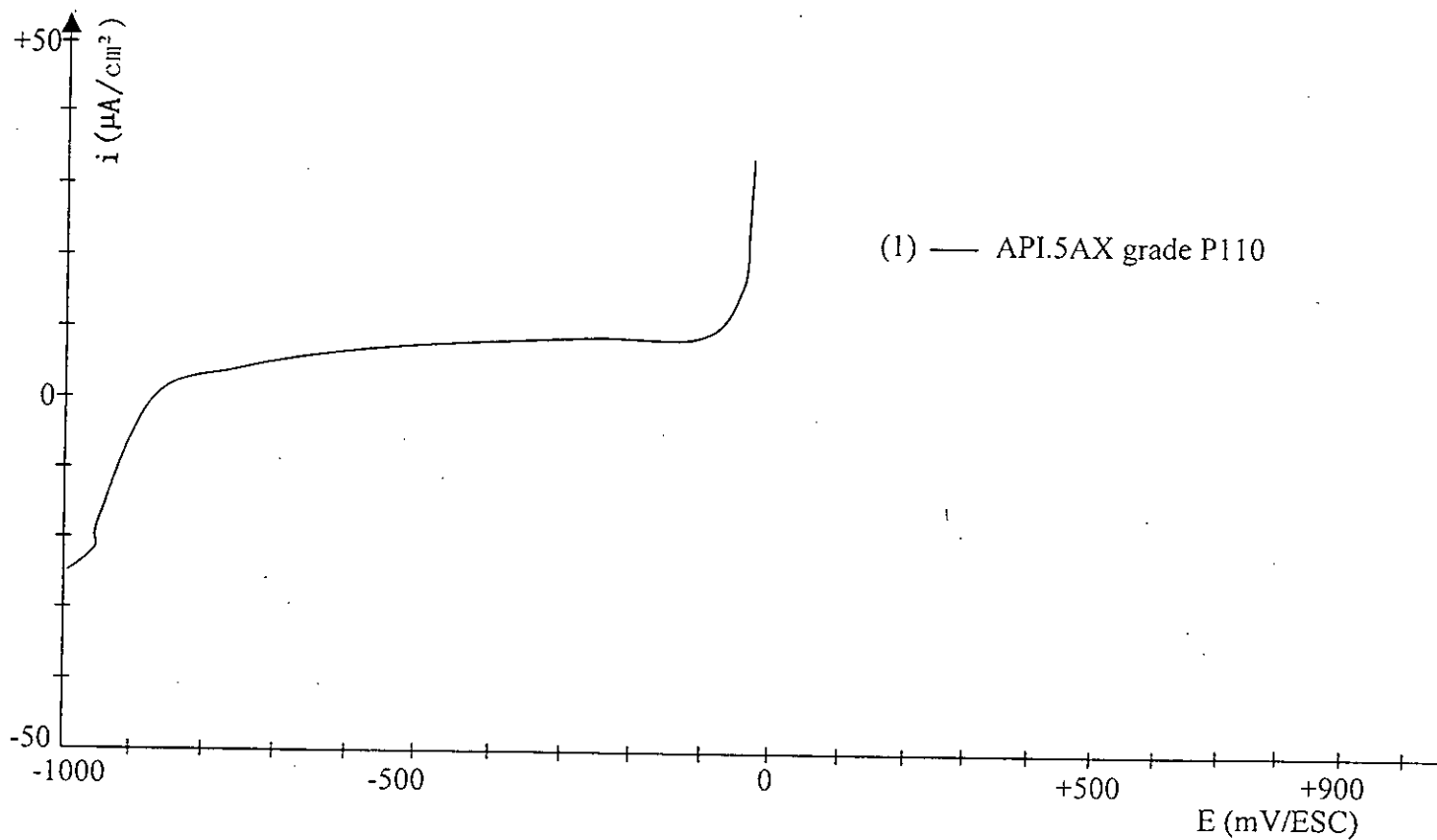


Fig.29-Courbe de polarisation pontiocinetique de l'acier API. 5AX grade P110 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 0.01 N aérée.

3.5- Courbes de polarisation potentiocinetique dans une solution d'acide sulfurique de 1 N :

3.5.1- Milieu désaéré :

	Brut	Recuit	trempe
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	8,50	6,90	7,50
E_{corr} (mV/ECS)	-670,50	-720	-635

Tableau. 9 -Courants de corrosion relatifs à l'acier API. 5A grade J55 aux états brut, recuit et trempé dans une solution d'acide sulfurique de 1N.

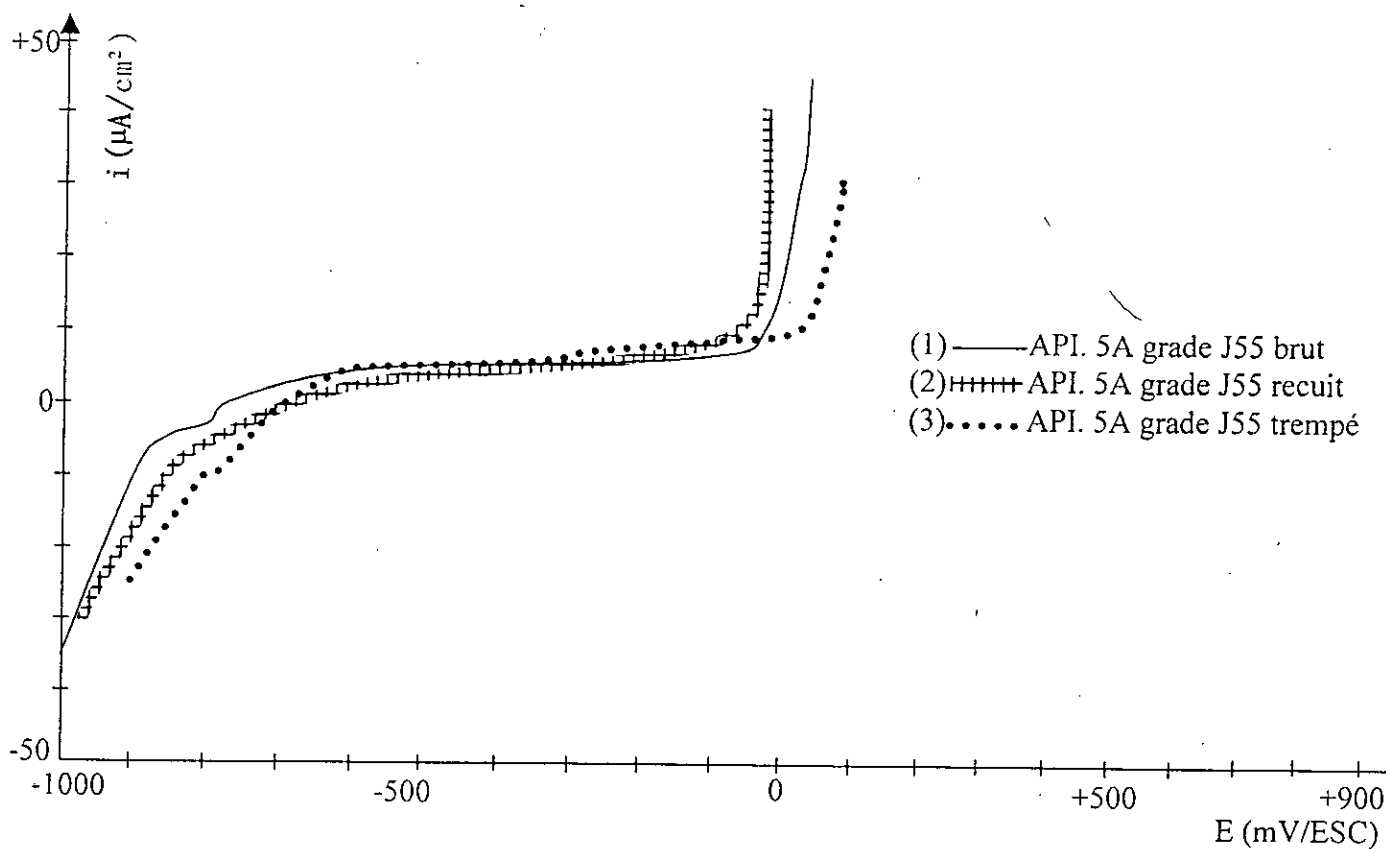


Fig. 30-Courbes de polarisation potentiocinetique de l'acier API.5A grade J55 aux états brut, recuit et trempé dans une solution d'acide sulfurique de 1N désaérée.

3.5.2- Milieu aéré :

	brut
i corr. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	7,50
E corr. (mV / ECS)	-528,5

Tableau. 10.a- Courant de corrosion relatif à l'acier API. 5AX grade J55 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1N.

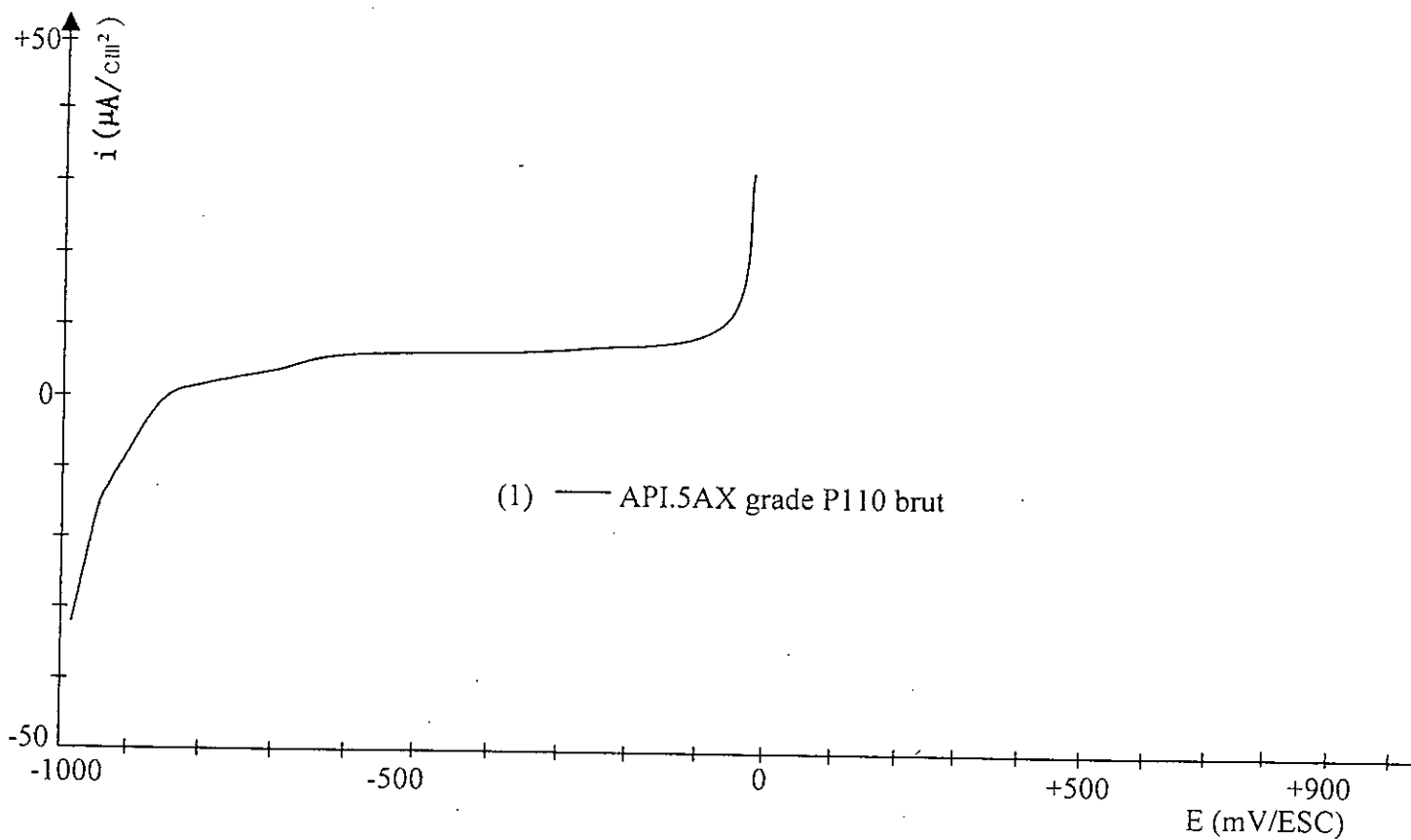


Fig. 31.a- Courbe de polarisation potentiocinetique de l'acier API.5AX grade P110 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1 N aérée.

	brut
i corr. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	7,90
E corr. (mV / ECS)	-525

Tableau. 10.b- Courant de corrosion relatif à l'acier API. 5A grade J55 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1N.

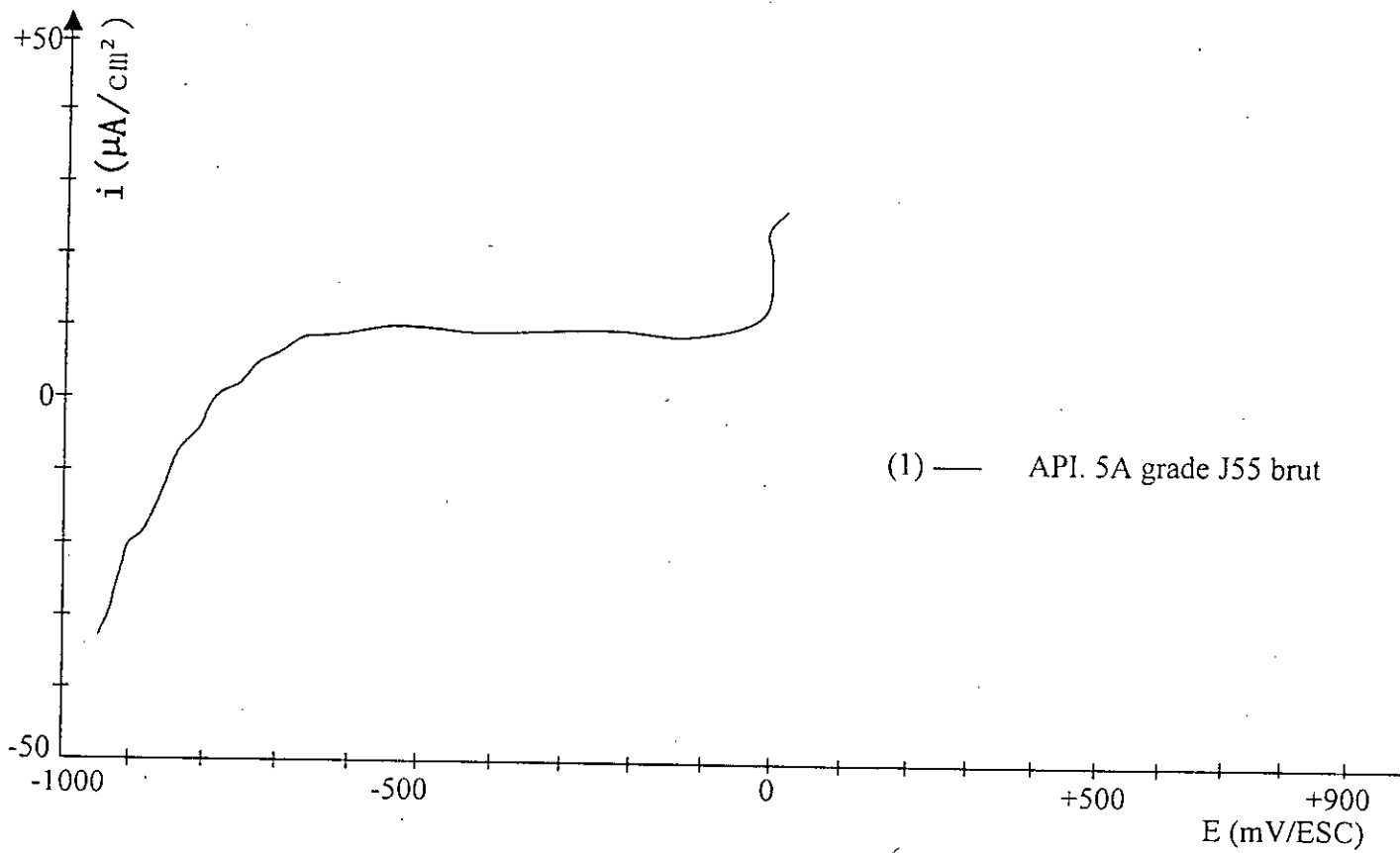


Fig. 31.b- Courbe de polarisation potentiocinetique de l'acier API.5A grade J55 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1 N aérée.

3.5.3- Milieu agité à 400tr/min :

On remarque que l'allure ne change pas par rapport au milieu stagnant, et une légère déviation sur la partie cathodique caractérisée par un ralentissement de la variation du courant, accompagnée d'un ralentissement de dégagement d'hydrogène.

	brut
i corr. ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2,50
E corr. (mV / ECS)	-460

Tableau. 11- Courant de corrosion relatif à l'acier API. 5A grade J55 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1N et 400 tr/min.

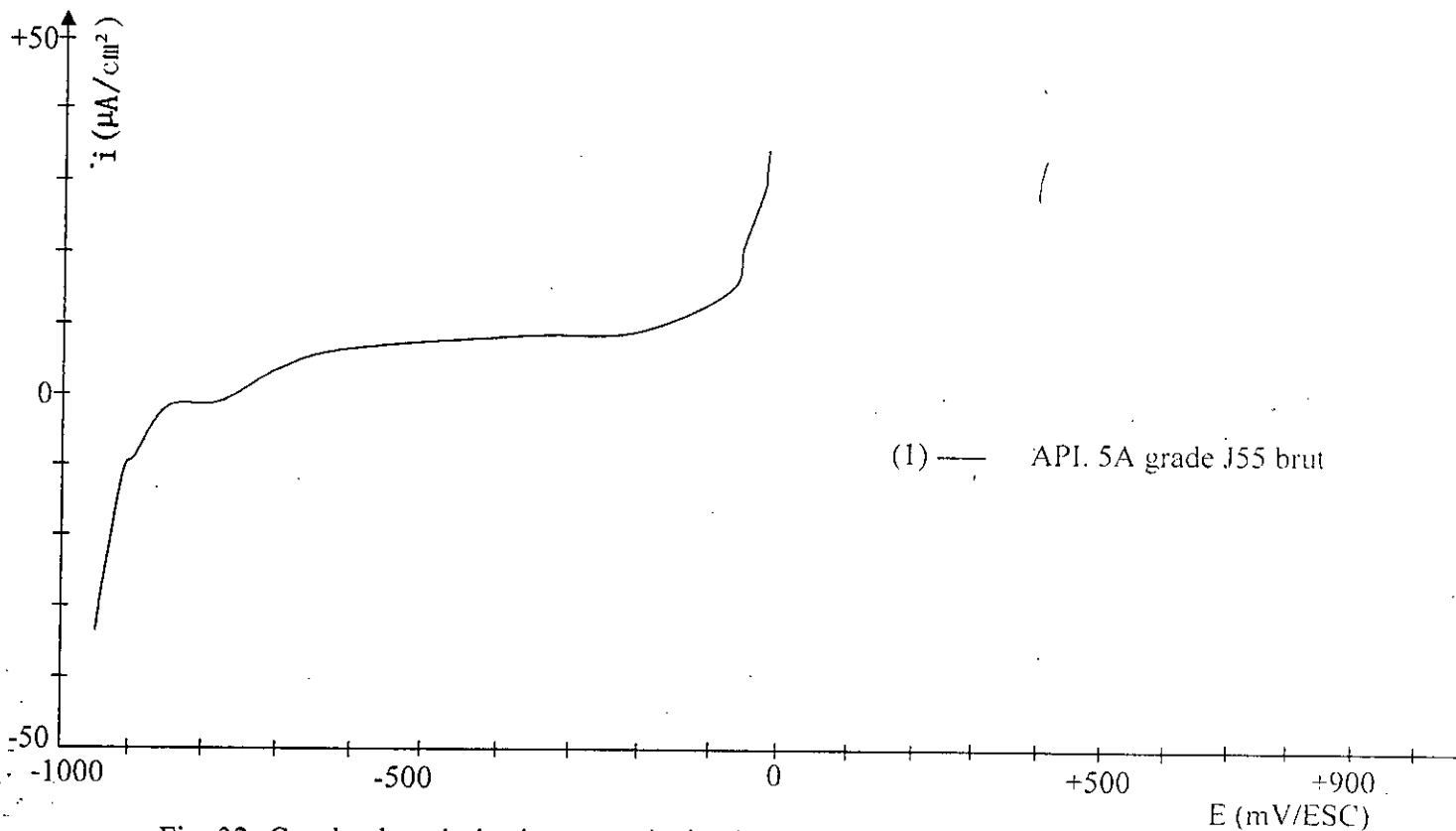


Fig. 32- Courbe de polarisation potentiocinetique de l'acier API.5A grade J55 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1 N et 400 tr / min aérée.

3.5.4- Milieu aéré à 75 °C :

On remarque une variation très rapide de la densité du courant et un dégagement d'oxygène au voisinage de l'interface.

	brut
$i_{\text{corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	36,50
$E_{\text{corr.}}$ (mV / ECS)	-430

Tableau 12- Courant de corrosion relatif à l'acier API. 5AX grade P110 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1N et 75°C.

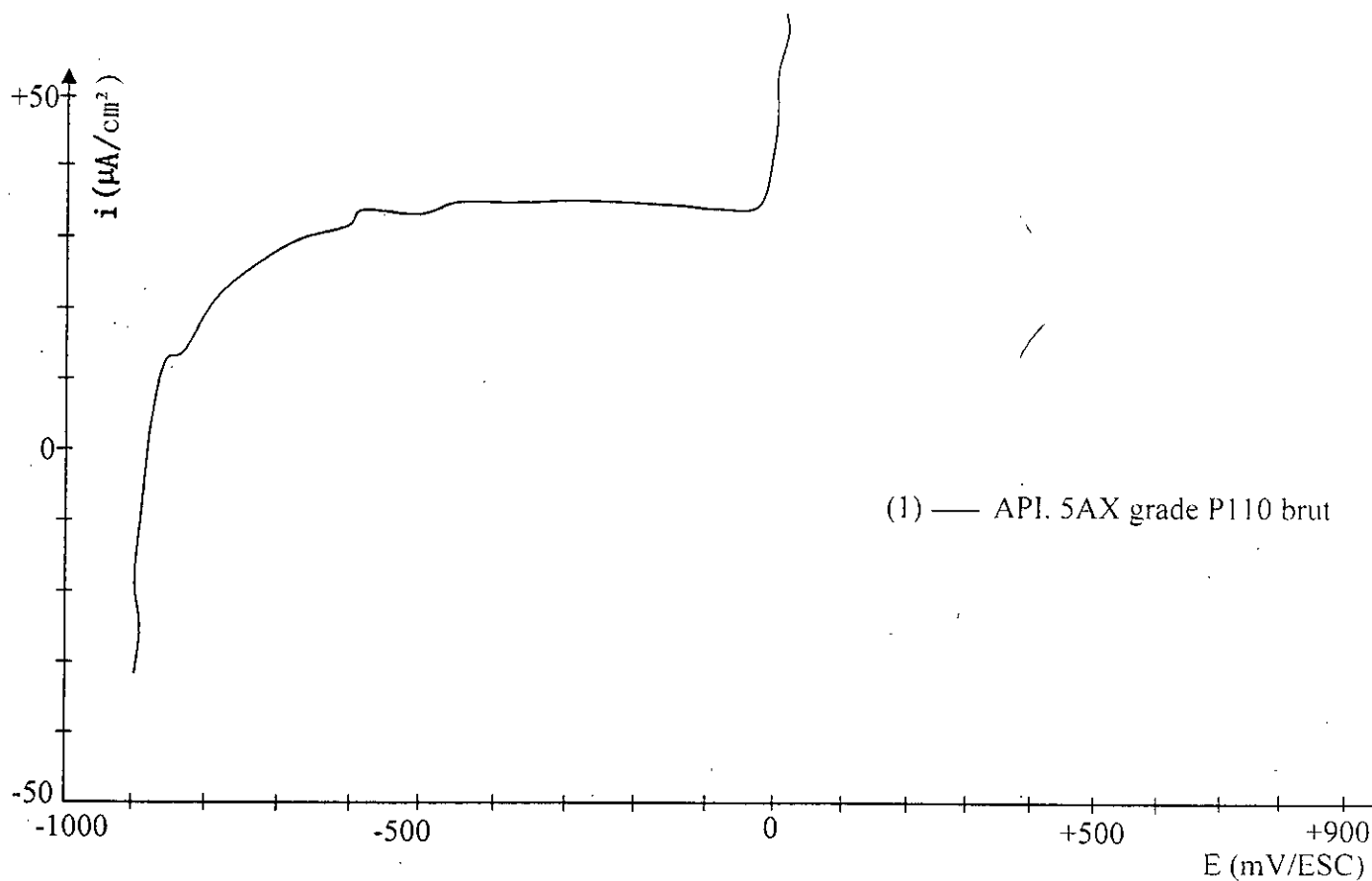


Fig. 33- Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier API.5AX grade P110 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1 N et 75°C aérée.

La déduction du courant de corrosion a été effectuée en utilisant la technique de TAFEL, comme la montre l'exemple suivant :

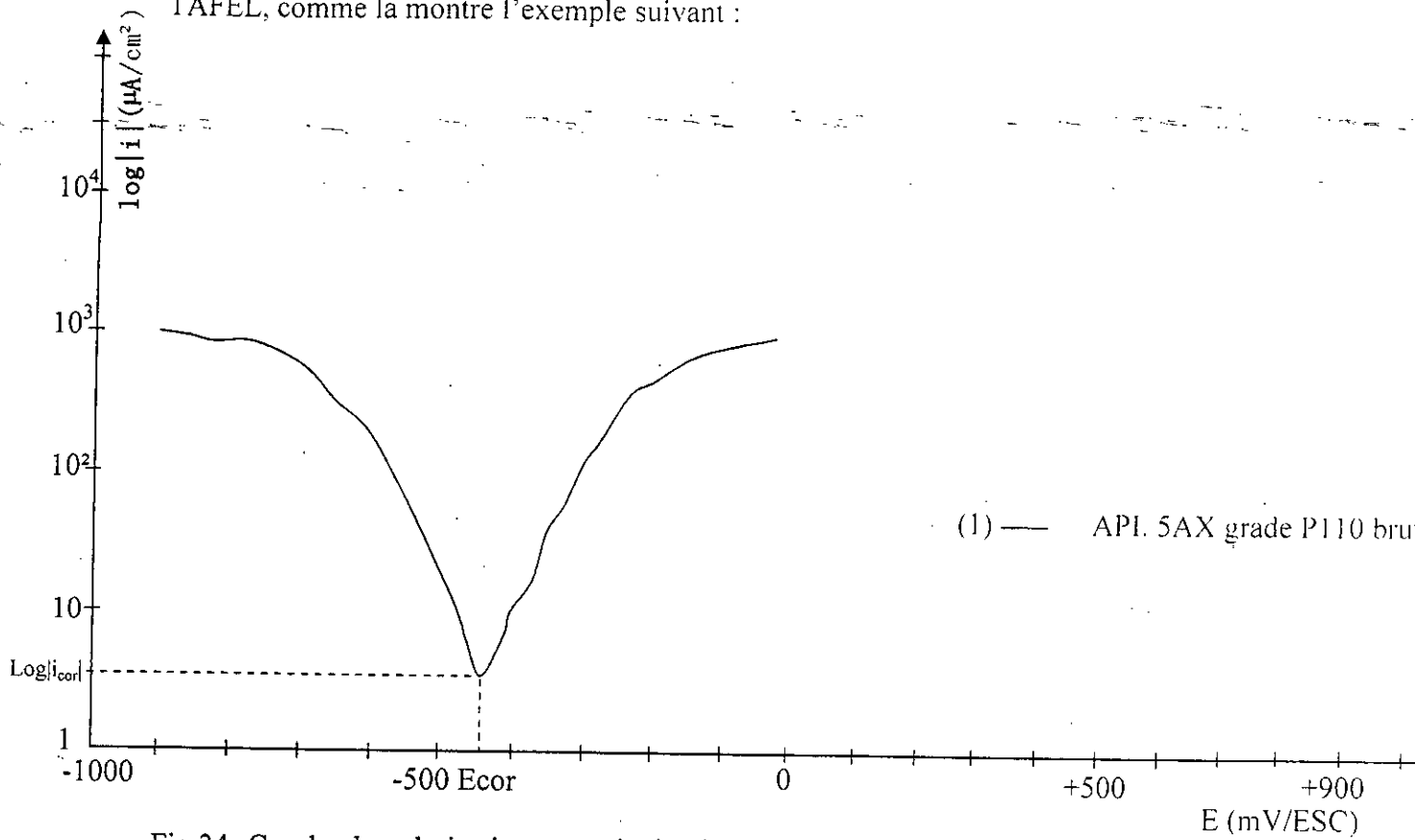


Fig.34- Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier API.5AX grade P110 à l'état brut dans une solution d'acide sulfurique de 1N et 75°C aérée.

Chapitre .6:discussion

- 1-influence de l'agitation thermique sur la vitesse de corrosion
- 2-influence de la concentration de NaCl et H_2SO_4 sur la vitesse de corrosion
- 3-influence du milieu sur la vitesse de corrosion
- 4-influence de la structure sur la vitesse de corrosion
- 5-influence de la température sur la vitesse de corrosion

1-Influence de l'agitation thermique sur la vitesse de corrosion :

D'après les résultats obtenus précédemment de l'acier API.5A grade J55 pour les deux différentes vitesses de corrosion (0 tr /min, 400 tr/min), on remarque une légère déviation de la partie négative ou la partie cathodique de la courbe de polarisation potentiocinétique. Cette déviation est due à une faible circulation de l'oxygène.

2-Influence de la concentration de NaCl et H₂SO₄ sur la vitesse de corrosion :

D'après les valeurs du courant de corrosion calculées précédemment.

On remarque une augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration des ions Cl⁻ et SO₄²⁻. Ce résultat est en accord avec la théorie. Certains auteurs expliquent cet accroissement de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration des ions Cl⁻ et SO₄²⁻ qui diminuent le pouvoir des pellicules recouvrant la surface du métal, ce qui accélère la corrosion.

Ainsi, la formation des oxydes qui protègent la surface des aciers se fait à une distance élevée.

3-Influence du milieu sur la vitesse de corrosion :

A partir des courbes précédentes, on constate que l'acide sulfurique et le chlorure de sodium ont fait disparaître le palier de passivation par rapport au milieu tampon de borate de sodium .

4-Influence de la structure sur la vitesse de corrosion :

A partir des résultats précédents, on remarque que la structure de l'état recuit nous donne une certaine diminution de la vitesse de corrosion par rapport à l'état brut et l'état trempé nous donne une légère augmentation de la vitesse de corrosion par rapport à l'état recuit. Ce changement est dû à la distribution de l'élément du carbone dans la matrice. Ainsi, la corrosion se propage difficilement d'un site à un autre. On constate aussi que la propagation dans une plage soit plus rapide qu'une autre grâce à la composition chimique de chaque plage.

Par conséquent, la diminution de la vitesse de corrosion peut avoir comme origine d'une part par la diminution de l'énergie libre due à la diminution de la surface des joints de grains engendrée par le grossissement du grain; et d'autre part par la distance séparant les zones anodiques(ferrite) et les zones cathodiques (cémentite).

On remarque également que la vitesse de corrosion diffère d'une structure à une autre .

5-Influence de la température sur la vitesse de corrosion :

On constate à partir des résultats précédents que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température de l'électrolyte. Cette élévation de la vitesse de corrosion est due à une mobilité plus considérable des ions Cl^- et SO_4^{2-} à une température de 75°C .

Chapitre .7:étude de la caractérisation microstructurale

- 1-étude des structures ferrito-perlitiques
 - 1.1-l'effet du grossissement
 - 1.2-l'effet du recuit
 - 1.3-l'effet de la structure
 - 1.4-l'effet de la trempe
- 2-analyse ponctuelle des autres aciers
- 3-interpretation

L'étude des microstructures des aciers exige des mesures quantitatives. Pour les comparer avec la théorie, ou alors d'obtenir des valeurs expérimentales de certains paramètres qui peuvent être utilisés pour valider les résultats théoriques très influencés par les phénomènes de germination, de croissance, de recristallisation, des transformations de phases, etc....

1-Etude des structures ferrito-perlitiques :

D'après la relation (16) du chapitre 3 qui stipule que

$\bar{A}_A = \bar{L}_L = \bar{P}_P = V_V$, on utilise seulement la méthode d'analyse ponctuelle parcequ'elle est la plus précise (figure 35).

1.1-L'effet du grossissement :

Pour étudier une structure à deux grossissements différents 200 et 1000 , on a comparé la structure de l'acier API.5L.X52 à l'état brut pour ces deux grossissements et on a trouvé deux valeurs différentes du taux de perlite. cet taux de perlite diminue avec l'augmentation du grossissement de 27% à 20%.

1.2-L'effet du recuit :

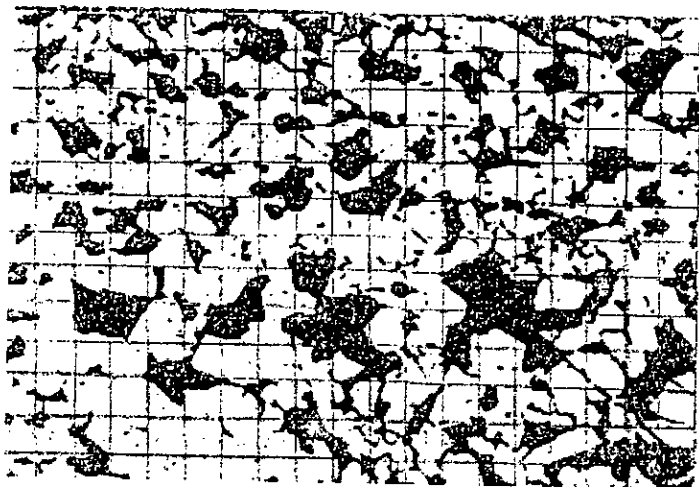
Pour étudier cet effet, on a comparé la structure de l'acier API.5A grade J55 de grossissement 200 aux états brut et recuit et on a trouvé qu'à l'état brut le taux de perlite est plus supérieur qu'à l'état recuit, 59% et 40% respectivement, c'est-à-dire que l'opération de recuit donne une structure plus ferritique, ou alors, moins duré .

1.3-L'effet de la structure :

Pour savoir l'effet de la structure, on a comparé la structure de l'acier API.5L .X52 avec la structure de l'acier API.5A grade J55 à un grossissement de 200 et à l'état brut. on a trouvé une grande différence du taux de perlite entre les deux aciers 59% pour l'acier API .5A grade J55 et 27% pour l'acier API.5L .X52 c'est -à- dire que l'acier API.5A gradeJ55 est plus dure (perlitique) que l'acier API.5L .X52

1.4-L'effet de la trempe :

Pendant cette étude, on a comparé les structures de l'acier API.N80 de grossissement 1000 de l'état brut et l'état trempé et on a trouvé que l'état trempé est plus perlitique. c'est -à-dire qu'il est plus dure que l'état brut.



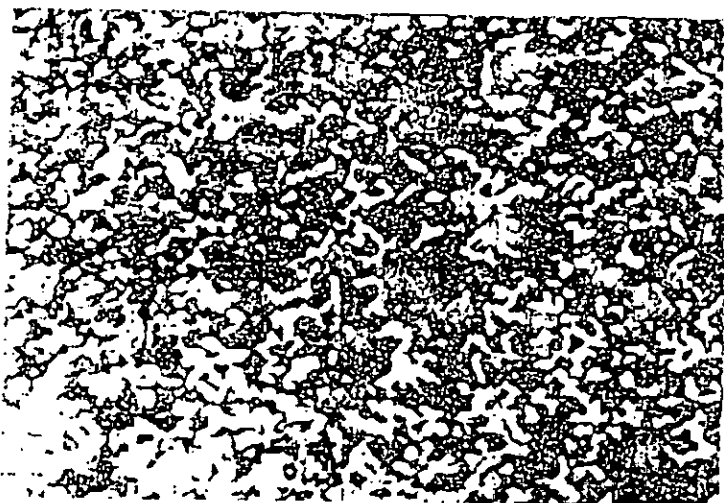
L'acier API.5L.X52 brut G200

$P_p=0,27$

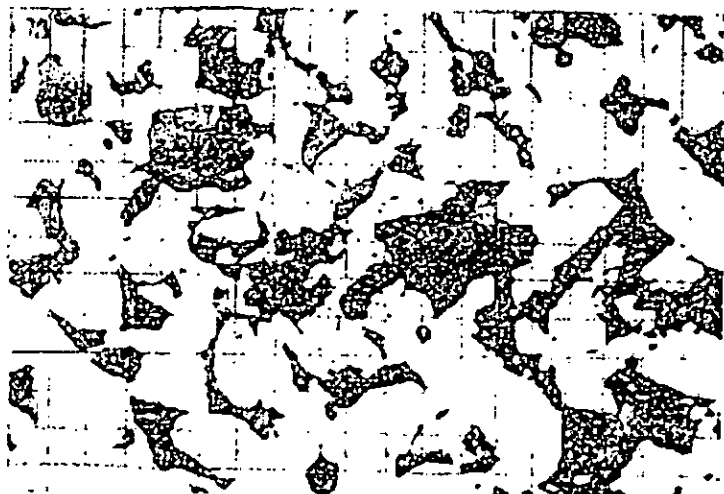


L'acier API.5L.X52 brut G1000

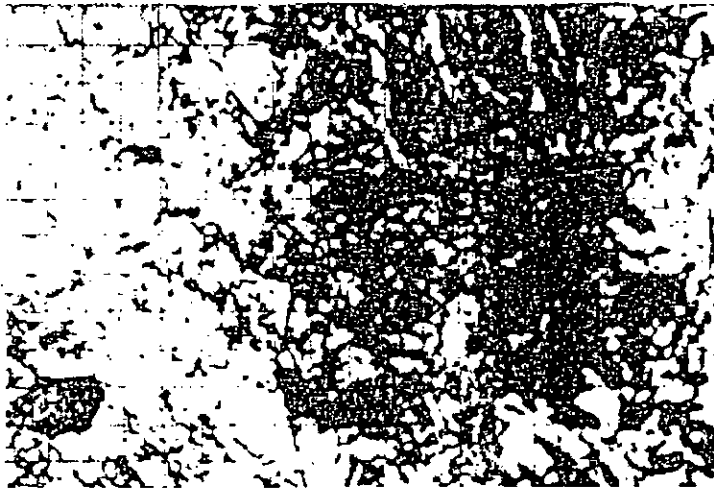
$P_p=0,20$



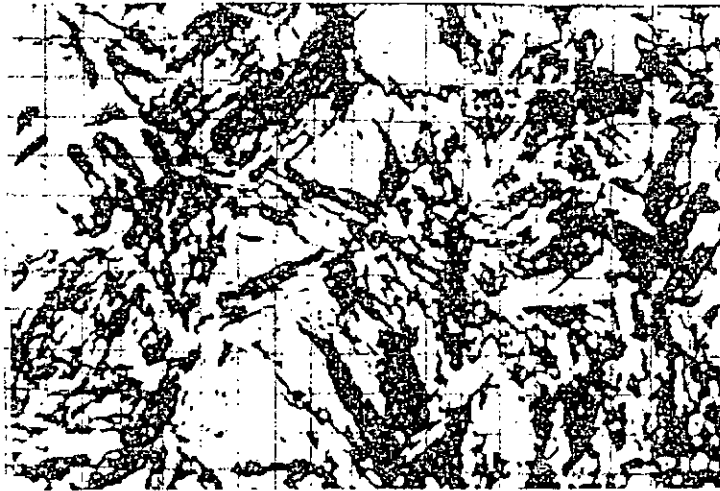
L'acier API.5A grade J55 brut G200 .
Pp=0,59 .



L'acier API.5A grade J55 recuit G200 .
Pp=0,32 .



L'acier API.N80 brut G1000 .
Pp=0,44 .



L'acier API.N80 trempé G1000 .
Pp=0,47 .

Fig.35-Analyse ponctuelle de quelques aciers .

2-Analyse ponctuelle des autres aciers :

Le tableau 13 présente le taux de perlite des aciers restants

Acier	Pp
L'acier API.5AX grade P110 brut G200	0,25
L'acier API.N80 brut G200	0,35
L'acier API.5A grade J55 brut G1000	0,46
L'acier API.5AX grade P110 brut G1000	0,27
L'acier API.5L.X52 recuit G200	0,11
L'acier API.5AX grade P110 recuit G200	0,31
L'acier API.N80 recuit G200	0,26
L'acier API.5L.X52 recuit G1000	0,24
L'acier API.5A grade J55 recuit G1000	0,33
L'acier API.5AX grade P110 recuit G1000	0,42
L'acier API.N80 recuit G1000	0,23
L'acier API.5L X52 trempé G1000	0,52
L'acier API.5A grade J55 trempé G1000	0,12
L'acier API.5AX grade P110 trempé G1000	0,13

Tableau .13-Calcul du taux de perlite de quelques aciers .

3-Interpretation :

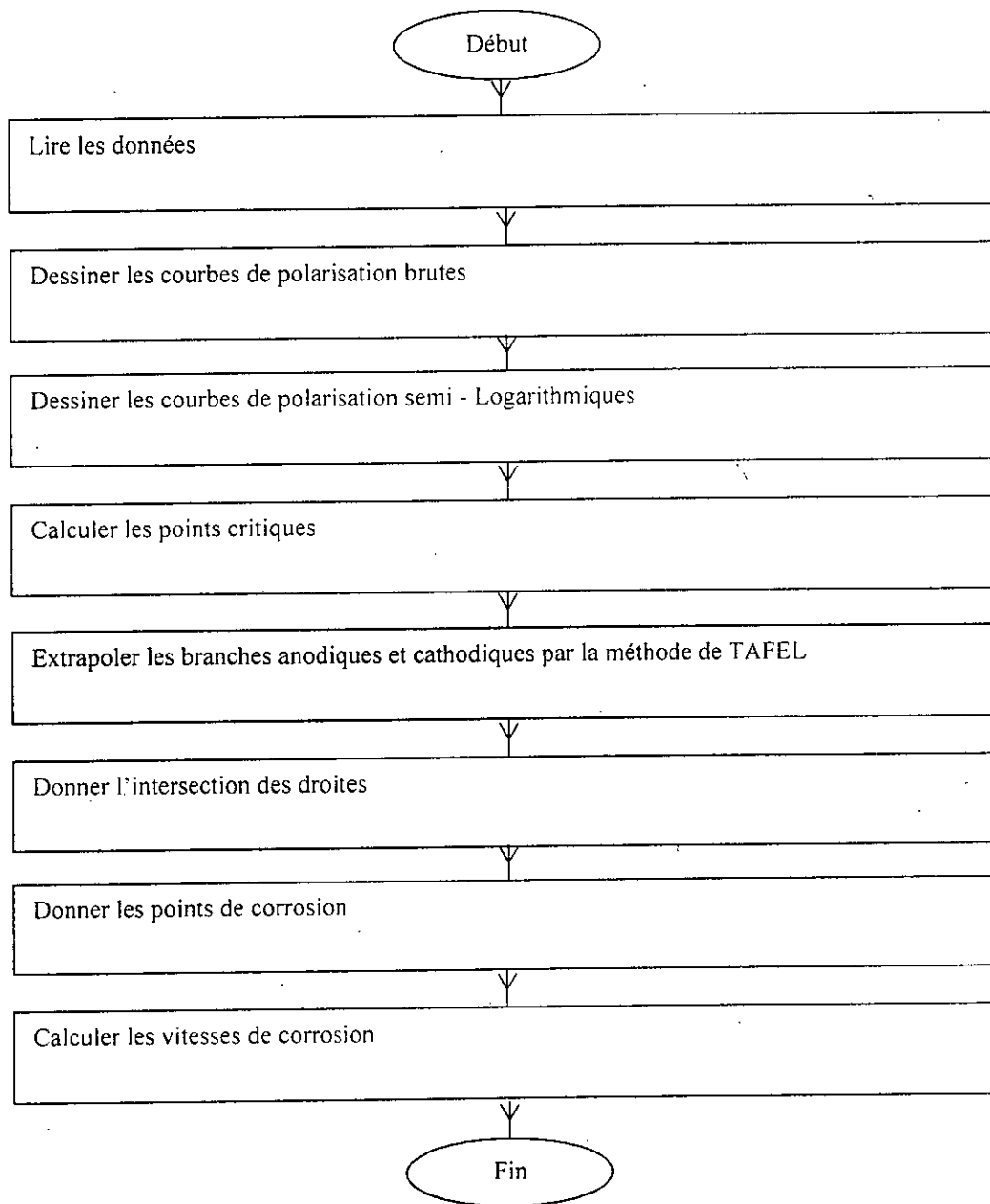
Cette étude des caractéristiques microstructurales nous a plus confirmé les résultats obtenus précédemment et elle nous a **donné** plus de précision .

Chapitre .8 : méthode numérique

- 1-presentation de l'organigramme
- 2-les courbes de polarisation : a)échelle normale
b)échelle semi-logarithmique
- 3-calcul des points critiques
- 4-calcul des vitesses de corrosion
- 5-interpretation

Pour faciliter l'obtention des résultats expérimentaux et avoir une précision plus élevée, on va consacrer ce chapitre à développer un organigramme et un programme de calcul des paramètres électrochimiques (le programme est présenté dans l'annexe 2). Ce programme numérique nous permet d'extrapoler les branches anodiques et cathodiques de la courbe de polarisation potentiocinetique et de calculer les vitesses de corrosion

1-Présentation de l'organigramme :



2- Les courbes de polarisation :

a) Echelle normale :

On présente le cas de l'acier API.5L.X52 à l'état brut et dans une solution neutre de borate de sodium désaérée.

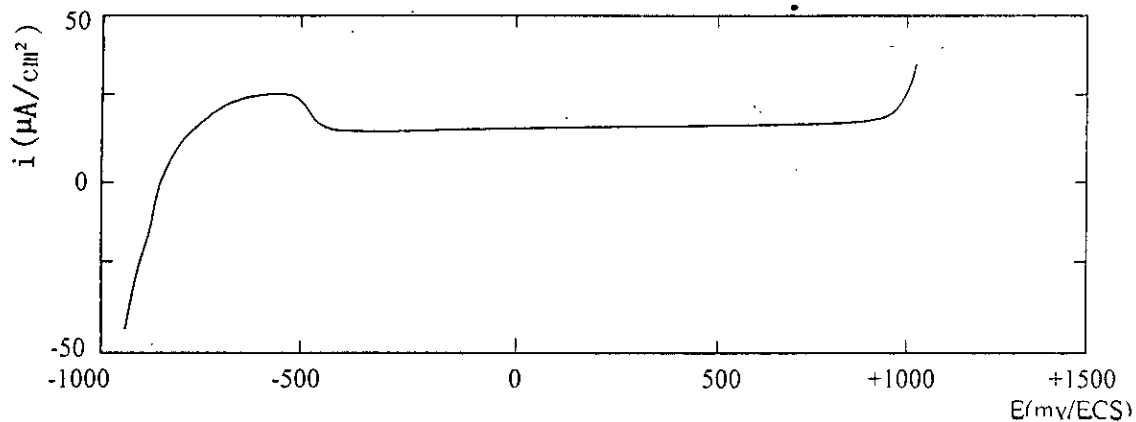


Fig.36- Courbe de polarisation de l'acier API.5L.X52 à l'état brut et dans une solution tampon de borate de sodium désaérée.

On remarque que cette courbe est similaire à celle obtenue par la méthode classique.

b) Echelle semi-logarithmique :

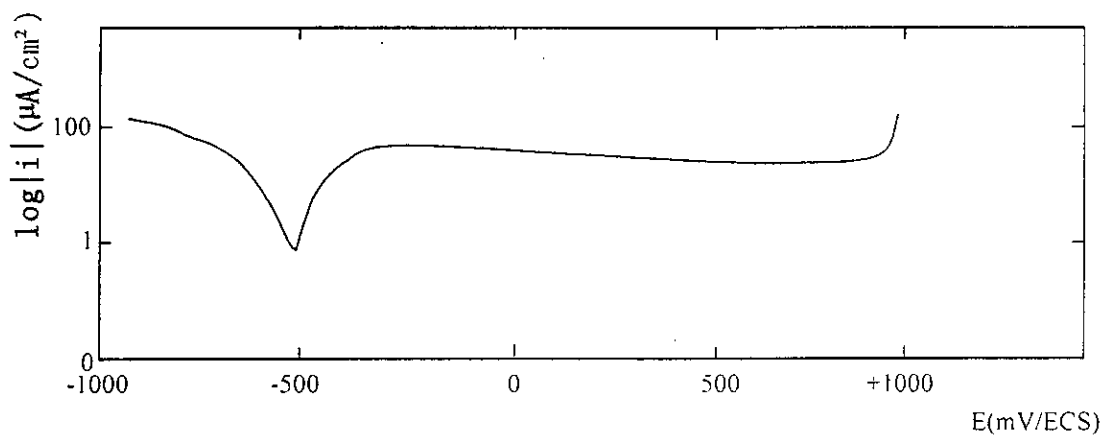


Fig.37 - Courbe de polarisation de l'acier API.5L.X52 à l'état brut et dans une solution tampon de borate de sodium désaérée.

La courbe(figure37) présente deux principales portions, la première est la portion cathodique qui correspond aux valeurs plus négatives du potentiel. La deuxième est la portion anodique. Cette dernière est divisée en trois parties, une partie active qui débute du point de corrosion et se termine lorsque la densité du courant atteint sa valeur critique, qui correspond à la fin de la formation du film passif en donnant un palier de passivation.

A partir du point de la fin de passivation, on observe une augmentation rapide du courant se traduisant par le domaine de transpassivation .

3-Calcul des points critiques :

```
**le point critique **
**calcul du point critique ?oui(1),non(0) :1**
**le domaine des potentiels pour calculer le point critique **
  la borne inferieure=-500
  la borne superieure=-470
  maximum :-500
      25
```

Fig.38 –Exemple d'application du programme pour calculer le point critique de l'acier API.5L.X52 à l'état brut et dans une solution tampon de borate de sodium désaérée

Les différentes valeurs des courants critiques sont données au tableau14 Suivant :

Solution	Acier	Etat	Courant critique ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vitesse De corrosion (mm/an)
Solution tampon de borate de sodium désaérée	API.5L.X52	Brut	25	0,2921536
		Recuit	18	0,2098405
		Trempé	12	0,1310054
Solution tampon de borate de sodium aérée	API.N80	Brut	13	0,1449175
Solution en milieu désaéré et de NaCl(0,3g/l)	API.5L.X52	Brut	11	0,117673
		Recuit	9	0,09854439
		Trempé	9,5	0,1054999
Solution en milieu aéré et de NaCl(0,3g/l)	API.N80	Brut	7,5	0,0753571
Solution en milieu désaéré et de NaCl(30g/l)	API.5L.X52	Brut	28	0,3188185
		Recuit	23	0,2654888
		Trempé	24	0,2701262
Solution en milieu aéré et de NaCl(30g/l)	API.N80	Brut	27,5	0,3133696
Solution en milieu désaéré et de H ₂ SO ₄ (0.01N)	API.5A grade J55	Brut	5,5	0,0556483
		Recuit	4	0,0365192
		Trempé	5	0,0440548
Solution en milieu aéré et de H ₂ SO ₄ (0.01N)	API.5AXgrade P110	Brut	3	0,0289835
Solution en milieu désaéré et de H ₂ SO ₄ (1N)	API.5A gradeJ55	Brut	9,5	0,0985439
		Recuit	7,5	0,0799944
		Trempé	8,5	0,0869505
solution en milieu aéré et de H ₂ SO ₄ (1N)	API.5AXgrade P110	Brut	9	0,0869505
Solution en milieu aéré et de H ₂ SO ₄ (1N ,400t)	API.5A gradeJ55	Brut	3,5	0,0289835
Solution en milieu aéré et de H ₂ SO ₄ (1N ,75°C)	API.5AX gradeP110	Brut	35,5	0,4231591

Tableau.14 -les valeurs des courants critiques et des vitesses de corrosion obtenues par la méthode numérique

4-Calcul des vitesses de corrosion:

```
**vitesses de corrosion **  
**l'intensité du courant de corrosion[micA/cm2]**  
Icorr=6,2421  
**la vitesse de corrosion[mm/an]**  
Ve=0,0724
```

Fig.39 - Exemple d'application du programme pour calculer la vitesse de corrosion de l'acier API.N80 à l'état brut dans une solution de 0,3g/l aérée

Les différentes valeurs des vitesses de corrosion sont données dans le tableau .14 précédent.

5-Interpretation:

On peut conclure que l'utilisation de la méthode numérique nous a permis d'avoir des résultats plus précis, et qui sont en coïncidence avec ceux obtenus par la première méthode classique.

Conclusions:

Cette recherche est une contribution à l'étude de la corrosion des aciers faiblement alliés utilisés en industrie pétrolière aux états brut, recuit et trempé en présence et en absence d'une agitation. Ainsi, nous nous retrouvons confrontés à étudier la dureté des quatre aciers aux trois états, et à représenter la micrographie des quatre échantillons aux milieux agité et non agité. D'autre part, l'effet de NaCl et H₂SO₄ sur la sensibilité à la corrosion de ces aciers a été mis en évidence. L'état brut des aciers API.5L.X52 et API.5A grade J55 correspond à une structure ferrito-perlitique. Pour ce qui est des aciers API.5AX grade P110 et API.N80 correspond à une structure bainitique .

L'état recuit de tous les aciers s'accompagne d'une chute de la valeur de la dureté. mais, l'état trempé y présente une augmentation très large .

Dans une solution tampon de borate de sodium. les courbes de polarisation présentent le cas typique d'un métal passivable. Cette passivation apparaît dans cette solution tampon de borate et disparaît dans les acides sulfuriques et les chlorures de sodium .

L'augmentation de la concentration des ions de Cl⁻ et de SO₄⁻² s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de corrosion car ces ions diminuent le pouvoir des pellicules qui couvrent la surface du métal.

L'état recuit donne une certaine diminution de la vitesse de corrosion par rapport à l'état brut, tandis que, l'état trempé présente une légère augmentation par rapport à l'état recuit. Ce changement est dû à la distribution de l'élément du carbone dans la matrice.

La corrosion se propage difficilement d'un site à un autre, et la propagation dans une plage soit plus rapide qu'une autre grâce à la composition chimique de chaque plage. Par conséquent, la diminution de la vitesse de corrosion peut avoir comme origine d'une part la diminution de l'énergie libre due à la diminution de la surface des joints de grains engendrée par le grossissement du grain, et d'autre part par la distance séparant les zones ferritiques et les zones de cémentite.

La vitesse de corrosion diffère d'une structure à une autre, et elle augmente avec l'augmentation de la température de l'électrolyte .

Les ions de Cl⁻ et de SO₄⁻² ont une mobilité plus considérable à une température plus élevée.

A partir de la conclusion qu'on a tiré. Nous proposons l'approfondissement des connaissances des propriétés de la corrosion par des recherches plus approfondies portant sur d'autres facteurs non traités comme les contraintes, les ségrégations, les inclusions et ses influences sur la corrosion.

Ainsi, l'étude de l'influence des distances entre les lamelles de la perlite sur la corrosion et l'influence de la structure sur la corrosion par piqûre sont nécessaires.

Il est également préférable d'introduire les méthodes numériques comme l'analyse d'image, tracer les courbes de polarisation, calculer les points critiques et les vitesses de corrosion, etc....

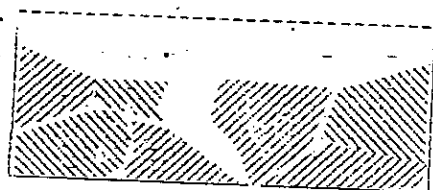
Références bibliographiques :

- [1] Spécification API ,trente quatrième édition ,1984.
- [2] S.MARK WILHEIM et NORMAN HACKER,J.Electrochim.S, vol 1668,P128,1981.
- [3] D.LONDOLT,traité des matériaux ,Vol 12:corrosion,ed.presses polytechniques et universitaires romandes ,1993.
- [4] C.CHAUSSIN,G.HILLY,metallurgie,T1:alliages métalliques ,deuxième ed .dunod ,1976.
- [5] C.CHAUSSIN et G.HILLY, métallurgie ,Tome1, dixième édition,dunod,1984.
- [6] N.BOUAOUADJA, matériaux métalliques ,O.P.U,1992.
- [7] J.BENARD ,métallurgie générale ,MASSON and CIE, paris,1965.
- [8] H.UHLIG ,corrosion et protection, dunod, paris ,1970.
- [9] Metals Handbook ,Ninth edition,Vol 13,page 32,1986.
- [10] J.POKORNY, Album de metallographie,ed.cessid,1971.
- [11] N.S.RAWAI,G.UDAYABHA et R.K.ARORA, studies on the effect of chlorid ions on the inhibition of compound in sulfuric acid medium,transaction of the SAEST,Vol 20,N° 2-3 P63,1985.
- [12] G.V.AKIMOV théorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux ,dunod,1957.
- [13] J.BESSON , précis de thermodynamique et cinétique électrochimique, édition ellipses,1984.
- [14] Techniques de l'ingénieur,M152,M150.
- [15] R.BURSTEIN,B.KABANOV,discussion FARADAY,S.O.C,Vol 1,page 250,1979.
- [16] G.P.RAY,R.A.JARMAN et J.G.THOMAS, corrosion, SC1,Vol 25,N°3,page 171-184,1985.
- [17] J.MARIE,J.PAUL et J.MASOUANE , des matériaux ,deuxième édition ,Ecole polytechnique de Montreal,1985.
- [18] J.BARRALIS et G.MAEDER, précis de métallurgie ,1990.
- [19] H.E.HOMIG ,Metal +eau, la bréviaire de la corrosion,ESSEN,1965.
- [20] L.FELLONI,P.CANUNAROTA,G.PALOMBARINI et Cr.POLI, british corrosion journal,Vol 13,N°4,page 167,1978.

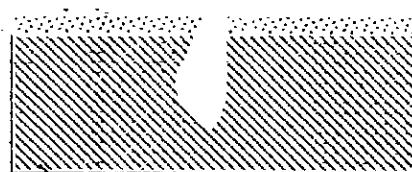
- [21] SEDRICKS, corrosion of stainless steels, 1979.
- [22] M.POURBAIX, atlas des équilibres électrochimiques, ed. Gautier, Vilars et Cie, paris, 1963.
- [23] A.SHORK et K.VIJH, a possible interpretation of the influence of chloride ions on the anodic behaviour of some metals, corrosion science, Vol 11, p167, 1971.
- [24] Corrosion sciences, volume 14, N°15, p 331 - 349, 1974.
- [25] N.CHERMAT, étude du comportement d'un assemblage soudé vis à vis de la corrosion et de son inhibition, thèse de magister, juin, 1992.
- [26] G.BERANGER, corrosion et protection des métaux, ed. les houches, 1981.
- [27] Instructions manual, magnétique stirrer, A-160, SBS, instruments, S.A, spain.
- [28] J.J.LAMOUREUX, précis de corrosion, Beauchemin, ed. Masson et Cie, 1994.
- [29] J.BENARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT, J.TALBOT, métallurgie, ed. Masson et Cie, 1984.
- [30] Metals Handbook, Vol 13: corrosion, Ninth édition, 1987.
- [31] H.DE LEIRIS, métaux et alliages, T2: fer, acier et fonte, collection de l'école nationale supérieure de techniques avancées, ed. MASSON et CIE, paris, 1971.
- [32] H.UHLIG, Corrosion Handbook, printed in U.S.A, mai, 1966.
- [33] J.BARALIS, G.MAEDER, précis de Métallurgie, AFNOR, sixième édition, Nathan, paris, octobre, 1995.
- [34] A.L.MALYCHEV, G.N.NIKOLAEV, G.A.C.CHOUVALOV, technologie des métaux, édition. école supérieure, Moscou, 1965.
- [35] M.BALLAY, J.BENARD, G.CHAUDRON, J.DUFLOT, P.LACOMBE, A.PORTEVIN, introduction à l'étude de la corrosion métallique dans les industries pétrolières et chimiques, SEDES, paris, 1952.
- [36] M.ROCHE, Tome 1, premier fascicule, protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers, 1978.
- [37] L.LACOURCELLE, protection contre la corrosion, Boudin, paris, 1976.

Annexes:

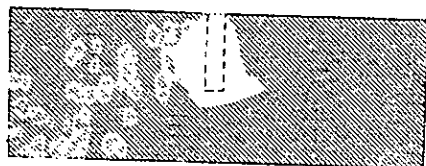
1-les principaux types de corrosion:



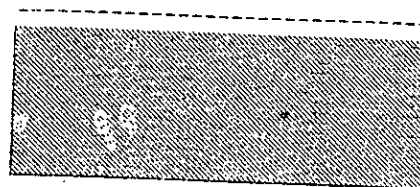
1-corrosion intergranulaire



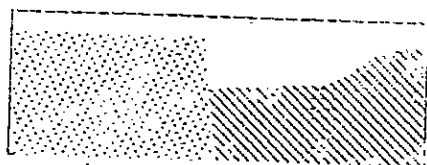
2-corrosion par piqûre



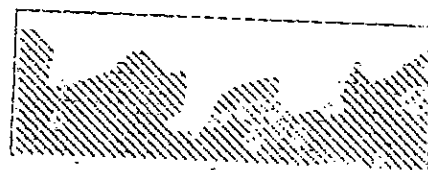
3-corrosion caverneuse



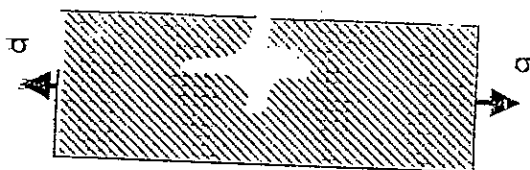
4-corrosion uniforme



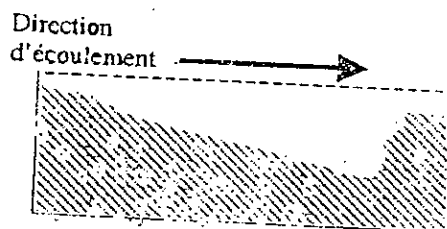
5-corrosion galvanique



6-corrosion sélective



7-corrosion sous contrainte



8-corrosion- érosion

2-Programme de calcul des paramètres électrochimiques:

```
Séries menu(** les séries des essais des aciers (E1,...,E12)**),...
'série N°1:corrosion en milieu désaéré et de borate(PH 8.4,T25°C)',...
'série N°2:corrosion en milieu aéré et de borate(PH 8.4,T25°C)',...
'série N°3:corrosion en milieu désaéré et de NaCl (0.3G/L,T25°C)',...
'série N°4: corrosion en milieu aéré et de NaCl (0.3G/L,T25°C)',...
'série N°5: corrosion en milieu désaéré et de NaCl (30G/L,T25°C)',...
'série N°6: corrosion en milieu aéré et de NaCl (30G/L,T25°C)',...
'série N°7: corrosion en milieu désaéré et de H2SO4(0.01N,25°C)',...
'série N°8: corrosion en milieu aéré et de H2SO4(0.01N,25°C)',...
'série N°9: corrosion en milieu désaéré et de H2SO4(1N,25°C)',...
'série N°10: corrosion en milieu aéré et de H2SO4(1N,25°C)',...
'série N°11: corrosion en milieu aéré et de H2SO4 (1N,400t,25°C)',...
'série N°12: corrosion en milieu aéré et de H2SO4 (1N,75°C)',...
'Quit');

if serie==1;
K1=menu('serieN°1: corrosion en milieu désaéré et de borate(8.26,T25°C)',...
'acierE1',...
'acierE2',...
'acierE3',...
'acierE4',...
'acierE5',...
'acierE6',...
'acierE7',...
'acierE8',...
'acierE9',...
'acierE10',...
'acierE11',...
'acierE12',...
'menu principal', 'Quit');
end;

if serie==2;
K2=menu('serieN°2:corrosion en milieu aéré et de borate(ph8.4,T25°C)',...
'acierE1',...
'acierE2',...
'acierE3',...
'acierE4',...
'acierE5',...
'acierE6',...
'acierE7',...
'acierE8',...
'acierE9',...
```

```
'acierE10',...  
'acierE11',...  
'acierE12',...  
'menu principal', 'Quit');  
end;
```

```
if serie==3;  
K3=menu('serieN°3:corrosion en milieu désaéré et de NaCl(0,3G/L,25°C)',...  
'acierE1',...  
'acierE2',...  
'acierE3',...  
'acierE4',...  
'acierE5',...  
'acierE6',...  
'acierE7',...  
'acierE8',...  
'acierE9',...  
'acierE10',...  
'acierE11',...  
'acierE12',...  
'menu principal','Quit');  
end;
```

```
if serie==4;  
K4=menu('serieN°4:corrosion en milieu aéré et de NaCl(0.3g/l,T25°C)',...  
'acierE1',...  
'acierE2',...  
'acierE3',...  
'acierE4',...  
'acierE5',...  
'acierE6',...  
'acierE7',...  
'acierE8',...  
'acierE9',...  
'acierE10',...  
'acierE11',...  
'acierE12',...  
'menu principal', 'Quit');  
end;
```

```
if serie==5;  
K5=menu('serieN°5:corrosion en milieu désaéré et de NaCl(30g/l,T25°C)',...  
'acierE1',...  
'acierE2',...  
'acierE3',...  
'acierE4',...  
'acierE5',...  
'acierE6',...  
'acierE7',...  
'acierE8',...
```

```
'acierE9',...
'acierE10',...
'acierE11',...
'acierE12',...
'menu principal', 'Quit');
end;
```

```
if serie==6; -
```

```
K6=menu('serieN°6:corrosion en milieu aéré et de NaCl(30g/l,T25°C)',...
```

```
'acierE1',...
```

```
'acierE2',...
```

```
'acierE3',...
```

```
'acierE4',...
```

```
'acierE5',...
```

```
'acierE6',...
```

```
'acierE7',...
```

```
'acierE8',...
```

```
'acierE9',...
```

```
'acierE10',...
```

```
'acierE11',...
```

```
'acierE12',...
```

```
'menu principal', 'Quit');
```

```
end;
```

```
if serie==7;
```

```
K7=menu('serieN°7:corrosion en milieu désaéré et de H2SO4(0.01N,T25°C)',...
```

```
'acierE1',...
```

```
'acierE2',...
```

```
'acierE3',...
```

```
'acierE4',...
```

```
'acierE5',...
```

```
'acierE6',...
```

```
'acierE7',...
```

```
'acierE8',...
```

```
'acierE9',...
```

```
'acierE10',...
```

```
'acierE11',...
```

```
'acierE12',...
```

```
'menu principal', 'Quit');
```

```
end ;
```

```
if serie==8;
```

```
K8=menu('serieN°8:corrosion en milieu aéré et de H2SO4(0.01N,T25°C)',...
```

```
'acierE1',...
```

```
'acierE2',...
```

```
'acierE3',...
```

```
'acierE4',...
```

```
'acierE5',...
```

```
'acierE6',...
```

```
'acierE7',...
```

```
'acierE8',...  
'acierE9',...  
'acierE10',...  
'acierE11',...  
'acierE12',...  
'menu principal','Quit');  
end ;
```

```
if serie==9;  
K9=menu('serieN°9:corrosion en milieu désaéré et de H2SO4(1N,T25°C)',...  
'acierE1',...  
'acierE2',...  
'acierE3',...  
'acierE4',...  
'acierE5',...  
'acierE6',...  
'acierE7',...  
'acierE8',...  
'acierE9',...  
'acierE10',...  
'acierE11',...  
'acierE12',...  
'menu principal','Quit');  
end ;
```

```
if serie==10;  
K10=menu('serieN°10:corrosion en milieu aéré et de H2SO4(1N,T25°C)',...  
'acierE1',...  
'acierE2',...  
'acierE3',...  
'acierE4',...  
'acierE5',...  
'acierE6',...  
'acierE7',...  
'acierE8',...  
'acierE9',...  
'acierE10',...  
'acierE11',...  
'acierE12',...  
'menu principal','Quit');  
end ;
```

```
if serie==11;  
K11=menu('serieN°11:corrosion en milieu désaéré et de H2SO4(1N, 400t,T25°C)',...  
'acierE1',...  
'acierE2',...  
'acierE3',...  
'acierE4',...  
'acierE5',...  
'acierE6',...
```

```
'acierE7',...  
'acierE8',...  
'acierE9',...  
'acierE10',...  
'acierE11',...  
'acierE12',...  
'menu principal','Quit');  
end ;
```

```
if serie==12;  
K12=menu('serieN°12:corrosion en milieu aéré et de H2SO4(1N, T75°C)',...  
'acierE1',...  
'acierE2',...  
'acierE3',...  
'acierE4',...  
'acierE5',...  
'acierE6',...  
'acierE7',...  
'acierE8',...  
'acierE9',...  
'acierE10',...  
'acierE11',...  
'acierE12',...  
'menu principal','Quit');  
end ;
```

```
loadyo .mat
```

```
If K1==1 ;corros(yo1,M,n,R) ;end  
If K1==2 ;corros(yo2,M,n,R) ;end  
If K1==3 ;corros(yo3,M,n,R) ;end  
If K1==4 ;corros(yo4,M,n,R) ;end  
If K1==5 ;exper ;end
```

```
If K2==1 ;corros(yo5,M,n,R) ;end  
If K2==2 ;corros(yo6,M,n,R) ;end  
If K2==3 ;corros(yo7,M,n,R) ;end  
If K2==4 ;corros(yo8,M,n,R) ;end  
If K2==5 ;exper ;end
```

```
If K3==1 ;corros(yo9,M,n,R) ;end  
If K3==2 ;corros(yo10,M,n,R) ;end  
If K3==3 ;corros(yo11,M,n,R) ;end  
If K3==4 ;corros(yo12,M,n,R) ;end  
If K3==5 ;exper ;end
```

```
If K4==1 ;corros(yo13,M,n,R) ;end  
If K4==2 ;corros(yo14,M,n,R) ;end  
If K4==3 ;corros(yo15,M,n,R) ;end  
If K4==4 ;corros(yo16,M,n,R) ;end  
If K4==5 ;exper ;end
```

```
If K5==1 ;corros(yo17,M,n,R) ;end  
If K5==2 ;corros(yo18,M,n,R) ;end  
If K5==3 ;corros(yo19,M,n,R) ;end  
If K5==4 ;corros(yo20,M,n,R) ;end  
If K5==5 ;exper ;end
```

```
If K6==1 ;corros(yo21,M,n,R) ;end  
If K6==2 ;corros(yo22,M,n,R) ;end  
If K6==3 ;corros(yo23,M,n,R) ;end  
If K6==4 ;corros(yo24 ,M,n,R) ;end  
If K6==5 ;exper ;end
```

```
If K7==1 ;corros(yo25,M,n,R) ;end  
If K7==2 ;corros(yo26,M,n,R) ;end  
If K7==3 ;corros(yo27,M,n,R) ;end  
If K7==4 ;corros(yo28,M,n,R) ;end  
If K7==5 ;exper ;end
```

```
If K8==1 ;corros(yo29,M,n,R) ;end  
If K8==2 ;corros(yo30,M,n,R) ;end  
If K8==3 ;corros(yo31,M,n,R) ;end  
If K8==4 ;corros(yo32,M,n,R) ;end  
If K8==5 ;exper ;end
```

```
If K9==1 ;corros(yo33,M,n,R) ;end  
If K9==2 ;corros(yo34,M,n,R) ;end  
If K9==3 ;corros(yo35,M,n,R) ;end  
If K9==4 ;corros(yo36,M,n,R) ;end  
If K9==5 ;exper ;end
```

```
If K10==1 ;corros(yo37,M,n,R) ;end  
If K10==2 ;corros(yo38,M,n,R) ;end  
If K10==3 ;corros(yo39,M,n,R) ;end  
If K10==4 ;corros(yo40,M,n,R) ;end  
If K10==5 ;exper ;end
```

```
If K11==1 ;corros(yo41,M,n,R) ;end  
If K11==2 ;corros(yo42,M,n,R) ;end  
If K11==3 ;corros(yo43,M,n,R) ;end  
If K11==4 ;corros(yo44 ,M,n,R) ;end  
If K11==5 ;exper ;end
```

```
If K12==1 ;corros(yo45,M,n,R) ;end  
If K12==2 ;corros(yo46,M,n,R) ;end  
If K12==3 ;corros(yo47,M,n,R) ;end  
If K12==4 ;corros(yo48,M,n,R) ;end  
If K12==5 ;exper ;end
```

Function courbe de polarisation (dat,M ,n,R)

```

F=96493 ;
Subplot(2,1,1)
Plot(dat(:,1),dat(:,2))
Title('courbe de polarisation potentiocinetique (Echelle normale)')
Xlabel('E[V/ECS]')
Ylabel('i[micA/cm2]')

Subplot(2,1,2)
Plot(dat(:,1),abs(dat(:,2)))
Title('courbe de polarisation potentiocinetique (Echelle semi-logarithmique)')
Xlabel('E[V/ECS]')
Ylabel('I[micA/cm2]')
disp('**le point critique**')
Optim=('**calcul du point critique ?oui(1),non(0):');
if Optim==1 ;
disp('**donner le domaine des potentiels pour calculer le point critique**')
Opmin=input('la borne inférieure');
Opmax=input('la borne supérieure');
for i=1:max(size(dat));
if (dat(i,1)-Opmin)<=0;NOpmin=i;end;
if (dat(i,1)-Opmax)<=0;NOpmax=i;end;
end;

Ymaximum=Max(dat(NOpMin:NOpMax,2));
for i=NOpMax;
if dat(i,2)==YMaximum;XMaximum=dat(i,1);end;
end;
Maximum=[XMaximum;YMaximum]
Semi-logarithmique(dat(NOpMin:NOpMax,1),abs(dat(NOpMin:NOpMax,2)),...
XMaximum,abs(YMaximum),'rx')
title('courbe de polarisation potentiocinetique (calcul du point critique)')
XLabel('E[V/ECS]')
YLabel('I[micA/cm2]')
end;

disp('**zoom**')
Zoom=input('** présenter le zoom ?oui(1),non(0):');
if Zoom==1 ;
disp('** donner le domaine des potentiels pour présenter le zoom**')
ZMin=input('la borne inférieure');
ZMax=input('la borne supérieure');
for i=1:Max(size(dat));
if (dat(i,1)-ZMin)<=0;NZMin=i;end;
if (dat(i,1)-ZMax)<=0;NZMax=i;end;
end;

semi-logarithmique(dat(NZMin:NZMax,1),abs(dat(NZmin:NZMax,2)))
title('courbe de polarisation potentiocinetique avec le(zoom)')
XLabel('E[V/ECS]')
YLabel('I[micA/cm2]')

```

```
end ;
```

```
disp('** domaine des potentiels totaux **')  
domaine.=[dat(1,1),dat(Max(size(dat)),1)]  
disp('** donner le domaine des potentiels pour l'approximation de la droite cathodique **')  
X1Min=input('la borne inférieure =');  
X1Max=input('la borne supérieure =');  
disp('** donner le domaine des intensités pour l'approximation de la droite anodique **')  
X2Min=input('la borne inférieure =');  
X2max=input('la borne supérieure =');  
fori=1 :Max(size(dat));  
if(dat(i,1)-X1Min)<=0 ;N1Min=i ;Y1Min=dat(i,2) ;end ;  
if(dat(i,1)-X1Max)<=0 ;N1Max=i ;Y1Max=dat(i,2) ;end ;  
if(dat(i,1)-X2Min)<=0 ;N2Min=i ;Y2Min=dat(i,2) ;end ;  
if(dat(i,1)-X2Max)<=0 ;N2Max=i ;Y2Min=dat(i,2) ;end ;  
end ;
```

```
X1=dat(N1Min :N1Max ,1) ;  
Y1=log(abs(dat(N1Min :N1Max ,2))) ;  
X2=dat(N2Min :N2Max,1) ;  
Y2=log(abs(dat(N2Min :N2Max,2))) ;  
a=[0 0;0 0] ;  
b=[0 ;0] ;  
fori=1 :Max(size(X1)) ;  
a(1,1)=a(1,1)+1 ;  
a(1,2)=a(1,2)+X1(i) ;  
a(2,1)=a(2,1)+X1(i) ;  
a(2,2)=a(2,2)+X1(i)^2 ;  
b(1)=b(1)+Y1(i) ;  
b(2)=b(2)+Y1(i)*X1(i) ;  
end ;
```

```
c1=inv(a)*b ;  
Y1M=c1(1)+c1(2)*dat( :,1) ;  
a=[0 0 ;0 0] ;  
b=[0 ; 0] ;  
for i=1 :Max(size(X2)) ;  
a(1,1)=a(1,1)+1 ;  
a(1,2)=a(1,2)+X2(i) ;  
a(2,1)= a(2,1)+X2(i) ;  
a(2,2)= a(2,2)+X2(i)^2 ;  
b(1)=b(1)+Y2(i) ;  
b(2)=b(2)+Y2(i)*X2(i) ;  
end ;
```

```
c2=inv(a)*b ;  
Y2=c2(1)+c2(2)*dat( :,1) ;  
Xint=(c1(1)-c2(1))/(c2(2)-c1(2)) ;  
Yint=exp(c1(1)+c1(2)*Xint) ;  
disp('** donner l'intersection des droites **')
```



```

disp('(Y=c1+c2*X)')
droite1 =c1
droite2=c2
l'intersection des droites=[Xint ;abs(Yint)]
semi-logarithmique(dat( :,1),abs(dat( :,2)),...
dat( :,1),exp([Y1M,Y2M]),'c',...
Xint,abs(Yint),'r*',...
X1Min ,abs(Y1Min),'go' ,...
X1Max ,abs(Y1Max),'go' ,...
X2Min,abs(Y2Min),'go' ,...
X2Max ,abs(Y2Max),'go' )
title('l'extrapolation par la méthode de TAFEL ')
XLabel('E[V/ECS]')
YLabel('I[micA/cm2]')
semi-logarithmique(dat( :,1),abs(dat( :,2)),...
Xint,abs(Yint),'r*',...
X1Min ,abs(Y1Min),'go' ,...
X1Max ,abs(Y1max),'go' ,...
X2Min,abs(Y2Min),'go' ,...
X2Max ,abs(Y2Max),'go' )
title('l'extrapolation par la méthode de TAFEL ')
XLabel('E[V/ECS]')
YLabel('I[micA/cm2]')

if Zoom==1 ;
semi-logarithmique(dat(NZMin :NZMax,1),abs(dat(NZMin :NZMax,2)),...
Xint,abs(Yint),'r*',...
X1Min ,abs(Y1Min),'go' ,...
X1Max ,abs(Y1Max),'go' ,...
X2Min,abs(Y2Min),'go' ,...
X2Max ,abs(Y2Max),'go' )
title('l'extrapolation par la méthode de TAFEL (avec zoom)')
XLabel('E[V/ECS]')
YLabel('I[micA/cm2]')
end ;

disp('** vitesses de corrosion **')
disp('** l'intensité du courant de corrosion[micA/cm2]**')
ÎCorr=Yint
disp('**la vitesse de corrosion [mm/an]**')
Ve=M*ICorr*1e-6*3600*24*365*10/(n*F*R)
End.

```

ملخص :

يعتبر الصدأ من أكثر المشاكل التي تواجهها البنايات المادية أثناء عملها. لذا فهو يعتبر المشكل الأساسي للفولاذ المستعمل في الصناعات البترولية. فدراسة الميكروغرافيا و التصرف الكيميائي استعملنا أربعة أنواع من الفولاذ في ظروف مختلفة وتحت أجواء مختلفة ولتحسين مقاومة هذا الفولاذ للصدأ قمنا بمعالجات حرارية.

Résumé:

Cette recherche est une contribution à l'étude de la corrosion des aciers faiblement alliés utilisés en industrie pétrolière aux états brut, recuit et trempé en présence et en absence d'une agitation. Ainsi, nous nous retrouvons confrontés à étudier la dureté et le comportement électrochimique des quatre aciers aux trois états, et à représenter la micrographie des quatre échantillons aux milieux agité et non agité.

Abstract:

Corrosion is the most costly delétérious mechanism of structural materials in service, then, it is the main problem for steels used in the petroleum industry, for study the hardness, the micrography and the electrochemical behaviour we used four steels in differentes environments and under differentes conditions, and, for improve the corrosion resistance of these steels we used a thermic treatments.

Mots clés:

Aciers, électrochimie, structures métallographiques, traitements thermiques.