

7/96

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE ELECTROCHIMIQUE
DES ACIERS INOXYDABLES
EN MILIEU CHLORURE

Proposé par :

Mme N.CHERMAT
(SONATRACH)

Etudié par :

SEKFAI, A.N.
AHMED NEZIM

Dirigé par :

Mme N.KECHOUD
Mme N.CHERMAT

PROMOTION SEPTEMBRE 1996

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie ce modeste travail

A ma mère

A ma soeur

A ma famille

A mes amis

A la mémoire de M. B. RIAHI

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis de remercier ici tous ceux qui ont apporté leur contribution de près ou de loin à la réalisation de ce travail et en particulier :

- A mes promoteurs : Mme. KECHOUD et Mme. CHERMAT, pour leur disponibilité, l'aide et les conseils qui ont été d'un apport capital.

- A M. ZOUIOUCHE Directeur Général de la SONATRACH ainsi qu'à MM. LONGO, BOUNOUGHAZ du Centre de Recherche et de Développement de SONATRACH.

Je remercie aussi le Commandant SEDKI de l'ERMA pour l'aide fournie.

J'exprime toute ma gratitude à l'équipe du Centre de Recherche et de Développement, aux cadres de SONATRACH, et à l'équipe de la Direction Générale de la Pharmacie Centrale des Hôpitaux dont la disponibilité et l'aide ont été remarquables.

Tous mes remerciements vont aussi aux membres du jury qui ont bien voulu analyser et commenter ce travail.

RESUME

Cette étude a porté sur le comportement électrochimique des aciers inoxydables, utilisés par l'industrie pétrolière, dans différents milieux de corrosion. Elle a permis de mettre en évidence l'influence, sur les propriétés électrochimiques, des différents facteurs tels que la structure de l'acier, la teneur de ses éléments d'alliage et sa mise en forme.

Après la caractérisation de la composition chimique et de la structure des aciers étudiés, on a effectué l'étude électrochimique, par la méthode potentiocinétique, dont les paramètres sont la teneur en chlorures de la solution d'une part, et son pH d'autre part.

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

II-1 INTRODUCTION -----	28
II-2 ETUDE METALLOGRAPHIQUE -----	28
II-2-1 Présentation des matériaux étudiés-----	28
II-2-2 Caractérisation des échantillons-----	28
II-2-2-1 Caractérisation de la composition chimique-----	28
II-2-2-2 Caractérisation microstructurale-----	29
II-3 ETUDE POTENTIOCINETIQUE -----	31
II-3-1 Appareillage utilisé-----	31
II-3-2 Electrode de travail-----	31
II-3-3 Electrolytes -----	34
II-3-4 Techniques expérimentales-----	34
II-3-5 Conduite des essais-----	34

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 INTRODUCTION -----	36
III-2 RESULTATS DE L'ETUDE METALLOGRAPHIQUE -----	36
III-2-1 Composition chimiques des aciers-----	36
III-2-2 Observation micrographique-----	38
III-3 RESULTATS DE L'ETUDE POTENTIOCINETIQUE -----	45
III-3-1 Présentation des courbes obtenues par la méthode potentiocinetique-----	45

III-3-1-1 Courbe de polarisation potentiocinétique dans une solution de 4% de NaCl et de pH = 4-----	47
III-3-1-2 Courbe de polarisation potentiocinétique dans une solution de 25% de NaCl et de pH = 4-----	50
III-3-1-3 Courbe de polarisation potentiocinétique dans une solution 0.1M de Na ₂ SO ₄ pH = 4-----	53
III-3-1-4 Courbe de polarisation potentiocinétique dans une solution 0.1M de Na ₂ SO ₄ pH = 7.6-----	55
III-4 DISCUSSIONS -----	58
III-4-1 Influence des facteurs métallurgiques -----	58
III-4-1-1 Influence de la structure-----	58
III-4-1-2 Influence des éléments d'alliage -----	60
III-4-2 Influence du milieu-----	62
III-4-2-1 Influence des chlorures-----	62
III-4-2-2 Influence du pH-----	67
CONCLUSIONS -----	69
RECOMMANDATIONS -----	71
BIBLIOGRAPHIE -----	72

LISTE DES SYMBOLES :



i_{cr} : densité de courant critique (A/cm²)

E_{cr} : potentiel critique (V)

E_p : potentiel de passivation (V)

i_p : densité de courant de passivation (A/cm²)

E_t : potentiel de transpassivation (V)

E_{pic} : potentiel de piqûration (V)

E_{cor} : potentiel de corrosion (V)

i_{cor} : densité de courant de corrosion (A/cm²)

HV : dureté Vickers

ECS : Electrode au calomel saturé

INTRODUCTION :

L'utilisation par la société SONATRACH de produits tubulaires en acier au carbone dans l'industrie pétrolière s'est révélée très insatisfaisante, en raison de l'importante détérioration de ces aciers en présence de dioxyde de carbone. Ce qui a conduit à la substitution de ces aciers par des aciers inoxydables.

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

Ce mémoire sera présenté sous forme de trois chapitres :

-Chapitre I : qui résume l'étude bibliographique des aciers inoxydables et de leur comportement électrochimique

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

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

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

CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE

I-1 PREMIERE PARTIE : LES ACIERS INOXYDABLES ET LEURS PROPRIETES

I-1-1 Définition :

Les aciers inoxydables sont des alliages à base de fer contenant au moins 10,5 % de chrome. Peu d'aciers inoxydables ont une teneur en chrome supérieure à 30 % ou une teneur en fer inférieure à 50 %.

D'autres éléments d'alliage sont utilisés, soit pour améliorer la résistance à la corrosion (Mo, N, Ni, Cu, S, Ti, Nb), soit pour obtenir des structures dont les diverses propriétés sont adaptées aux diverses utilisations envisagées : propriétés mécaniques en premier lieu, dureté, aptitude à l'écroutissage, stabilité structurale et dimensionnelle, aptitude à la mise en forme par moulage, forgeage, usinage ou encore soudage (N, C, Ni, Cu, Al...). Dans certain cas, des propriétés particulières sont requises, telles que l'amagnétisme, la conductibilité thermique ou électrique, coefficient de dilatation [1].

Leur dénomination d'aciers inoxydables est due à la présence d'un film invisible et adhérent d'oxyde riche en chrome qui se forme au contact du métal avec l'oxygène. Ce qui confère à ces aciers une grande résistance aux milieux corrosifs, dans des limites étendues de températures [2].

Les différents types d'aciers inoxydables se distinguent essentiellement par leur structure cristallographique. L'addition des éléments d'alliages modifie en effet la structure cristallographique du fer, qui est normalement cubique centré (fer α , ou fer δ à haute température), pour obtenir une structure cubique à faces centrées ou γ . Dans certain cas, cette dernière peut se transformer par un processus rapide γ - α de trempe, comme dans les aciers ordinaires, en martensite plus ou moins dure. Cette dureté et les propriétés mécaniques élevées qui résultent de la transformation martensitique sont dues aux contraintes importantes qui subsistent dans le réseau cristallin. Cette transformation se produit, sans mouvement notable d'atomes (sans diffusion), par basculement des plans cristallins [1].

Les éléments favorisant la forme gamma sont dits gammagènes : tels que le carbone, l'azote, le nickel et le cuivre. Par contre d'autres éléments comme le chrome, le silicium, le

molybdène, l'aluminium, le titane et le niobium ... stabilisent la forme alpha, ce sont des éléments dits alphagènes [1].

I-1-2 Principales familles d'aciers inoxydables :

I-1-2-1 Aciers austénitiques :

Ce sont des aciers amagnétiques de structure cubique à faces centrées. Ils contiennent à la fois du chrome, plus de 15 % environ, et du nickel, plus de 8 %, de telle sorte que la structure austénitique est stable à toutes les températures. Ce qui leur confère une bonne résistance à haute température et d'excellentes propriétés cryogéniques [1,3].

On peut aussi y trouver du manganèse jusqu'à 15 %. D'autres éléments d'alliage tels que Ti, Nb, Al, Mo, Cu, Si y sont ajoutés pour résister à la corrosion par piqûres. Les éléments S et Se améliorent l'usinabilité [3].

I-1-2-2 Aciers ferritiques :

Alliages au chrome d'une structure cubique centrée, avec une teneur en chrome allant de 10,5 à 30 %; Ces aciers sont ferromagnétiques et ils ont une bonne ductilité et déformabilité, leur résistance à haute température est faible par rapport aux aciers austénitiques [3].

On peut avoir éventuellement des additions de Mo, Ti, Ni, Nb, Al, Si, Cu ou encore du Zr . Les compositions chimiques sont telles que ces alliages restent à toutes les températures ferritiques, car ils ne présentent pas de point de transformation. Leur résistance à la corrosion est sensiblement supérieure à celle des aciers martensitiques de composition analogue, mais leurs propriétés mécaniques sont plus faibles [1].

I-1-2-3 Aciers martensitiques :

Ce sont essentiellement des aciers au chrome et au carbone qui possèdent une structure martensitique quadratique centrée.

Ils ont un comportement comparable aux aciers à traitements thermiques classiques. Ils sont ferromagnétiques durcissables par traitements thermiques et sont généralement résistants à la corrosion dans un environnement peu agressif. Leur trempabilité est excellente [3].

Leur teneur en chrome varie de 10,5 à 18,5 % avec des additions éventuelles de nickel allant jusqu'à 7 à 8 %. Le carbone quant à lui peut dépasser les 1,2 %, les additions de Mo, Al, Cu, Ti sont de l'ordre de 1 %. [1,3]. Les teneurs de chrome et de carbone se compensent mutuellement afin d'assurer à l'acier une structure martensitique, le chrome étant un élément alphagène alors que le carbone est un élément gammagène . Les excès de carbone étant présents pour améliorer la résistance à l'usure [3].

Des éléments d'addition tels que le Nb, Si, W, et V peuvent être ajoutés pour modifier la réaction de trempe. S et Se sont ajoutés pour améliorer l'usinabilité [3].

La structure martensitique obtenue par trempe à partir du domaine austénitique confère à ces aciers de très bonnes propriétés mécaniques. Mais la résistance à la corrosion est en général tout juste suffisante pour l'emploi dans des conditions relativement peu agressives . Des trempes thermiques de revenu permettent d'ajuster les propriétés en modifiant la structure. Les propriétés mécaniques sont améliorées par l'élévation de la teneur en carbone de 0,1 à 0,5 %. Cela au détriment de la résistance à la corrosion , car l'augmentation de la teneur en carbone favorise la précipitation de carbures de chrome , avec des risques accrus de corrosion intergranulaire même dans des milieux assez peu agressifs.

Les propriétés mécaniques peuvent aussi être augmentées par durcissement structural, avec durcissement de phases durcissantes à base de cuivre ou de phases particulières telles que les phases Ni_3Ti ou de Ni_3Al . On peut ainsi compenser au moins en partie la diminution de la teneur en carbone jusqu'à des niveaux assez faibles inférieurs à 0,1 % de façon à réduire les risques de corrosion intergranulaire [1].

Les additions de molybdène et de cuivre améliorent la résistance à la corrosion, d'autant plus qu'elles sont effectuées à des alliages à faibles teneurs en carbone, inférieures à 0,1 % .

I-1-2-4 Aciers austéno-ferritiques (duplex) :

Il s'agit d'aciers biphasés à base d'austénite et de ferrite. Les aciers austéno-ferritiques ont en général une très grande résistance à la corrosion comparable à celle des aciers austénitiques , ainsi qu'une bonne ductilité et une bonne résistance à la rupture ce qui augmente la résistance à la corrosion par fissuration [3].

Les teneurs en chrome des aciers austéno-ferritique vont de 20 à 25% ou 27%, les teneurs en Nickel vont de 4 à 8%, avec des additions de 1 à 2% ou 3% de cuivre et/ou de molybdène.

I-1-2-5 Aciers à durcissement structural :

Avec ces aciers, on met en oeuvre l'amélioration des propriétés de résistance par la précipitation d'une seconde phase (mécanisme d'entrave au mouvement des dislocations) . Cette phase est constituée par une fine précipitation de composés intermétalliques [4].

Ces structures sont obtenues par un traitement thermique qui consiste en une hypertrempe conduisant à une solution solide saturée, suivie d'un revenu au cours duquel a lieu la précipitation du composé intermétallique [4].

I-2 DEUXIEME PARTIE : CORROSION ET ELECTROCHIMIE

I-2-1 Définition de la corrosion :

La corrosion bien que phénomène très complexe, peut être définie de manière simple comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant, elle est liée à la nature du métal , aux conditions d'emploi et au temps [5].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivants différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [6].

- **Corrosion chimique** : Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, apparaît un phénomène dit de corrosion sèche. Si le réactif est liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même. Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique [6].

- **Corrosion électrochimique** : Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile; un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées [6].

- **Corrosion biochimique** : C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées [6].

- **Corrosion accompagnée d'érosion, corrosion par cavitation** : La corrosion accompagnée d'érosion est due à l'action de particules solides telles que le sable, dans une canalisation contenant un liquide en mouvement. La corrosion par cavitation est due à la présence de bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation [6].

I-2-2 Principaux facteurs de corrosion

Les principaux facteurs qui conditionnent l'importance et la nature de la corrosion interne des puits et des installations de surface sont :

- **Facteurs dépendant du milieu d'attaque:** La présence d'eau liquide au contact des parois, d'oxygène dissous, la présence de chlorures, la présence de bactérie, la concentration du réactif, le pH, les paramètres physiques tels que la température et la pression du milieu, l'addition d'inhibiteurs.

- **Facteurs dépendant de la nature du métal :** Composition chimique, impuretés, additions, traitements thermiques et mécaniques, procédés d'élaboration.

- **Facteurs dépendant des conditions d'emploi :** Etat de surface, conditions d'entretien et d'assemblage, moyens de protection, forme de la pièce, soudure .

- **Facteurs dépendant du temps:** Températures, tensions mécaniques, conditions d'entretien.[5]

I-2-3 Différentes formes de la corrosion des aciers inoxydables :

Il existe plusieurs formes de corrosion dans les aciers inoxydables dont les principales sont énumérées ci-dessous :

- **Corrosion générale ou uniforme :** elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte [5].

- **Corrosion par piqûres :** type de corrosion localisée, induite en surface par dépassivation locale dans des conditions localement réductrices. Elle se traduit en surface par la formation de trous étroits et qui peuvent progresser rapidement en profondeur [4,6].

- **Corrosion par crevasses ou caverneuse :** Tous les types d'aciers inoxydables sont susceptibles de subir une corrosion par crevasses. Cette forme d'attaque est liée à des phénomènes d'hydrolyse et en conséquent à une diminution locale du pH [4].

- **Corrosion sous tensions** : Due à la présence de contraintes de diverses origines (externe, soudage, traitement mécanique) et de milieu chloruré [4].

- **Corrosion intergranulaire** : Elle est due en générale à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains qui conduit à une perte de la résistance mécanique du métal [4,6].

I-2-4 Corrosion par piqûres :

Les aciers inoxydables, au même titre que les métaux passivables, sont sensibles à un phénomène de corrosion par piqûres. Il se caractérise par l'apparition d'attaques locales ponctuelles et rapides après une phase d'amorçage qui peut être plus au moins longue.

Ce processus se produit principalement en milieux chlorurés contenant de l'oxygène ou un oxydant.

Mécanisme de la corrosion par piqûres:

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

- adsorption d'ion Cl^- à l'interface métal / solution
- pénétration des ions Cl^- dans le film et formation de chlorures
- accélération de la dissolution anodique par formation d'un composé du type MCl_n

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

Ensuite, la deuxième phase de propagation se poursuit, le fond d'une piqûre peut être assimilé à une microcrevasse; les échanges avec l'extérieur sont d'autant plus faibles que la profondeur de la piqûre est grande [7].

Sites d'amorçage :

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

Les sulfures , spécialement les sulfures de manganèse , ont un effet particulièrement nocif. En effet, ils sont attaqués par le milieu corrosif provoquant une acidification locale et un enrichissement en espèces soufrées, phénomènes très défavorables. L'addition de titane provoque la formation de sulfures de titane plus stables et donc limite les dangers de sulfures MnS.

D'autres inclusions, telles que les oxydes, sont plus stables; mais elle sont à l'origine de décohésion à l'interface matrice / solution. Ces petites cavités constituent des microcrevasses engendrant la formation de piqûres.

Les précipitations de carbures peuvent provoquer des déchromisation, locales qui sont des zones moins résistantes à la piqûre et donc source d'amorçage [7].

I-2-5 Passivité des aciers inoxydables :

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi inactive par formation d'une couche de passivation .

Actuellement, on pense que le stade initial de formation de cette couche est une adsorption d'ions OH^- conduisant à un composé d'adsorption qui évolue rapidement (Al, Ti, Zr, Nb, Ta) ou beaucoup plus lentement (Cr, Fe, Co, Ni) [4].

Les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à cette couche protectrice appelée aussi couche passive qui permet une séparation entre le métal et son milieu environnant.

Le degré de protection est fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde, de sa continuité, de sa cohérence, de son adhésion au métal et de la diffusivité de l'oxygène dans l'oxyde. A haute température le processus de protection est le même. Cependant à basse température il ne se forme pas de couche de véritable oxyde mais il se forme un film d'ions hydratés. La passivité existe sous certaines conditions dont le domaine dépend de l'environnement de la famille et de la composition de ces aciers [3].

Les propriétés anticorrosion des aciers inoxydables peuvent être fortement affectées par les conditions de surface, le mode de fabrication, le design [3].

I-2-6 Courbes de polarisation des aciers inoxydables :

La courbe de polarisation d'un métal susceptible de se passiver a l'allure de celle de la figure n° 1. Cette courbe se compose de deux branches cathodique et anodique. La branche cathodique varie des potentiels les moins nobles jusqu'au point de corrosion de potentiel E_{corr} et de la densité de courant i_{corr} . Ce point est représenté sur la courbe par un pic ayant l'intensité la plus faible. La branche anodique commence à partir de ce même point et varie vers des valeurs supérieures de potentiel, et se divise en trois domaines.

Le premier domaine est le domaine actif, qui est représenté sur la courbe par l'augmentation de la densité de courant jusqu'au point de transition activité passivité (E_{cr} , i_{cr}) qui correspond au point où la valeur de la densité de courant est maximale. Cette valeur est appelée densité critique i_{cr} . A partir de ce point la densité chute brutalement jusqu'à la valeur i_p (densité de courant de passivation). Ce point correspond au début du second domaine appelé domaine de passivation, où le courant reste constant jusqu'au point dont la valeur de potentiel est E_t en l'absence de chlorures et E_{pic} en présence de chlorures. A partir de ce point commence le dernier domaine appelé transpassivité qui correspond à un nouveau domaine d'activité [8,9].

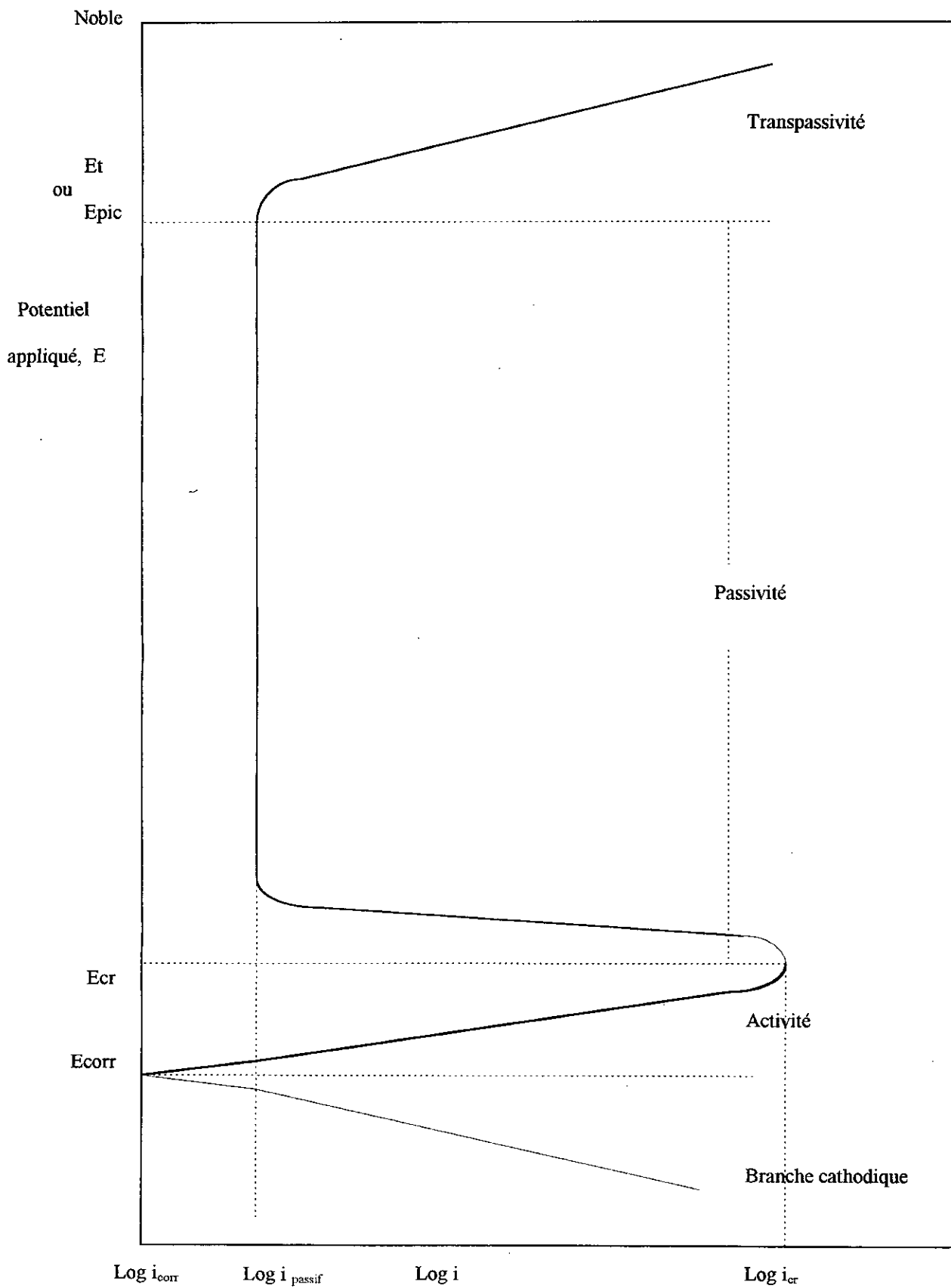


Figure n°1 : Courbe de polarisation d'un acier inoxydable [9]

Dans une solution exempte de chlorures ce point correspond au dégagement d'oxygène par électrolyse de l'eau. En présence de chlore le film passif se rompt pour des valeurs inférieures du potentiel. La rupture du film est accompagnée par la formation de piqûres à la surface du métal. Ce potentiel est appelé potentiel de piqûration [9].

I-2-7-1 Action des chlorures sur la passivité :

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

En s'appuyant sur la théorie d'adsorption, Cl^- s'adsorbe plus facilement à la surface du métal, il favorise l'hydratation des ions métalliques en solution : c'est à dire qu'il augmente le courant d'échange de la dissolution anodique de ces métaux au-dessus de la valeur qui existe lorsque la surface est recouverte d'oxygène par exemple; le métal continu à se dissoudre, formant des ions à plus basse valence, en accord avec la loi de FARADAY.

La rupture de la passivité par Cl^- se produit localement sur des sites préférentiels qui sont peut être déterminés par de petites variations de la structure du film passif ou de son épaisseur. Des densités de courants élevées à l'anode produisent de grandes vitesses de pénétration dans le métal, accompagnées d'une protection cathodique de la surface du métal entourant immédiatement l'anode. Ceci fixe la position des anodes et conduit à une corrosion du type " par piqûres ". C'est pourquoi plus le passage du courant et la protection cathodique seront grands dans une piqûre, plus il sera difficile à une autre piqûre de prendre naissance dans son voisinage. Ainsi, le nombre de piqûres profondes par unité de surface est généralement plus faible que celui des piqûres peu profondes [10].

Selon J.Sedricks [9] l'augmentation de la concentration des chlorures dans une solution d'acide sulfurique a pour effet la diminution de la résistance du film passif ainsi que l'aptitude à la passivation des aciers inoxydables. Cette influence est exprimée par la figure n°2 où la largeur du domaine de passivation ainsi que le potentiel de piqûration diminuent avec l'augmentation de la concentration en chlorures, alors que la densité de courant critique augmente.

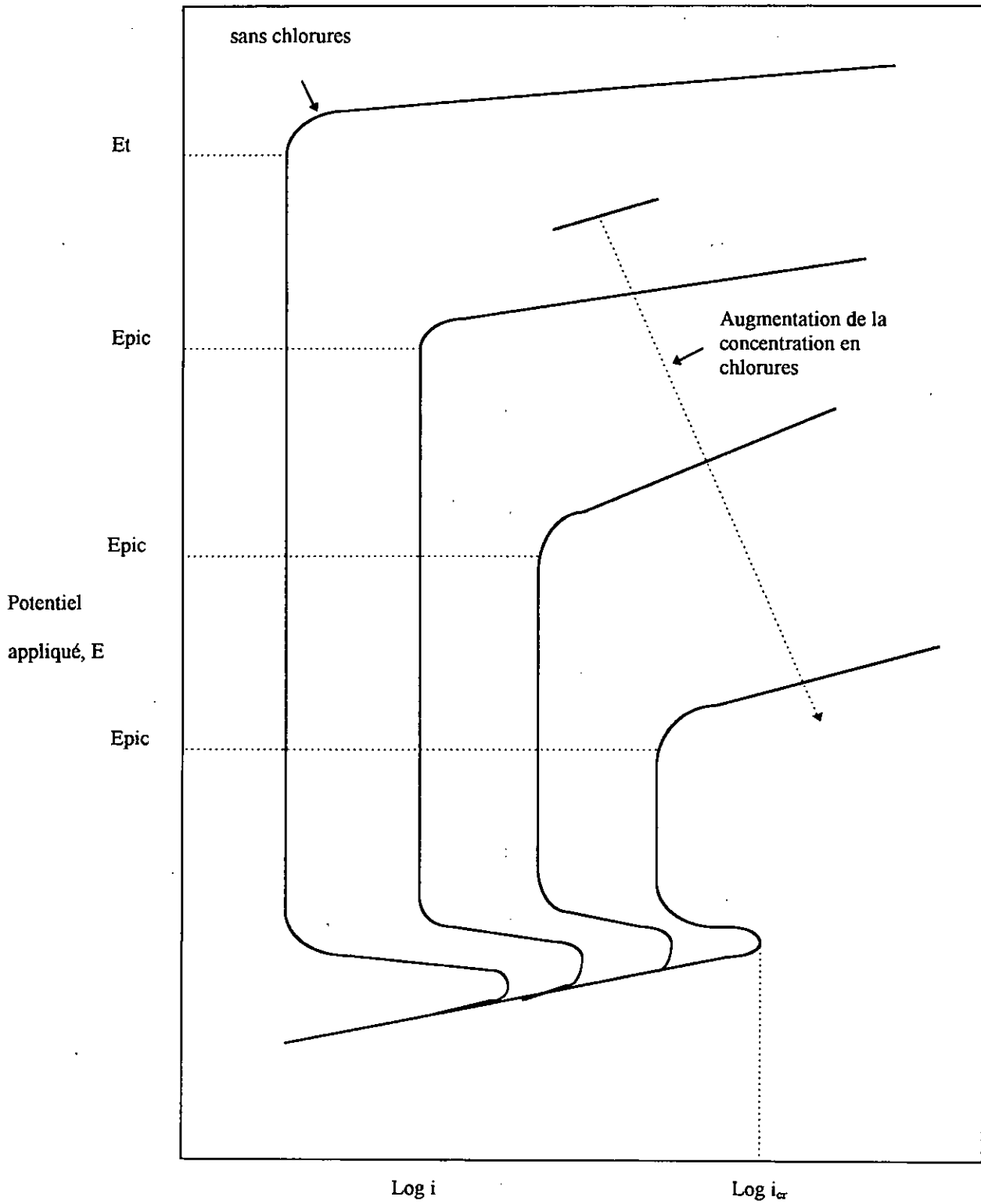


Figure n°2 : courbes de polarisation d'un acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique pour des concentrations croissantes en chlorures [9].

I-2-8 Propriétés électrochimiques des aciers inoxydables martensitiques :

En raison de leur résistance limitée à la corrosion , surtout pour les nuances à forte teneur en carbone, ces aciers ne peuvent que rarement être utilisés dans des milieux très agressifs, tels que la plupart de ceux de l'industrie chimique; ils ne peuvent donc être considérés comme des aciers inoxydables " spéciaux " destinés à résoudre les cas les plus difficiles. Ils sont cependant largement utilisés dans des conditions peu agressives, ou avec des protections appropriées [1]. En tenant compte de la mise en forme, il est à révéler que les aciers inoxydables moulés possèdent généralement un comportement similaire à celui des aciers forgés pour des nuances équivalentes [3]. Les aciers moulés martensitiques sont utilisés lorsque sont requises une grande résistance à l'abrasion et des propriétés de résistance à la corrosion modérée [9].

I-2-9 Propriétés électrochimiques des aciers austéno-ferritiques :

Leur résistance à la corrosion est nettement supérieure à celle des aciers inoxydables austénitiques faiblement alliés en ce qui concerne la corrosion générale, la corrosion localisée, par piqûres et crevasses. Cependant, ils sont généralement moins résistants que les aciers inoxydables austénitiques à fortes teneurs en Nickel [1].

La structure des aciers austéno-ferritiques rend difficile la propagation des fissures de la corrosion sous tension. Par conséquent, dans des conditions de recuit les aciers austéno-ferritiques sont plus résistants à la corrosion sous tension que la plupart des aciers austénitiques faiblement alliés [9].

I-2-10 Influence des différents facteurs sur les propriétés électrochimiques des aciers inoxydables:

Les propriétés électrochimiques des aciers inoxydables telles que la résistance à la corrosion peuvent subir l'influence de divers facteurs tel que la composition, le traitement thermique et de l'état de surface.

I-2-10-1 Effet de la composition :

Il n'a pas été remarqué d'incidence particulière de la composition des aciers faiblement alliés ainsi que des aciers dont les teneurs en carbone sont limitées par les normes commerciales sur la corrosion dans les sols ou , en présence d'eau naturelle. Seulement lorsqu'un acier est allié dans les proportions d'un acier inoxydable (%Cr > 12) ou des aciers à haute teneur en nickel ou silicium, le taux de corrosion est réduit considérablement. Lors d'une exposition atmosphérique d'un métal, la situation change car il suffit d'ajouter certains éléments (Cr, Cu, Ni) en petites quantités pour que se forme un film de protection.

Bien que le carbone contenu dans les aciers n'a pas d'effet sur le taux de corrosion en milieu aqueux, une légère augmentation du taux a été observée lorsque la teneur en carbone a augmenté de 0,1 à 0,8% en milieu marin. Cela est dû à la participation du carbone à la formation de particules de cémentite qui forment des cathodes actives et efficaces pour l'évolution de l'hydrogène dans un milieu chloruré (par complexation de Fe par Cl⁻).

Dans les acides, le taux de corrosion dépend de la composition et augmente avec les teneurs en carbone et en azote [10,11].

Effets des éléments d'alliage :

Effet du chrome : Le chrome est un élément essentiel dans la formation du film passif. D'autres éléments peuvent influencer les effets du chrome sur le maintien de la stabilité du film passif, mais il n'existe aucun autre élément capable de créer de lui même les propriétés électrochimiques des aciers inoxydables.

Le film passif commence à être détecté pour une teneur en chrome de 10,5 %, mais il est assez faible pour une telle composition et ne peut supporter que des milieux doux [2].

La stabilité du film augmente avec la composition de chrome [2,7]. A partir de 11% de chrome, une augmentation de la teneur de cet élément modifie la position de la courbe anodique ; Cette évolution est représentée par (figure n°3).

- Une diminution de la hauteur du pic d'activité ou diminution du courant critique,

- Une diminution du niveau du courant de passivité,
- Un élargissement du domaine de passivité.

Cependant de grandes quantités de chrome peuvent affecter les propriétés mécaniques, l'usinabilité, la soudabilité [2].

Par contre, il est possible d'augmenter la résistance à la corrosion en augmentant l'addition d'autres éléments sans pour autant augmenter la quantité de chrome [2].

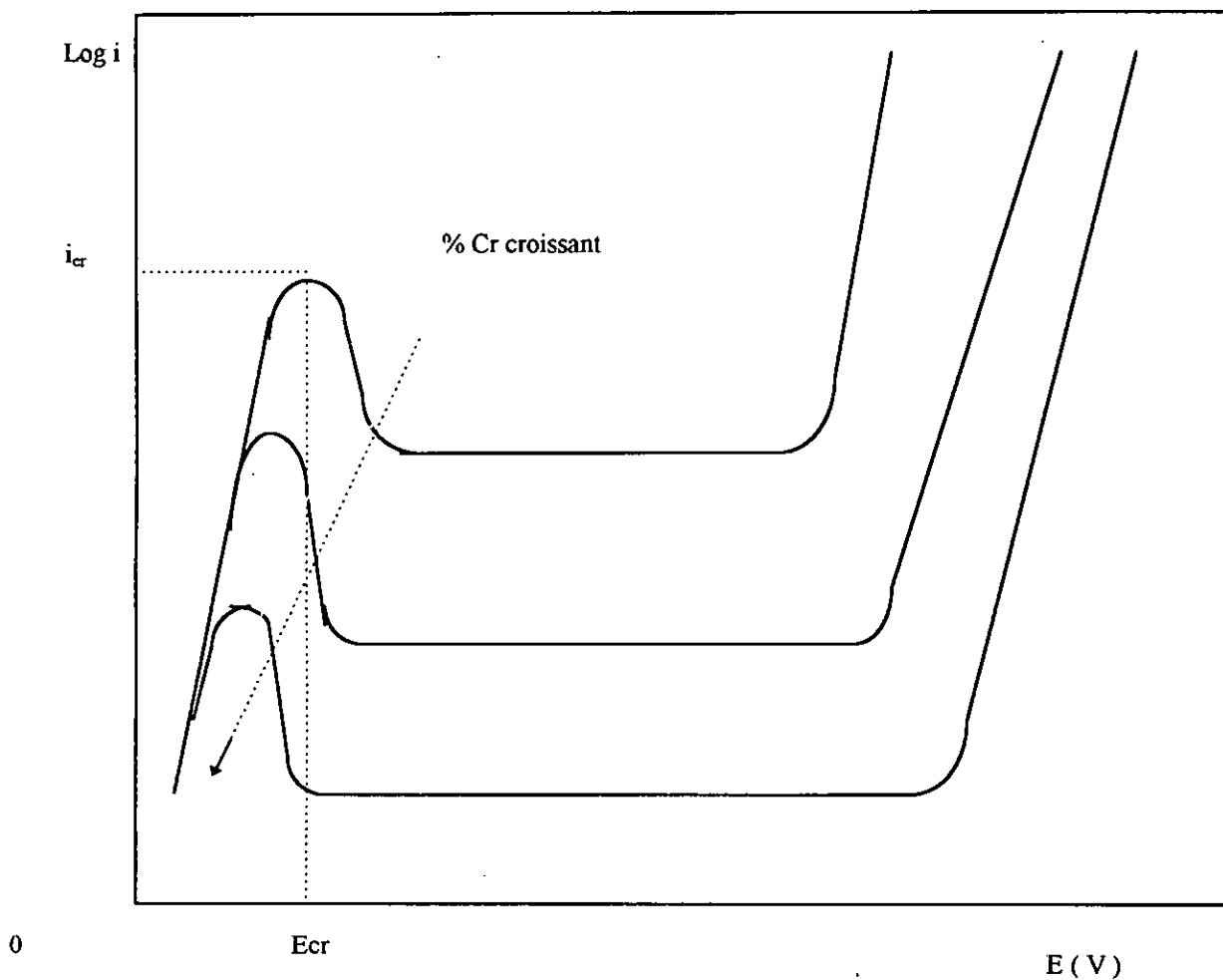


Figure n°3 : influence du chrome sur la forme des courbes anodiques [7].

Effet du nickel : Le nickel en quantités suffisantes stabilise l'austénite et rehausse les propriétés mécaniques.

(X)

Il augmente aussi la capacité du métal à se repassiver, spécialement en environnement réducteur. Le nickel est particulièrement nécessaire à la résistance à la corrosion en présence d'acides minéraux.

L'augmentation du taux de nickel jusqu'à 8 à 10 % diminue la résistance à la corrosion sous contraintes (CSC). Mais pour une augmentation bien plus supérieure il y a un début de restauration de la résistance au CSC. Celle ci est achevée pour 30 % de nickel [2].

Effet du manganèse : Le manganèse en petite quantité et en association avec le nickel améliore beaucoup de fonctions attribuées au nickel. Par contre, le remplacement total de celui ci par le manganèse n'est pas pratique [2].

Le manganèse se combine avec le soufre dans les aciers inoxydables, pour former des sulfures de manganèse. la composition de celui ci a des effets sur la résistance à la corrosion (ainsi que sur la morphologie) et spécialement la corrosion par piqûres [2].

Effet du Molybdène : Il stabilise le film passif lorsqu'il est combiné avec le chrome en présence de chlorures, il est spécialement efficace dans l'augmentation de la résistance à l'initiation de la corrosion par piqûres et par crevasses [2].

I-2-10-2 Effet des traitements thermiques :

Heyne et Bauer [11] ont observé qu'en présence de la cémentite de revenu, l'action galvanique en milieu acide est maximale. Cette action diminue avec une cémentite coalescée par un traitement thermique. Ce phénomène a été expliqué par la largeur des particules qui résistent mieux à la dissolution complète dans l'acide.

La figure 4 présente le comportement d'un acier trempé revenu dans un acide sulfurique dilué en fonction de la température. l'augmentation de la vitesse de corrosion est due à la formation d'une structure biphasée à cémentite fine qui favorise l'effet galvanique. Lorsque la température est élevée, la vitesse de corrosion diminue à cause de la coalescence de la cémentite en grosses particules [10].

Perte en poids des
échantillons en
grammes pour
72 heures

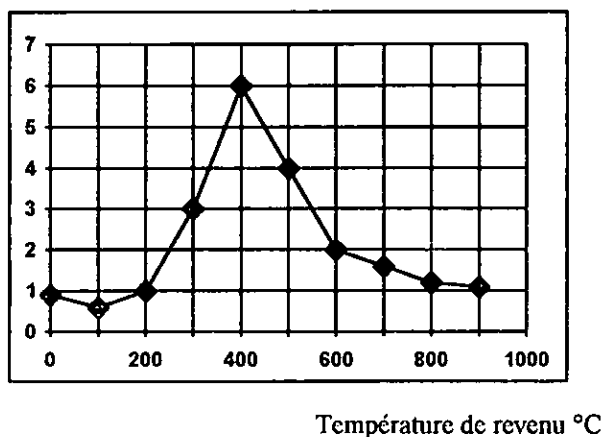


Figure n°4 : Influence du traitement de revenu sur la corrosion [10]

Effet de la sensibilisation : La sensibilisation ou la précipitation de carbures aux joints de grains peut conduire quand les aciers austénitiques sont chauffés pendant une période de temps dans la zone de température 425 à 870 °C à la formation de précipités de carbures de Chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains. Ce qui entraîne un appauvrissement du chrome dans la matrice au voisinage des carbures.

Lorsque la précipitation est relativement continue, l'appauvrissement rend les aciers inoxydables susceptibles de subir une corrosion intergranulaire, qui est une dissolution de la couche pauvre en carbone entourant chaque grain.

La sensibilisation abaisse la résistance à d'autres formes de corrosion : Piqûration, corrosion sous contraintes, crevasses [2,4].

Effet de la précipitation des phases intermétalliques : Les phases intermétalliques telles que la phase sigma augmentent la corrosion. La phase sigma, riche en chrome et en molybdène, rend les aciers inoxydables sensibles à la corrosion intergranulaire, par piqûres, par crevasses.

La phase sigma précipite généralement dans les alliages à fortes teneurs en Cr-Mo, elle apparaît entre 570° et 900° C, et comme la sensibilisation, elle peut être éliminée par un recuit [2, 4]

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

II-1 INTRODUCTION :

Ce second chapitre est consacré aux méthodes expérimentales utilisées qui se divisent en deux parties.

La première, destinée à l'étude métallographique, a pour objet d'identifier la composition et la structure des aciers étudiés et d'en définir les caractéristiques.

La seconde se résume à l'étude électrochimique des ces aciers dans un milieu chloruré en employant la méthode potentiocinétique.

II-2 ETUDE METALLOGRAPHIQUE :

II-2-1 Présentation des matériaux étudiés :

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

Les échantillons d'aciers étudiés sont prélevés sur :

- Un acier inoxydable moulé vanne (acier n°1).
- Deux aciers inoxydables forgés utilisés comme tubing (aciers n°2,3).
- Un acier inoxydable forgé utilisé comme pipe (acier n°4).

-Prélèvement des échantillons :

Le prélèvement des échantillons se fait à partir de tubes cylindriques, la découpe se fait à l'aide d'une tronçonneuse du type LECO CM 12.

II-2-2 Caractérisation des échantillons.

II-2-2-1 Caractérisation de la composition chimique :

Pour déterminer la composition chimique des échantillons, on a recours à la spectrométrie aux rayons-X. Cette étude a été effectuée au ERMA.

Cette méthode permet l'identification des matériaux pour des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 11.

Pour compléter la caractérisation on utilise la méthode de combustion à haute température qui révèle la teneur en carbone.

II-2-2-2 Caractérisation microstructurale :

Après le prélèvement, on procède à l'enrobage des échantillons, qui est effectué à froid de façon manuelle, en utilisant une résine constituée de quatre cinquièmes d'haraldite et d'un cinquième de durcisseur. Le tout se solidifie entre 16 et 24 heures.

Il s'ensuit un polissage mécanique où les échantillons sont passés successivement sur différents papiers abrasifs de granulométries décroissantes (P 120, 240, 320, 400, 600).

Ce processus s'effectue sous arrosage, avec la rotation des papiers aux alentours de 300 tr/min [12].

Une pression modérée est appliquée sur les échantillons qui doivent être disposés de façon horizontale. Après chaque polissage l'échantillon est rincé et nettoyé par eau courante puis, par un bain d'ultrasons de façon à diminuer les particules solides retenues par le métal.

Avant chaque nouveau polissage, l'échantillon est présenté de façon à former un angle de 45 à 90° avec les stries du polissage précédent.

Ce processus est achevé par un polissage de finition à l'alumine pour des valeurs de 5 et 0,05 μ .

L'observation des échantillons est effectuée au moyen d'un microscope optique - Metallux 3-Leitz.

L'examen micrographique est consacré à l'observation avec attaque pour caractériser la structure de ces aciers. Les réactifs utilisés sont cités dans le tableau n°1, le 4^{ème} réactif n'ayant pas de nom dans la référence citée [13], nous nous sommes permis par soucis de clarté, de le noter n°4 .

Désignation	Composition	Domaine d'application
1) Villéla	1g d'acide picriqué, 5 ml d'acide chlorhydrique (HCl) , 100 ml d'éthanol.	Révèle la martensite, délimite les carbures, la ferrite δ , la phase α .
2) Kalling n°1	1,5 g de chlorure de cuivre CuCl ₂ 33 ml d'HCl, 33 ml d'éthanol, 33 ml d'H ₂ O.	Attaque la martensite (noire), la ferrite (colorée), Austénite inattaquée.
3) Kalling n°2	5g CuCl ₂ . 100 ml d'HCl, 100 ml d'éthanol.	Révèle la ferrite.
4) Réactif "X"	45 ml d'HCl, 15 ml HNO ₃ , 20 ml de méthanol.	Révèle l'austénite, délimite la ferrite.

Tableau n°1 : Liste des réactifs utilisés pour l'attaque chimique [13].

II-3 ETUDE POTENTIOCHIMIQUE :

II-3-1 Appareillage utilisé :

L'étude électrochimique est réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique qui nous permet de tracer des courbes de polarisation.

La chaîne électrochimique comprend (figure n°5):

- 1) Un potentiostat / galvanostat type EGG-parc modèle 273 A.
- 2) Une unité de traitement informatique composée d'un micro-ordinateur modèle HEWLETT PACKARD VECTRA/VL2 4/66 muni d'un logiciel informatique M352 permettant de calculer les paramètres électrochimiques et d'évaluer le taux de corrosion.
- 3) Une cellule électrochimique de contenance 700 ml, de forme sphérique munie de cinq entrées comportant (figure n°6):
 - Une électrode de travail.
 - Deux contre-électrodes de graphite de 0,5 cm de diamètre chacune.
 - Une électrode de référence au calomel saturé (ECS).
 - Deux systèmes d'alimentation l'un pour injecter le gaz (azote) et l'autre pour l'évacuer.

II-3-2 Electrode de travail :

Les électrodes de travail se présentent sous une forme cylindrique (figure n°7). Chaque électrode est soudée avec de l'étain à des files conducteurs en cuivres. L'assemblage est enrobé à froid

La surface de l'électrode de travail d'un diamètre de 1 cm est polie mécaniquement au papier abrasif 1200, dégraissée à l'acétone et rincée à l'eau distillée. Ensuite elle est introduite immédiatement dans la cellule de mesure.

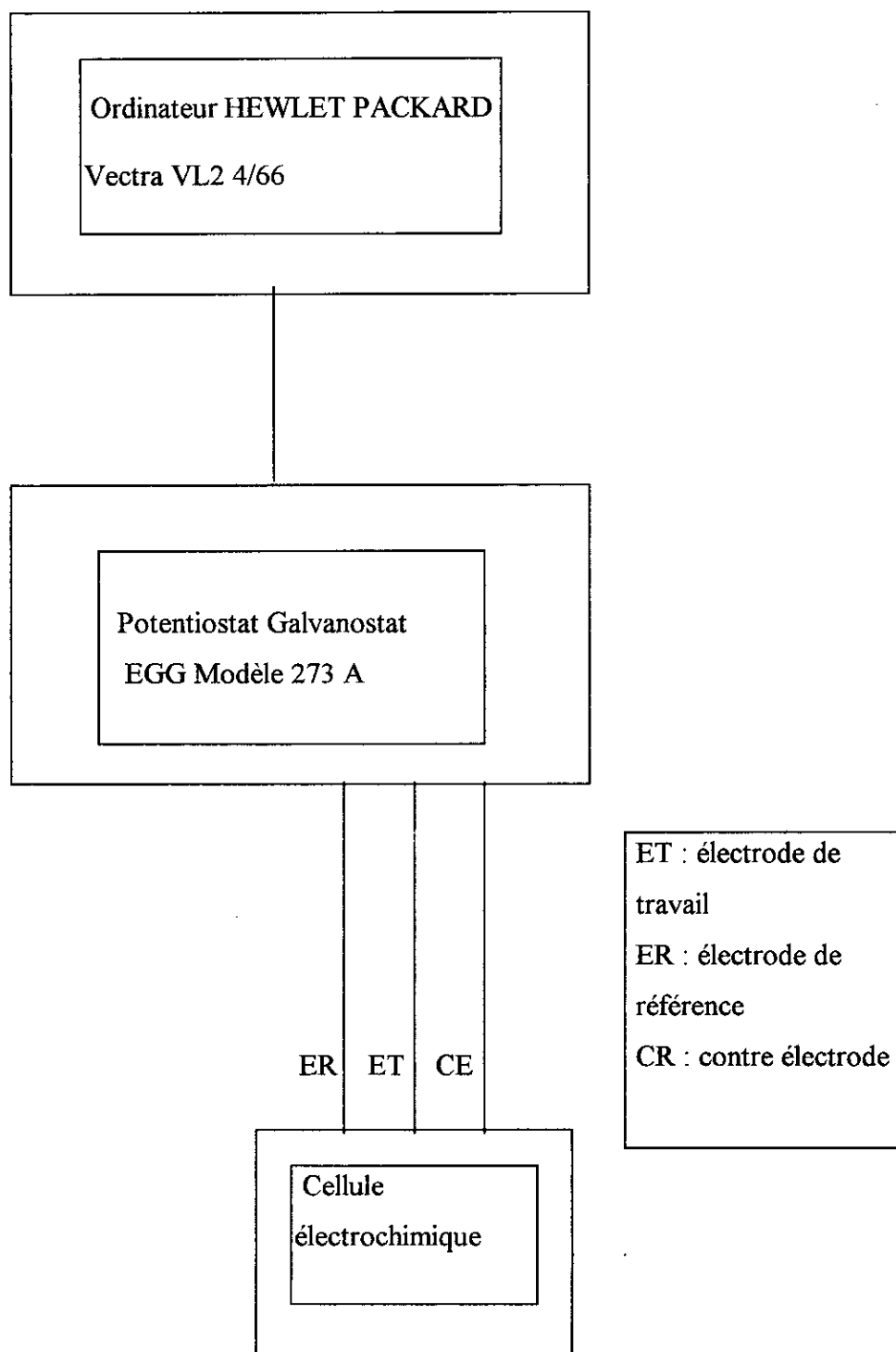


Figure n°5 : schéma représentant le montage électrochimique.

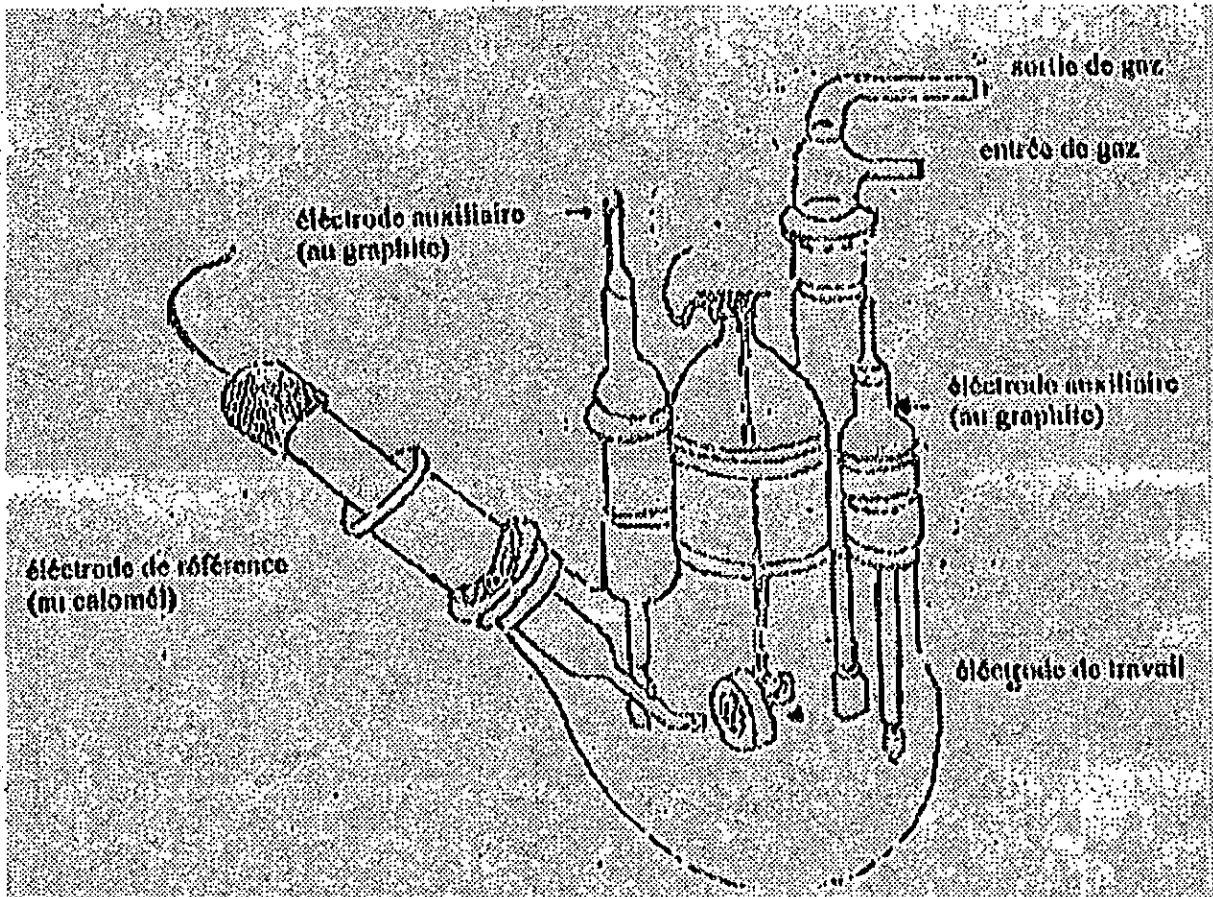


Figure n°6 : Illustration schématique d'une cellule électrochimique

Conduction électrique
(fil en cuivre)

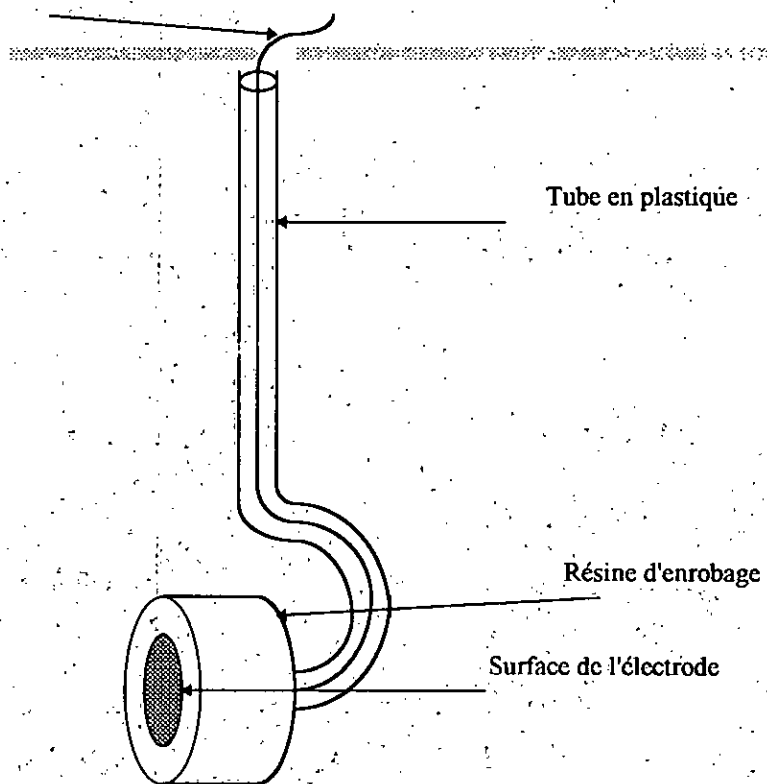


Figure n°7 : Electrode de travail

II-3-3 Electrolytes :

Pour l'étude électrochimique on a recours à deux électrolytes :

1) Le premier électrolyte est une solution aqueuse de NaCl. Les valeurs de concentrations utilisées sont :

- 4 g/l.

- 25 g/l.

Les essais sont effectués pour une valeur du pH ajusté à 4.

2) Le second électrolyte est constitué d'une solution de 0,1 M de Na_2SO_4 qui sert de solution témoin. Cet électrolyte est exempt de chlorure. Les essais sont effectués pour deux valeurs différentes du pH :

- Un milieu acide $\text{pH} = 4$.

- Un milieu plus ou moins neutre $\text{pH} = 7,6$.

Les essais sont effectués dans un milieu désaéré par barbotage à l'azote pendant une période de 2 à 3 minutes et à température ambiante.

II-3-4 Techniques expérimentales :

La technique d'étude expérimentale consiste à tracer les courbes de polarisation potentiel-intensité de courant, par la méthode potentiocinétique, en effectuant un balayage de tension, par le potentiostat, d'un potentiel inférieur au potentiel de corrosion vers des potentiels croissants dans le domaine anodique; et mesurer les valeurs correspondantes en intensité de courant.

II-3-5 Conduite des essais :

Avant d'entamer les essais on a fixé les conditions d'essais comme suit :

-Immersion du métal pendant une période de 900 secondes.

-La vitesse de balayage retenue est de 0,20 mv/s.

-Ajustement du pH : L'ajustement du pH dans les milieux chlorurés et non chlorurés se fait à l'aide d'acide et de base exempts en ions de chlore telles que H_2SO_4 / NaOH .

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre sont présentés dans une première partie les résultats de l'étude métallographique et dans une seconde le comportement électrochimique de chaque acier dans un milieu chloruré, puis dans une solution exempte de chlorures. Cela afin de déterminer l'influence des différents facteurs sur la corrosion des aciers inoxydables.

Ces résultats sont en partie présentés sous forme de photomicrographies dans la métallographie et sous forme de graphiques pour l'électrochimie.

III-2 RESULTAT DE L'ETUDE METALLOGRAPHIQUE :

III-2-1 Composition chimique des aciers :

Les résultats de l'étude concernant la composition chimique des échantillons sont confinés dans le tableau n°2

Aciers	Acier n°1	Acier n°2	Acier n°3	Acier n°4
Teneurs				
Fe	87.14	87.02	86.78	68.81
P	0.005	0.004	0.004	0.011
Cu	0.030	Traces	Traces	0.158
V	0.035	0.105	0.110	0.052
Co	0.031	0.027	0.026	0.086
Al	0.008	0.007	0.007	0.008
As	Traces	0.000	Traces	0.010
C	0.302	0.350	0.325	0.086
S	Traces	0.008	0.001	0.022
Ni	Traces	Traces	Traces	5.156
Mo	Traces	Traces	Traces	2.980
Ti	0.000	0.000	0.000	0.001
Nb	Traces	Traces	Traces	0.005
Mn	0.287	0.558	0.618	1.622
Si	0.246	0.157	0.214	0.393
Cr	12.146	12.000	12.125	20.641
W	Traces	Traces	Traces	0.021
Sn	0.005	0.004	0.004	0.007
Pb	0.000	0.000	0.000	0.002
Nuance	Z30C13	Z30C13	Z30C13	

Tableau n° 2 : Composition chimique des échantillons.

A partir de ces résultats, on peut avancer que les aciers n°1 à 3 appartiennent à la nuance Z30C13 et seraient donc des aciers inoxydables martensitiques. Par contre, l'acier n°4 est identifié comme étant un acier inoxydable austéno-ferritique vue l'existence de teneurs importantes en éléments d'alliage.

III-2-2 Observation micrographique :

Observation avec attaque chimique:

Acier moulé n°1:

La figure n°8 représente la micrographie de l'échantillon de l'acier n°1 ayant subi une attaque par le réactif Kalling n° 1 pendant une période de 45 secondes.

Dans cette micrographie, on observe des zones attaquées ayant des formes irrégulières coalescées qui ont tendance à s'allonger, la matrice reste inattaquée. Ces zones pourraient être de la martensite dans une matrice d'austénite résiduelle.

La figure n°9 représentant l'attaque de l'acier moulé n°1 pendant 30 s par le réactif Villela nous confirme les suppositions précédentes, car ce réactif n'attaque que la martensite. On distingue aussi sur cette micrographie des formes en aiguilles qui sont caractéristiques à la structure martensitique.

Acier forgé n°2 :

On a obtenu à peu de choses près les mêmes résultats. La figure n°10 représente l'attaque par le réactif Kalling n°1 révèle cette structure martensitique. Ce qui est confirmé par l'attaque au réactif Villela (figure n°11). On observe que l'acier n°2 présente par rapport à l'acier n°1 une structure martensitique plus fine, ainsi qu'un taux d'austénite résiduelle moins important.

Acier forgé n°3 :

La structure martensitique y est aussi révélée par les réactifs Kalling n°1 et Villela (figures n°12, 13). Cette structure est fine et comme pour l'acier n°2 la quantité d'austénite résiduelle est inférieure à celle de l'acier n°1. Par contre, la forme en aiguilles y est plus nettement discernable.

Acier forgé n°4 :

Dans le cas du pipe, les réactifs Villela et Kalling n° 1 n'ont pas révélé de structure martensitique mais ont permis d'observer l'existence de phases délimitées (figure n°14,15). L'une de ces phases pourrait être de la ferrite car le réactif Kalling n°1 délimite les phases de cette structure.



Figure n°8 microstructure de l'acier moulé n°1 attaqué pendant 45 s par le réactif Kalling n°1 (structure martensitique). Grossissement G=1000

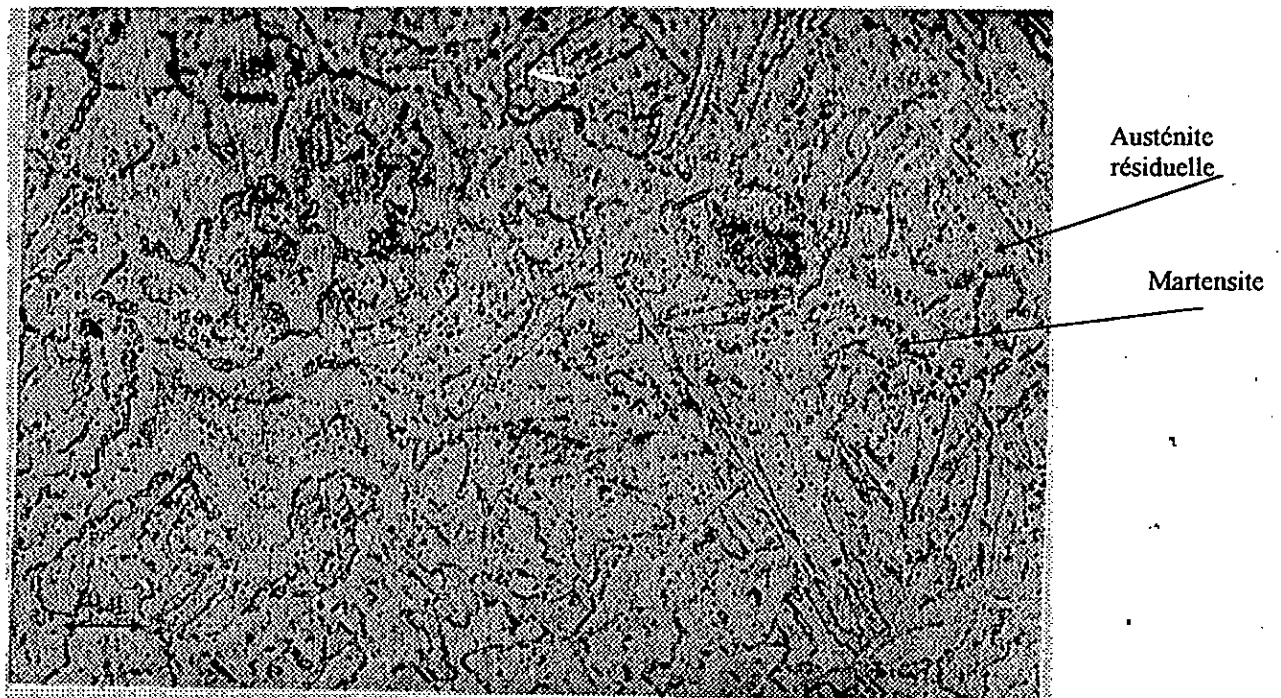


Figure n°9 : microstructure de l'acier moulé-n°1 attaqué pendant 40 s par le réactif Villela (structure martensitique). Grossissement G=1000

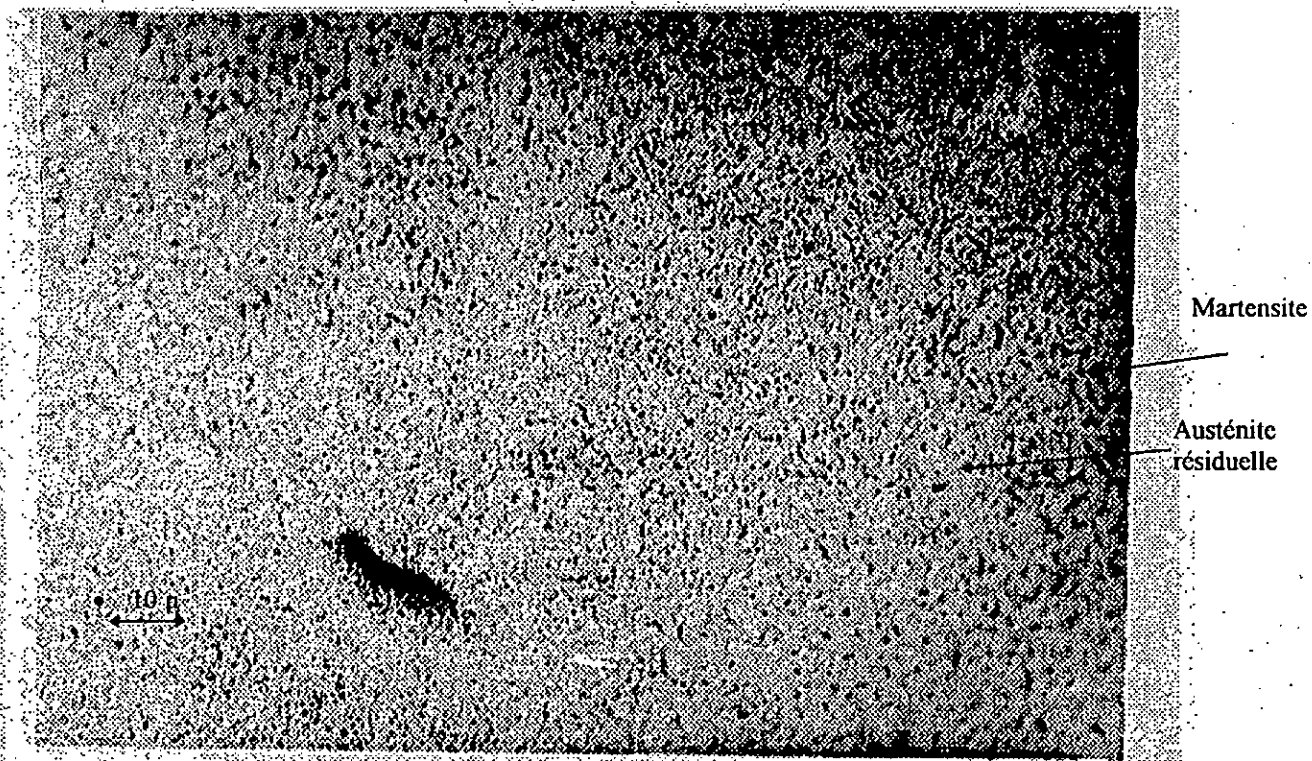


Figure n°10 : microstructure de l'acier forgé n°2 attaqué pendant 45 s par le réactif Kalling n°1 (structure martensitique). Grossissement G=1000

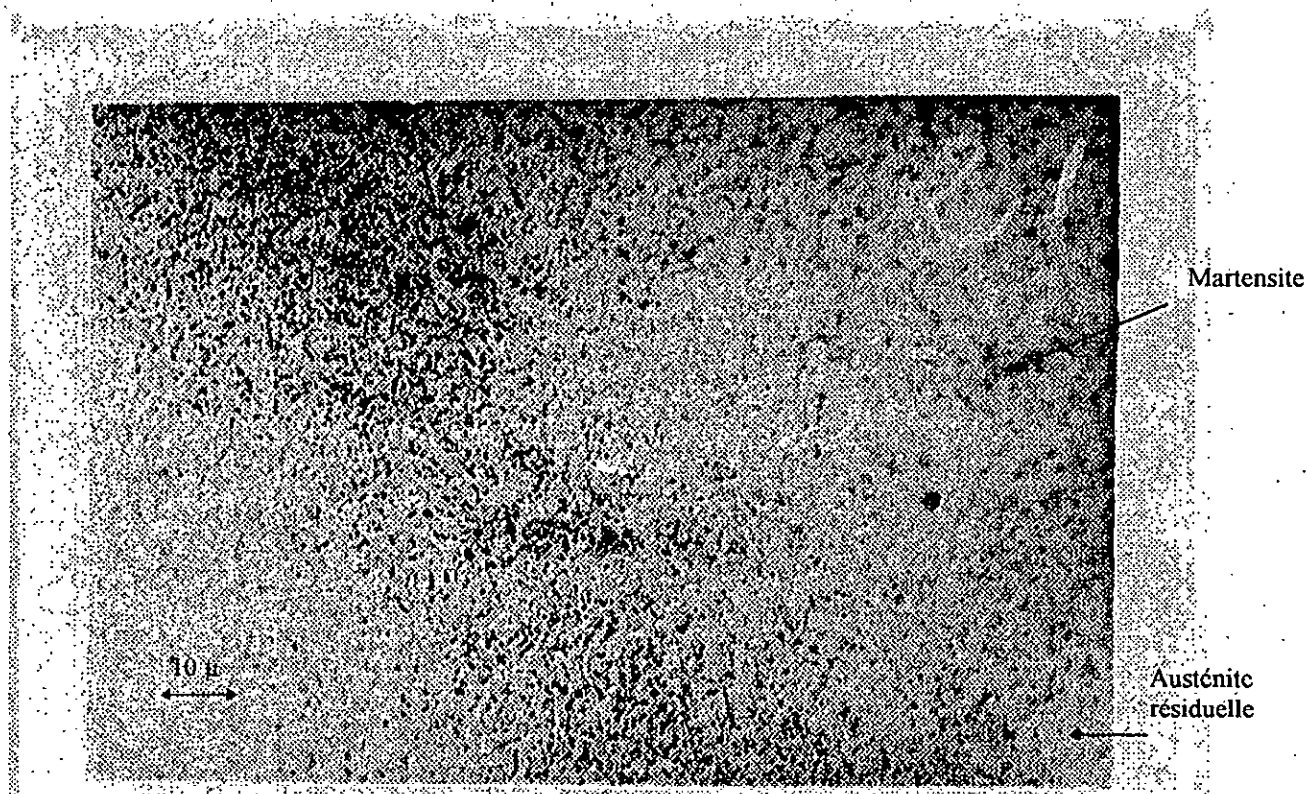


Figure n°11 : microstructure de l'acier forgé n°2 attaqué pendant 30 s par le réactif Villéla (structure martensitique). Grossissement G=1000

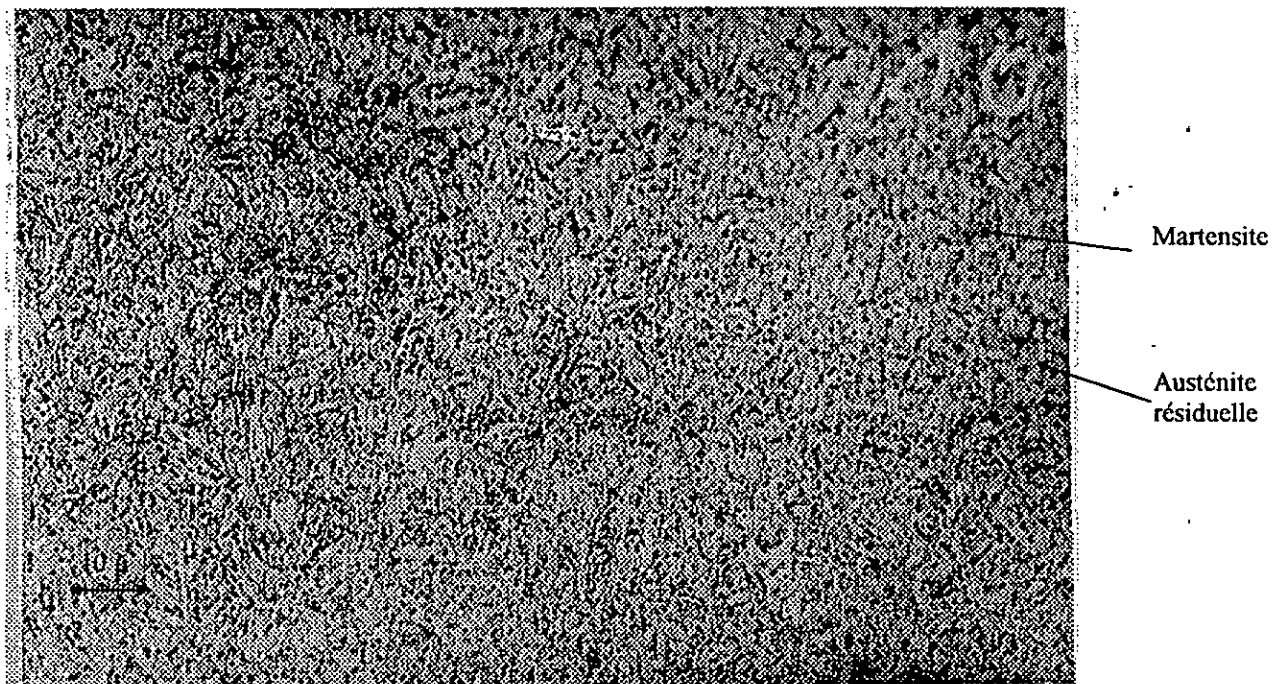


Figure n°12 : microstructure de l'acier forgé n°3 attaqué pendant 45 s par le réactif Kalling n°1 (structure martensitique). Grossissement G=1000

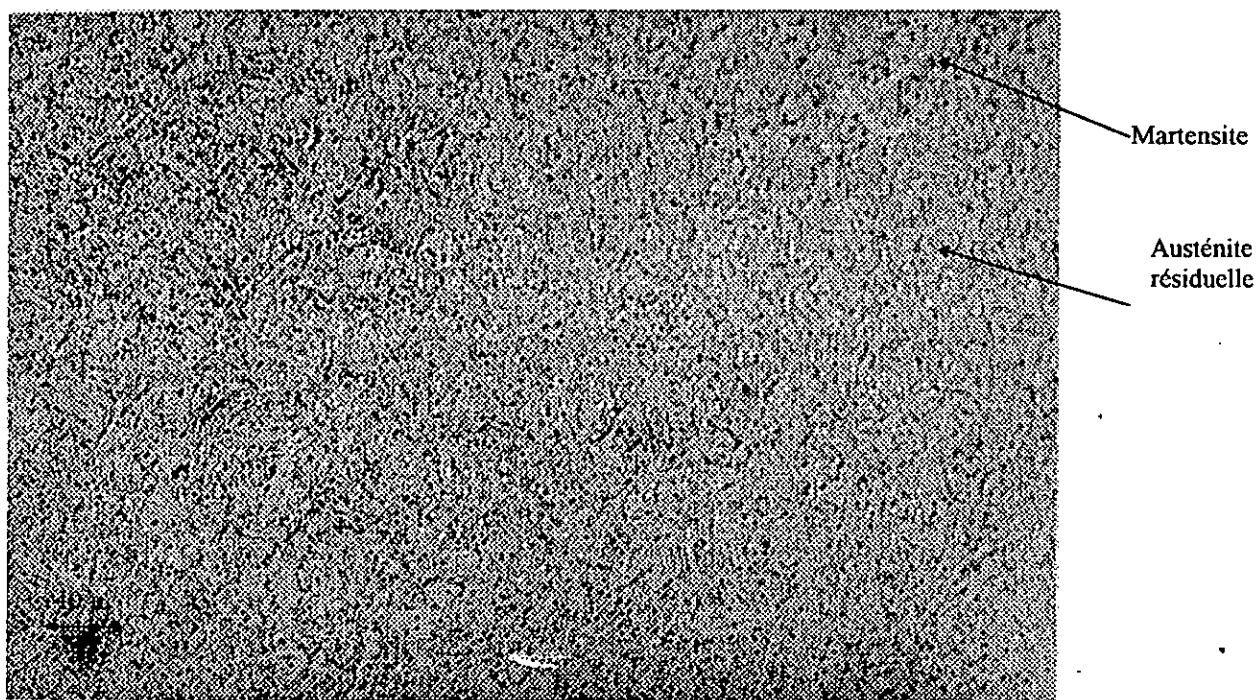


Figure n°13 : microstructure de l'acier forgé n°3 attaqué pendant 30 s par le réactif Villela (structure martensitique). Grossissement G=1000



Figure n°14 : microstructure de l'acier forgé n°4 attaqué pendant 45 s par le réactif Kalling n°1 (structure austéno-ferritique). Grossissement G=1000

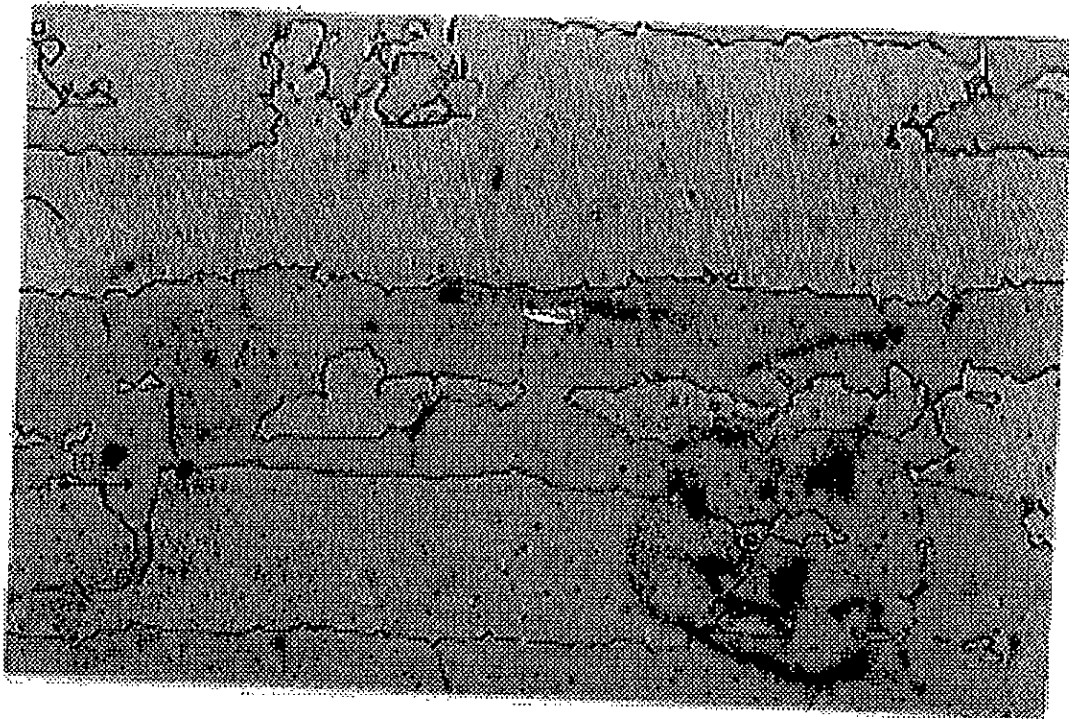


Figure n°15 : microstructure de l'acier forgé n°4 attaqué pendant 30 s par le réactif Villela (structure austéno-ferritique). Grossissement G=1000

Pour vérifier cela, on a attaqué l'échantillon avec le réactif Kalling n° 2 (figure n°16) qui a révélé une phase attaquée ferrite et une phase inattaquée qui pourrait être de l'austénite. On a donc recours à une attaque avec le réactif "X" qui permet d'observer cette structure. (figure n°17).

On remarque pour ce nouveau réactif une attaque de l'échantillon. En conclusion celui ci devrait avoir une structure austéno-ferritique.

Ces résultats viennent confirmer ceux de l'analyse chimique où les teneurs d'éléments d'alliage de l'acier n°4 nous laissaient supposer que cet acier appartenait à la classe des austéno-ferritiques.

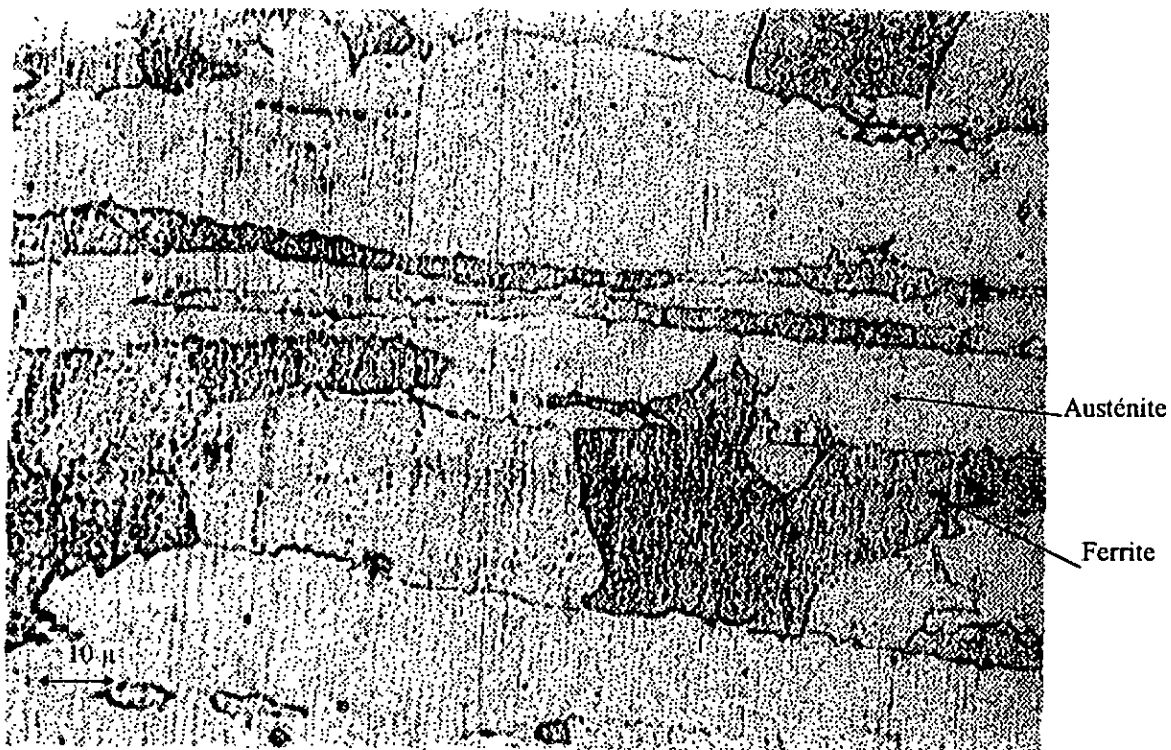


Figure n°16 : microstructure de l'acier forgé n°4 attaqué pendant 50 s par le réactif Kalling n°2 (structure austéno-ferritique). Grossissement G=1000

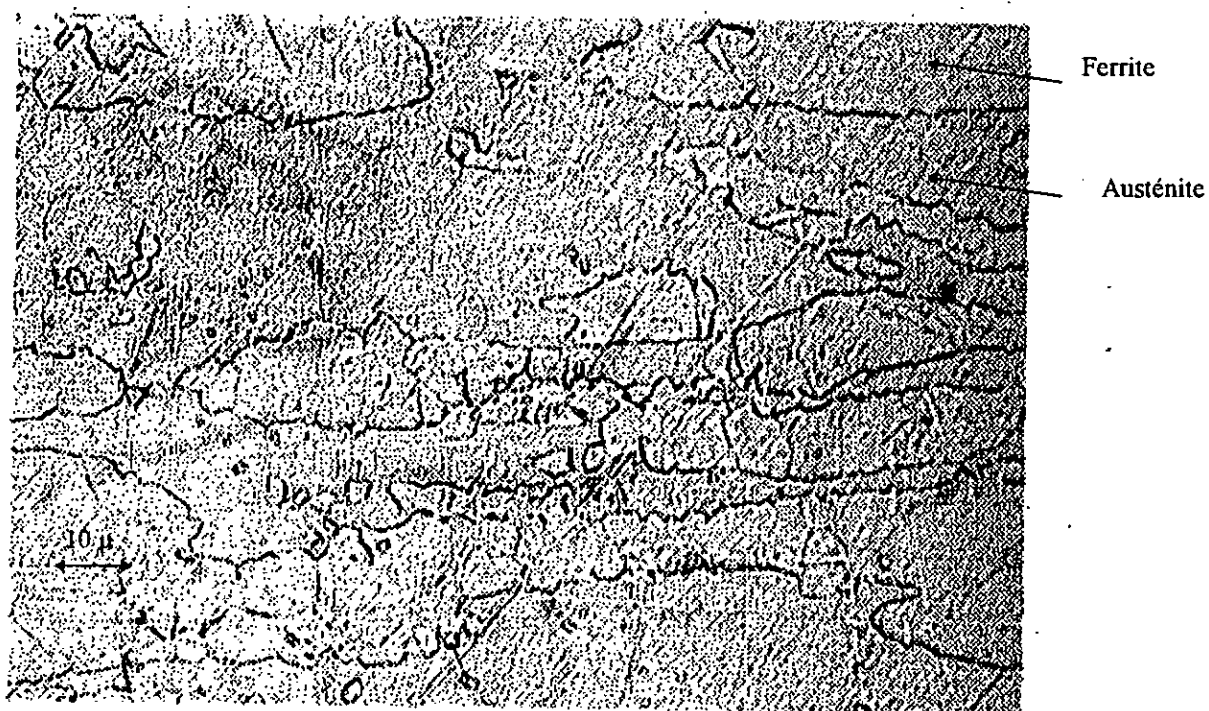


Figure n°17 : microstructure de l'acier forgé n°4 attaqué pendant 30 s par le réactif n°4 (structure austéno-ferritique). Grossissement G=1000

III-3 RESULTATS DE L'ETUDE POTENTIOCINETIQUE :

III-3-1 Présentation des courbes obtenues par la méthode potentiocinétique :

La plupart de ces courbes présentent trois branches, active (dissolution active), passive (qui se compose d'une zone de passivation progressive et d'une zone passive), transpassive et parfois seulement deux, active et passive (passivation progressive, passive). Mais on note que dans la quasi-totalité des cas la chute de la densité de courant est très faible à la transition activité passivité. En effet, en ce qui concerne cette partie de la courbe, on remarque que le i_{cr} et le i_p se confondent car on n'observe pas le phénomène de chute brutale de la densité de courant suivi d'une stabilité de celle ci. Mais par contre une lente et faible diminution du courant qui donne à cette branche un aspect de palier si caractéristique des aciers passivables. La largeur de ce palier nous renseigne sur la stabilité du film passif, sa valeur ainsi que toutes les autres caractéristiques électrochimiques des aciers étudiés sont concentrées dans le tableau n° 4.

	E_{corr} V/ECS	i_{corr} log(A/ cm ²)	E_{cr} V/ECS	i_{cr} log(A/ cm ²)	E_{pic} V/ECS	i_{pic} log(A/ cm ²)	largeur palier pass n°1 V/ECS	largeur palier pass n°2 V/ECS	balay min V/ECS	balay max V/ECS
A1S1	-0.523	-6.959	-0.458	-5.096	-0.278	-5.384	0.170		-0.773	-0.023
A1S2	-0.572	-7.851	-0.496	-5.406	-0.34	-5.485	0.156		-0.83	-0.08
A1S3	-0.516	-7.202	-0.457/ -0.185	-4.186/ -5.605	-0.239	-5.943		0.473	-0.755	-0.05
A1S4	-0.793	-7.610	-0.706	-5.516	/	/		0.54	-0.916	-0.166
A2S1	-0.58	-6.959	-0.526	-5.263	-0.307	-5.481	0.219		-0.74	-0.176
A2S2	-0.734	-7.983	-0.578	-5.262	-0.362	-5.434	0.214		-0.952	-0.224
A2S3	-0.584	-6.955	-0.469	-3.372	/	/		0.339	-0.88	-0.13
A2S4	-0.647	-7.459	-0.619	-5.498	/	/		0.641	-0.661	0.022
A3S1	-0.727	-8.224	-0.577	-5.452	-0.355	-5.523	0.222		-0.947	-0.197
A3S2	-0.736	-7.2	-0.571	-5.172	-0.366	-5.262	0.205		-0.966	-0.271
A3S3	-0.564	-6.975	-0.474	-3.22	/	/		0.336	-0.817	-0.135
A3S4	-0.775	-9.615	-0.671	-5.69	/	/		0.503	-0.882	-0.168
A4S1	-0.464	-7.155	-0.339/ 0.830	-5.688/ -5.339	0.686/ 0.976	-5.871/ -5.133	1.025		-0.654	1.78
A4S2	-0.688	-9.378	-0.495	-5.743	0.298	-6.103	0.793		-0.866	0.498
A4S3	-0.191	-10.00	-0.081	-6.382	0.612	-5.829	0.693		-0.457	0.793
A4S4	-0.739	-8.119	-0.623	-5.546	/	/		0.903	-0.911	0.288

Tableau n° 4 : Paramètres électrochimiques des différents aciers dans différentes solutions

Note : Pour A1S3, A4S1 les secondes valeurs sont celles du second palier de passivation

Légende: Ai représente l'acier n°i

S1 : solution à 4% de NaCl de pH=4

S2 : solution à 25% de NaCl de pH=4

S3 : solution à 0% de NaCl de pH=4

S4 : solution à 0% de NaCl de pH=7.6

/ : pas de valeur

Largeur du palier de passivation n°1 = $E_{pic} - E_{cr}$

Largeur du palier de passivation n°2 = E balayage maximal - E_{cr} .

III-3-1-1 Courbes de polarisation potentiocinétique dans une solution de 4% de NaCl et de pH=4 :

- Acier n°1 : La figure n°18 représente une courbe de polarisation potentiocinétique dont la branche anodique se divise en trois parties: La première étant la partie active débute à partir du point de corrosion ($E_{\text{corr}} = -0.523 \text{ V/ECS}, i_{\text{corr}} = -6.959 \text{ Log (A/cm}^2)$) et se termine lorsque la densité de courant atteint sa valeur critique au point ($E_{\text{cr}} = 0.458/\text{ECS}, i_{\text{cr}} = -5.096 \text{ Log (A/cm}^2)$) qui correspond à la fin de la formation du film passif ce qui conduit à l'existence de la deuxième partie. Celle-ci représente la branche passive de la courbe (domaine de tensions dans lequel le métal est protégé). La dernière partie étant la branche de transpassivation commence au point ($E_{\text{pic}} = -0.278 \text{ V/ECS}, i_{\text{pic}} = -5.384 \text{ Log(A/cm}^2)$) à partir duquel il y a rupture localisée du film passif. Dans cette partie à lieu la corrosion par piqûres de l'acier.

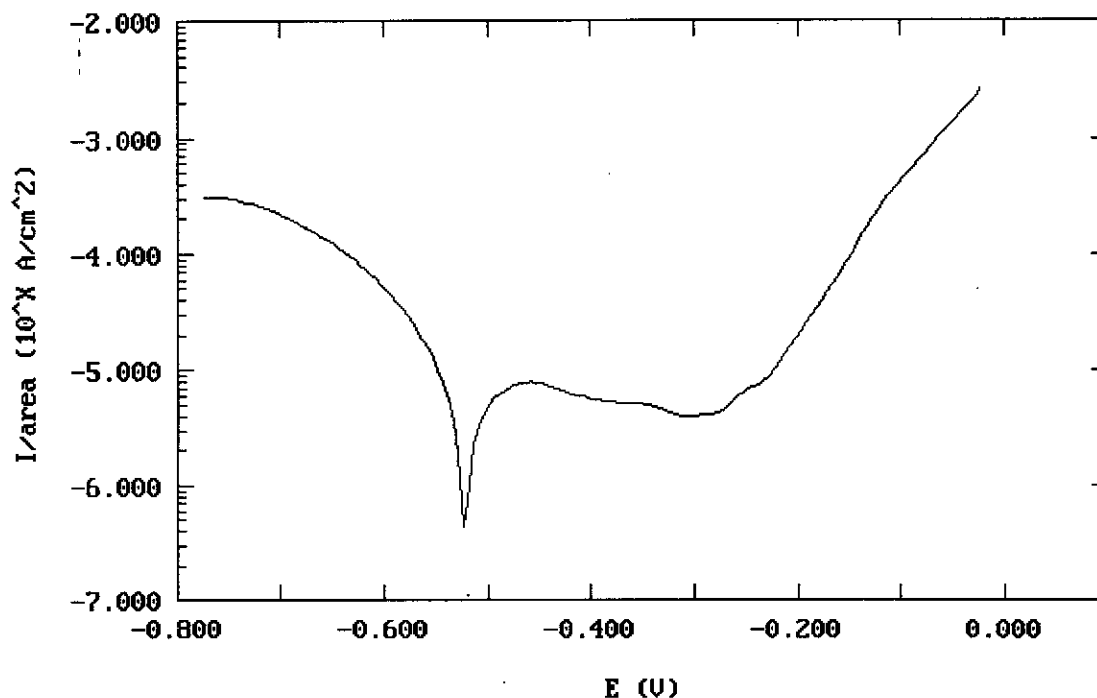


Figure n°18 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°1 dans une solution à 4% de NaCl, de pH=4

- Acier n°2 : On constate pour la figure n°19 que la forme générale de la courbe de polarisation potentiocinétique est identique à celle l'acier n°1 dans la même solution. on y retrouve la même partition de la branche anodique : partie active pour un intervalle de potentiel

(-0.58 V/ECS,-0.526 V/ECS), passive pour l'intervalle de potentiel (0.526,-0.307 V/ECS), transpassive pour l'intervalle (-0.307,-0.176 V/ECS).

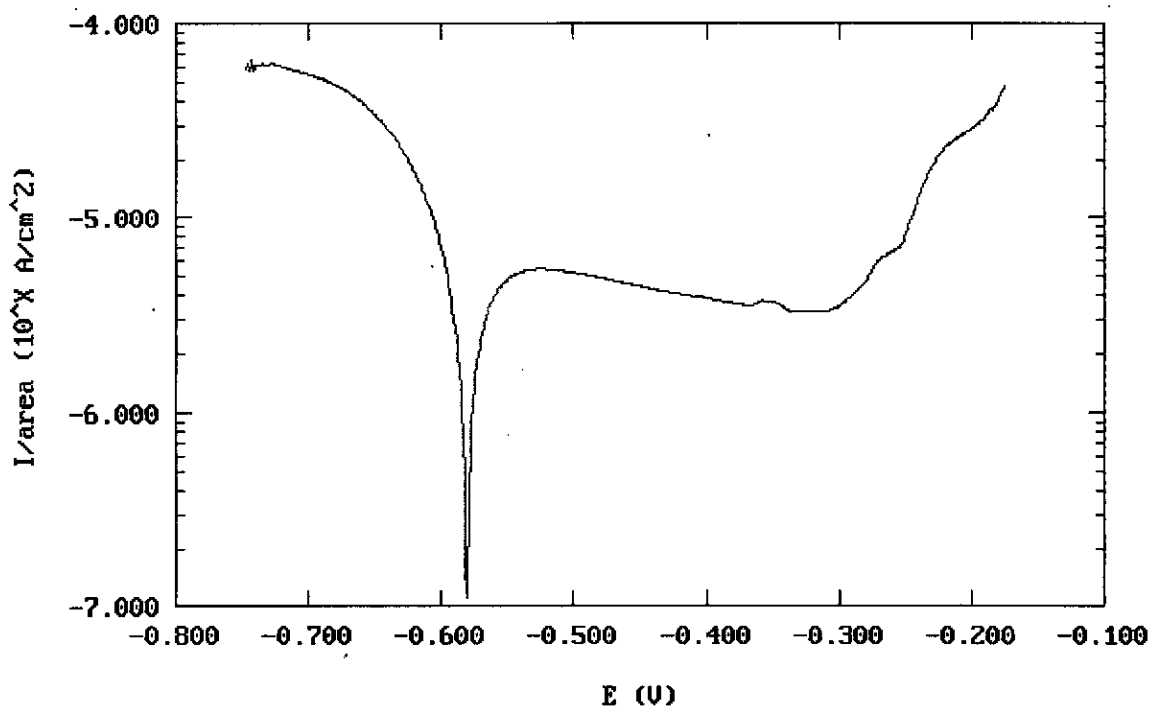


Figure n°19 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°2 dans une solution à 4% de NaCl, de pH=4

Acier n°3 : La figure n°20 représente une courbe de polarisation qui comme les précédentes se divise en trois parties :

Active, passive, transpassive respectivement dans les intervalles de potentiel : (-0.727,-0.577V/ECS), (-0.577,-0.355V/ECS), (-0.355,-0.198 V/CES). Avec pourtant une petite variation dans le domaine passif, le palier de passivation y est beaucoup plus conforme à la théorie. Les variations de la densité de courant sont faibles de -5.452 à -5.523 Log (A/cm²).

Acier n°4 : En ce qui concerne figure n°21, la branche anodique de la courbe de polarisation diffère des précédentes. On y remarque une augmentation progressive de la densité de courant puis l'existence d'un pré-palier de passivation très court suivi de nouveau du domaine actif. On constate ensuite une chute subite de la densité pour un $i_{cr} = -5.688$ jusqu'à $i_{passif} = -6.214$ Log (A/cm²) qui correspond au début de la passivation. Celle-ci s'étend jusqu'au point (-.686 V/ECS,-5.871 Log (A/cm²)) où le métal redevient actif jusqu'à une valeur de la densité de courant $i = 0.8310$ Log (A/cm²) où un phénomène de repassivation se produit qui permet à l'acier d'être protégé. On peut attribuer cela à l'apparition de piqûres métastables qui

du fait de leur état sont appelées à disparaître et on assiste à une autoréparation du métal. Ce domaine varie jusqu'au point (0.976 V/ECS, -5.133 Log (A/cm²)) qui marque le passage à un nouvel état transpassif et donc le début de la piqûration du métal.

Remarque :

N'obtenant pas de résultats pour un balayage allant jusqu'à 500 mV au-dessus de la valeur du potentiel de corrosion, on a dû augmenter le domaine de balayage progressivement jusqu'à 1.4 V/ECS.

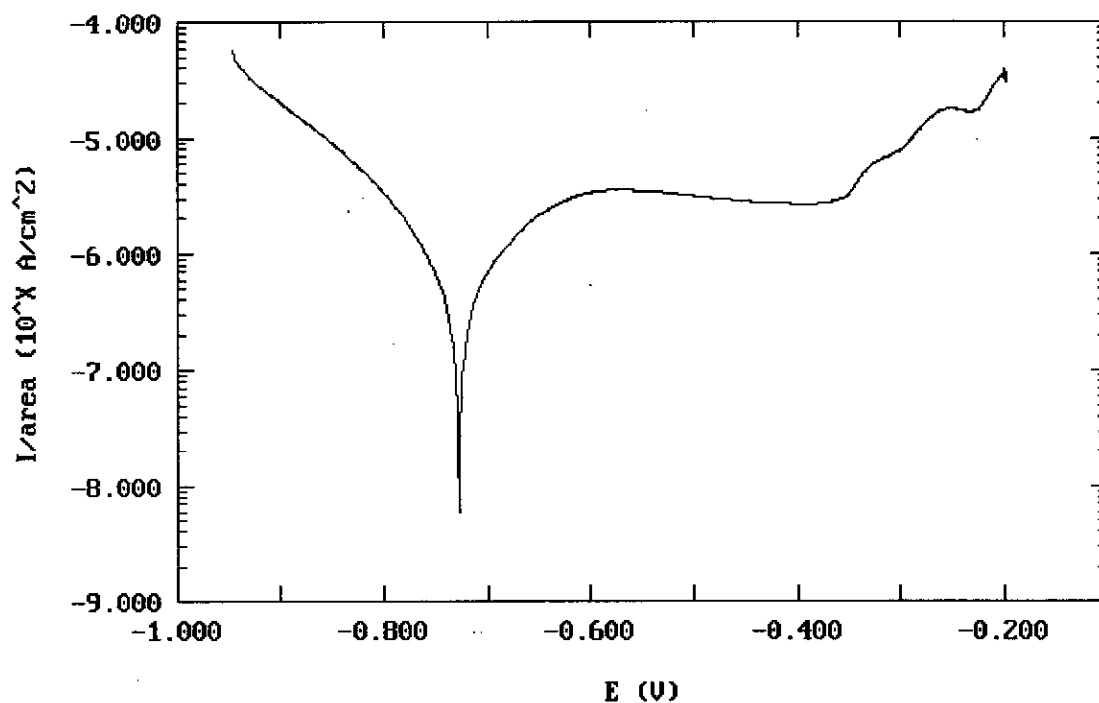


Figure n°20 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°3 dans une solution à 4% de NaCl, de pH=4

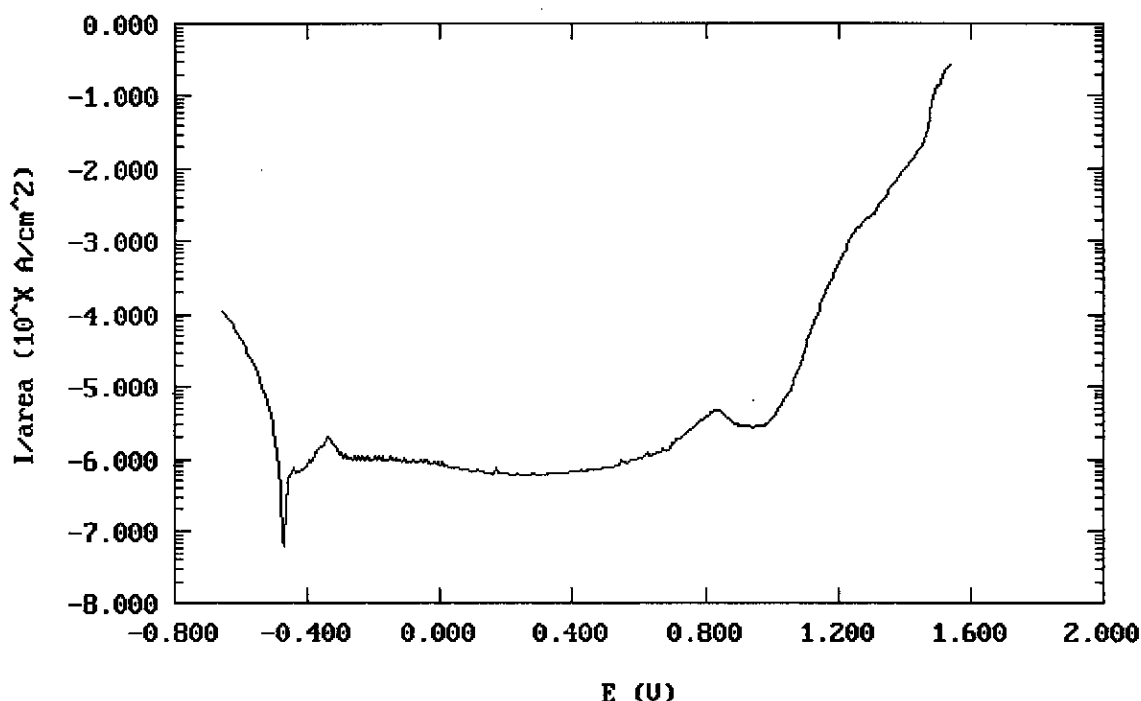


Figure n°21 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°4 dans une solution à 4% de NaCl, de pH=4

III-3-1-2 Courbe de polarisation dans une solution à 25% de NaCl de pH = 4 :

On obtient des résultats équivalents, avec des courbes anodiques qui se divisent toujours en domaine actif, passif et transpassif. Mais l'on peut dans le cas des aciers n°1 et 2 (figures n°22,23) constater que la densité de courant dans le domaine de passivation a tendance à rester constante, à la différence des essais à 4% de NaCl où l'on note une diminution de la densité de courant dans ce même domaine.

Dans le cas de l'acier n°3 on ne remarque pas de différences notables dans la forme de la courbe de polarisation par rapport à la solution à 4% de NaCl (figure n°24).

Acier n°4 : On constate sur la figure n°25 l'existence d'un seul domaine de passivation, mais on retrouve quand même le phénomène d'apparition de piqûres métastables qui se présente sous forme de pic.

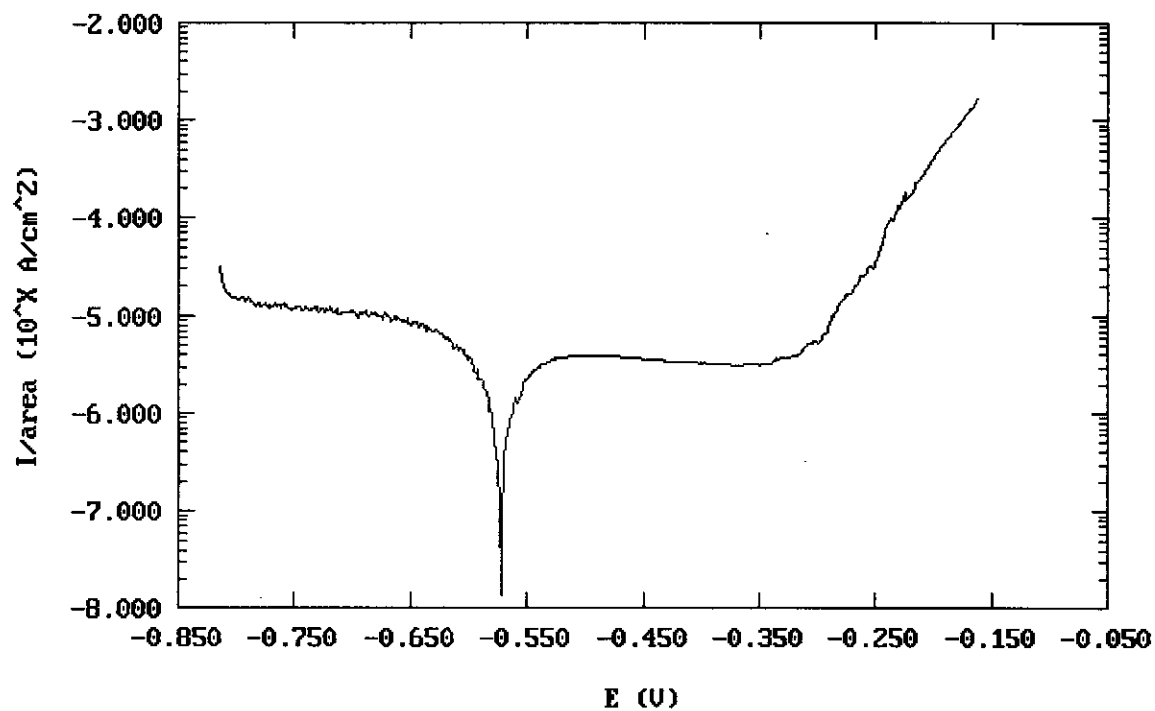


Figure n°22 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°1 dans une solution à 25% de NaCl, de pH=4

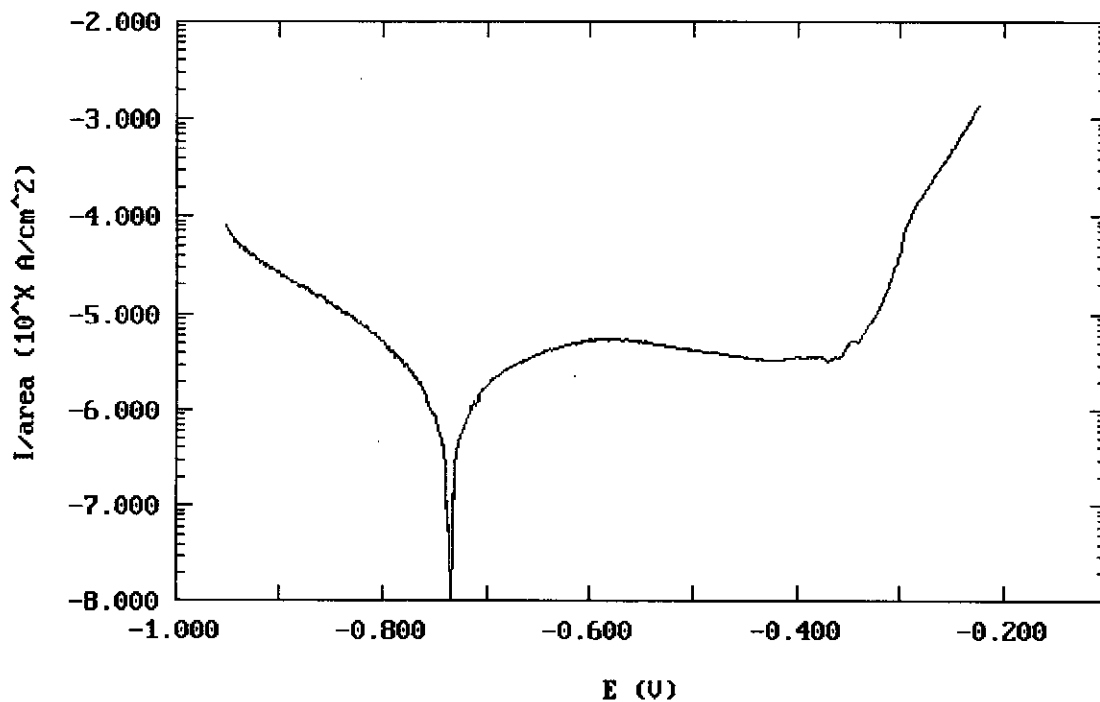


Figure n°23 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°2 dans une solution à 25% de NaCl, de pH=4

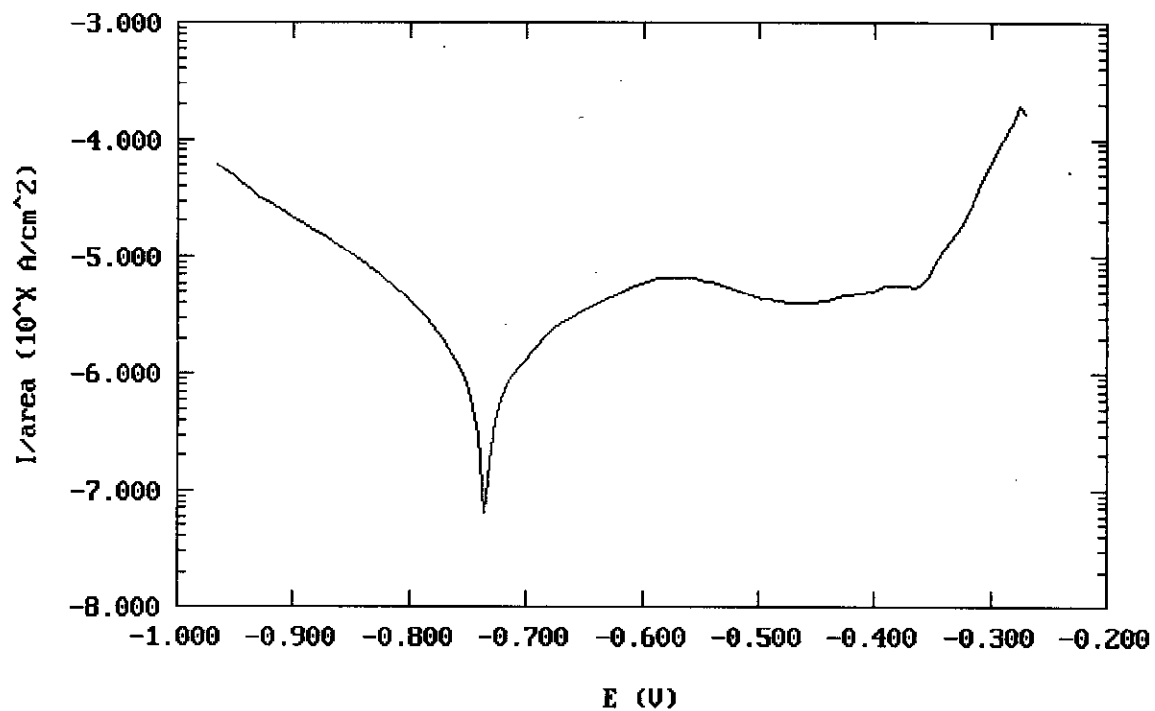


Figure n°24 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°3 dans une solution à 25% de NaCl, de pH=4

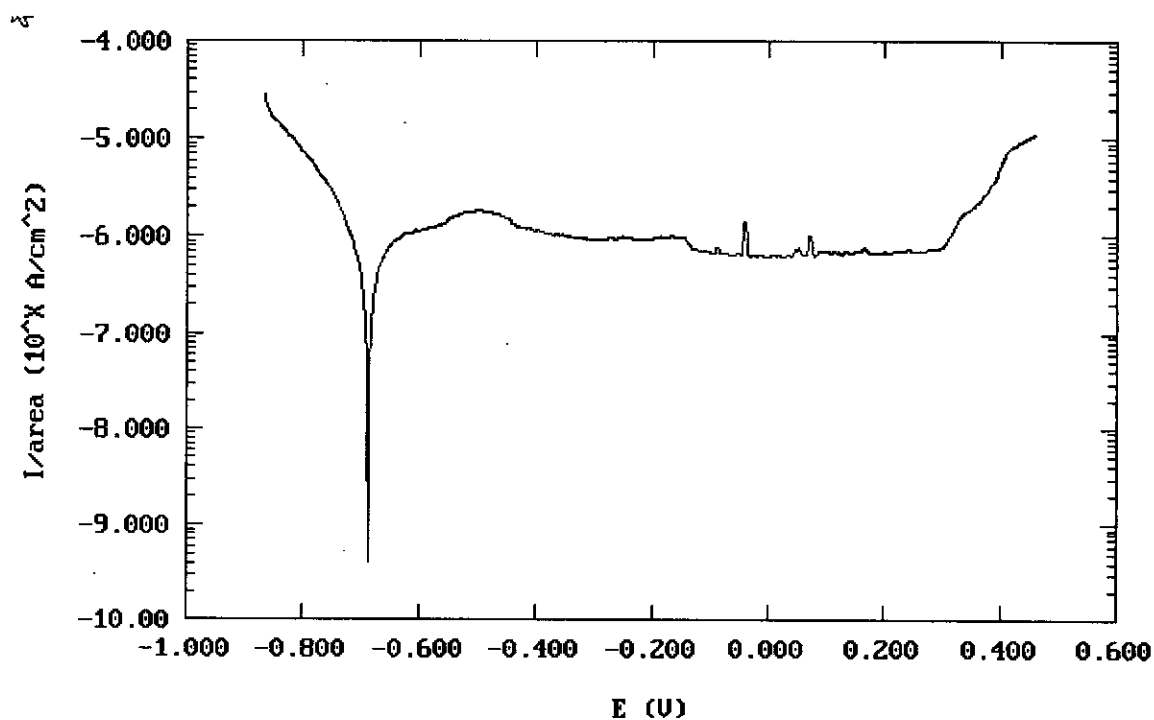


Figure n°25 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°4 dans une solution à 25% de NaCl, de pH=4

III-3-1-3 Courbes de polarisation dans une solution 0.1 M de Na₂SO₄ de pH = 4 :

Acier n°1 : On remarque pour la figure n°26 l'existence d'un domaine d'activité et d'un domaine correspondant à une chute de la densité de courant suivi presque immédiatement d'un deuxième domaine d'activité, qui est dû à l'existence de piqûres métastables. Le métal possède un palier de passivation à partir du point (-0.185 V/ECS, -5.605 Log (A/cm²)).

Il est à noter que la courbe ne présente pas de transpassivation dans le domaine d'essai (-0.755 à -0.021V/ECS).

Acier n°2 : On observe à partir de la figure n°27 que la courbe anodique se compose d'une partie active et d'une partie passive à partir de laquelle le métal a tendance à s'anoblir. On retrouve les mêmes résultats pour l'acier n°3, dans la figure n°28

Si l'on compare ces courbes avec celles étudiées pour des concentrations de 4 et 25 % de NaCl, on peut conclure que le Na₂SO₄ joue le rôle d'inhibiteur.

Acier n°4 : Dans ce cas le comportement est différent des autres aciers car en plus des domaines actif et passif. La courbe de polarisation de la figure n°29 présente un domaine de transpassivation au point (-0.612 V/ECS, -5.829 Log (A/cm²)).

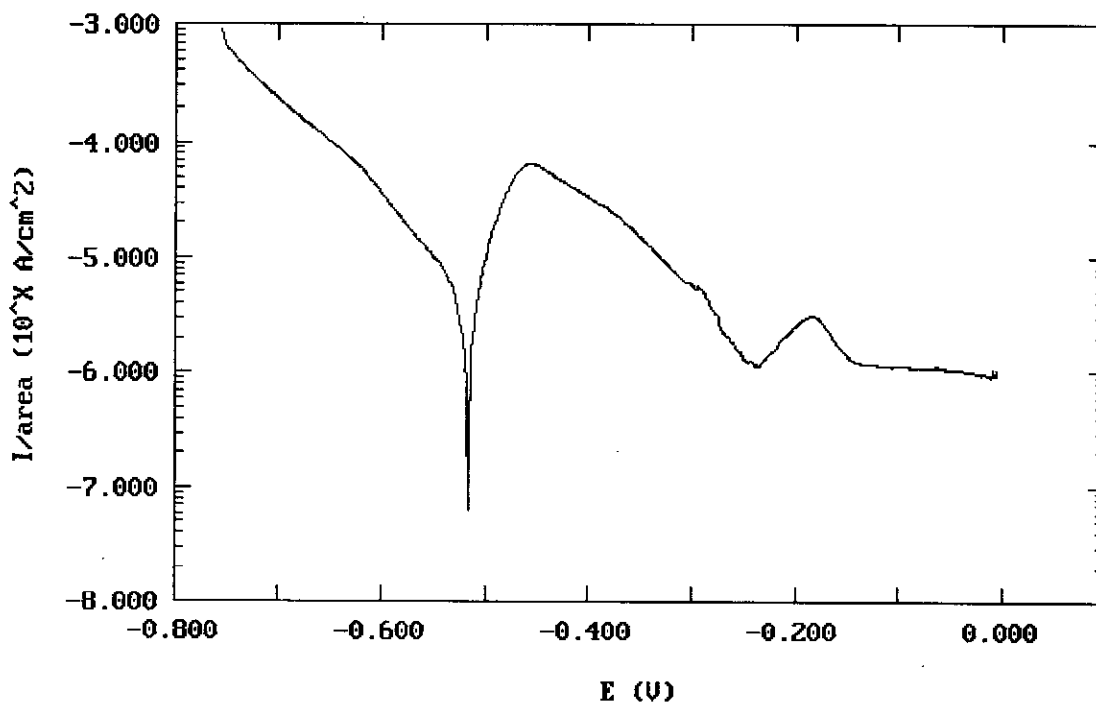


Figure n°26 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°1 dans une solution 0.1M de Na₂SO₄ , de pH=4

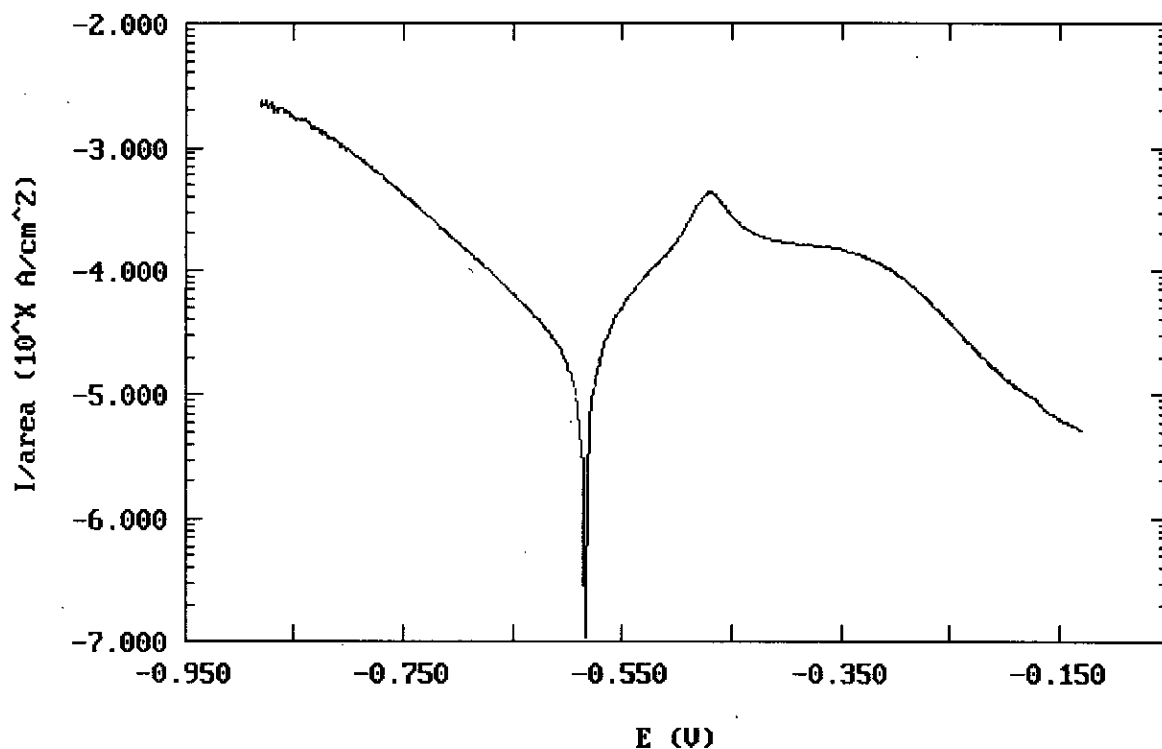


Figure n°27 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°2 dans une solution 0.1M de Na_2SO_4 , de pH=4

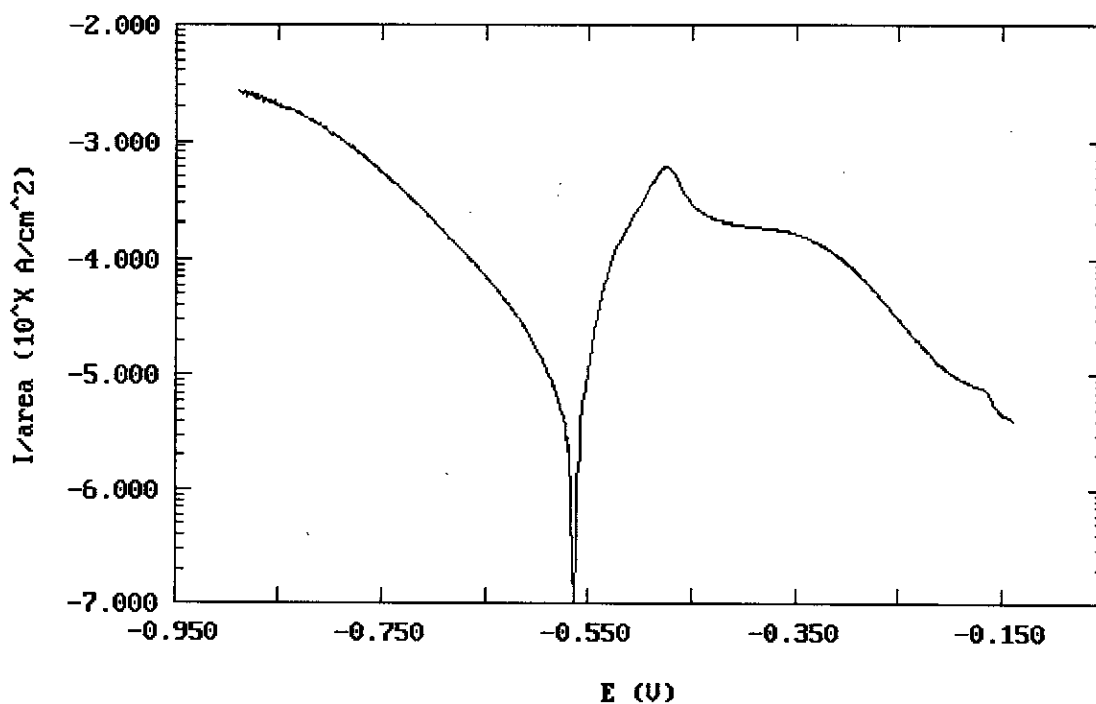


Figure n°28 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°3 dans une solution 0.1M de Na_2SO_4 , de pH=4

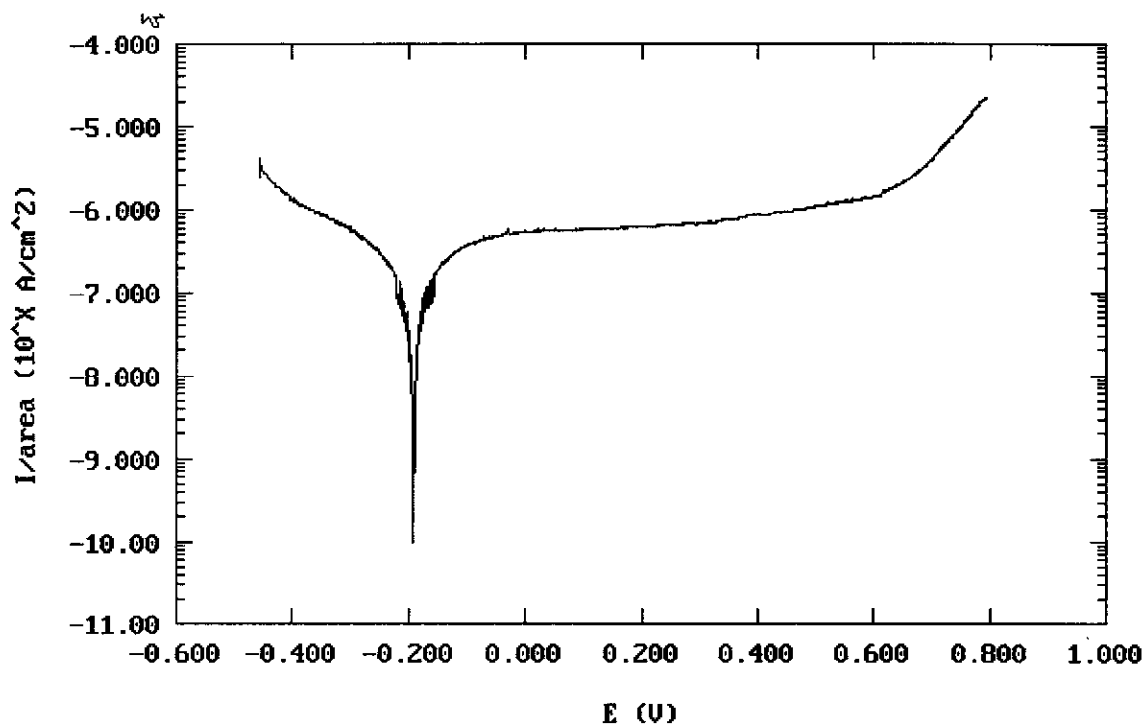


Figure n°29 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°4 dans une solution 0.1M de Na_2SO_4 , de pH=4

III-3-1-4 Courbes de polarisation dans une solution 0.1 M de Na_2SO_4 de pH = 7.6

Les figures n° 30 à 33 révèlent que les quatre aciers présentent des courbes de polarisation similaires dans une solution exempte de chlorure pour un pH neutre. Ces courbes possèdent un très large domaine de passivation et ne connaissent pas de transpassivation. La présence de sulfate a inhibé la corrosion dans un milieu neutre.

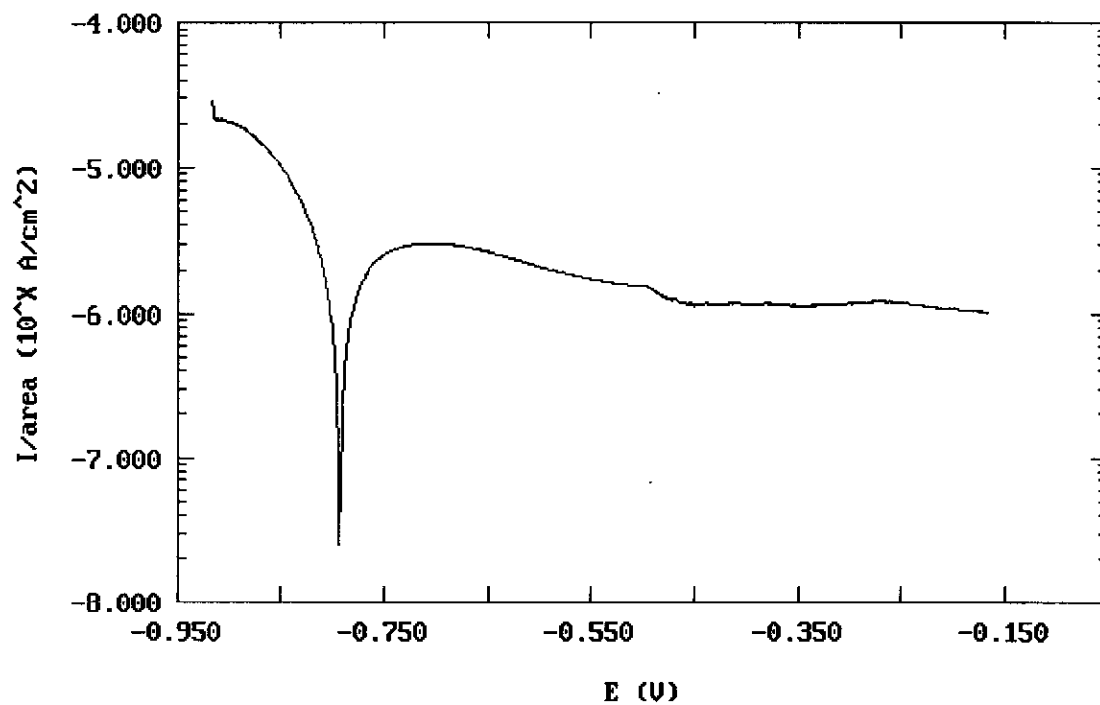


Figure n°30 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°1 dans une solution 0.1M de Na_2SO_4 , de $\text{pH}=7.6$

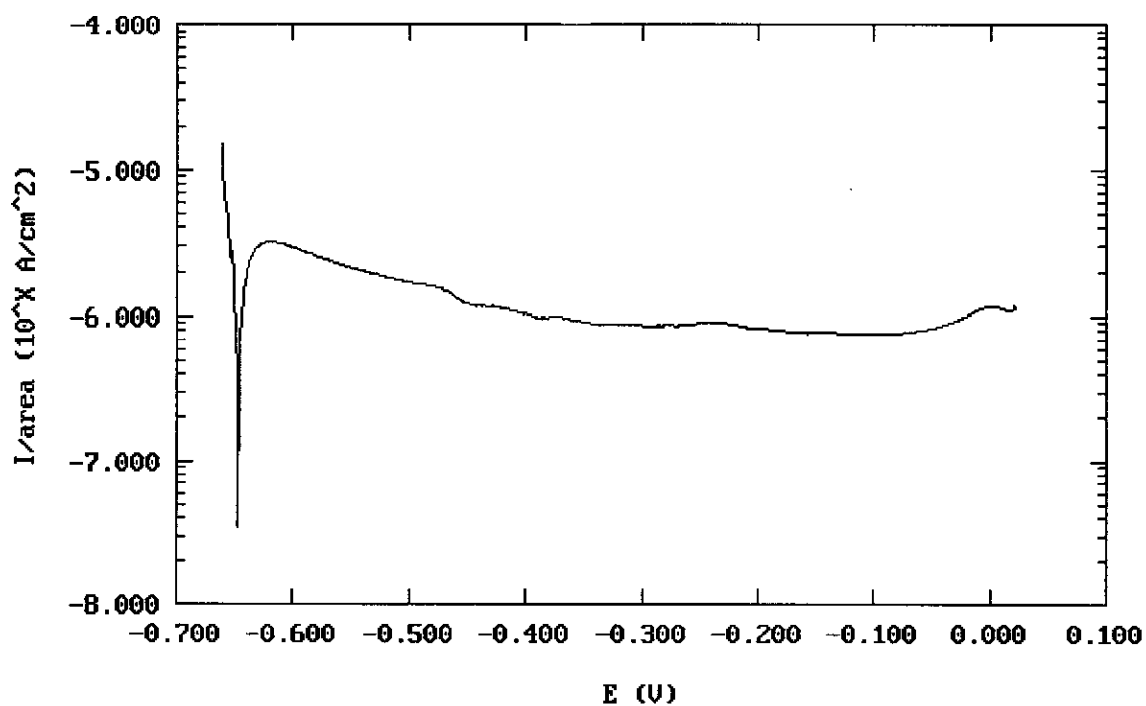


Figure n°31 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°2 dans une solution 0.1M de Na_2SO_4 , de $\text{pH}=7.6$

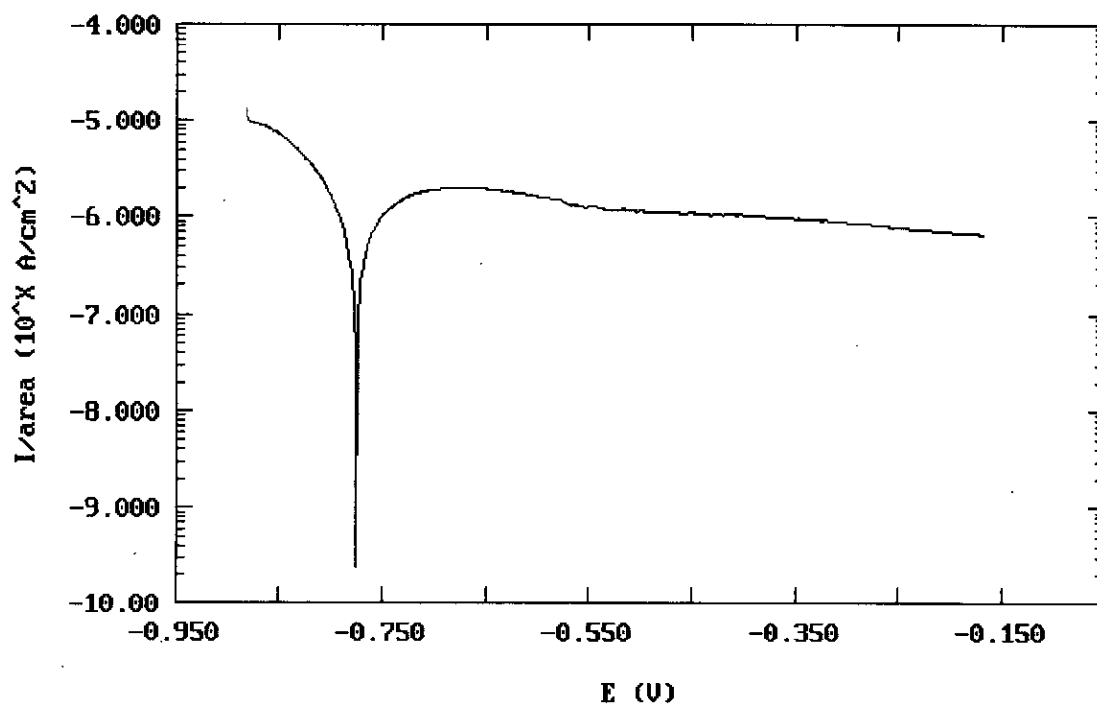


Figure n°32 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°3 dans une solution 0.1M de Na_2SO_4 , de pH=7.6

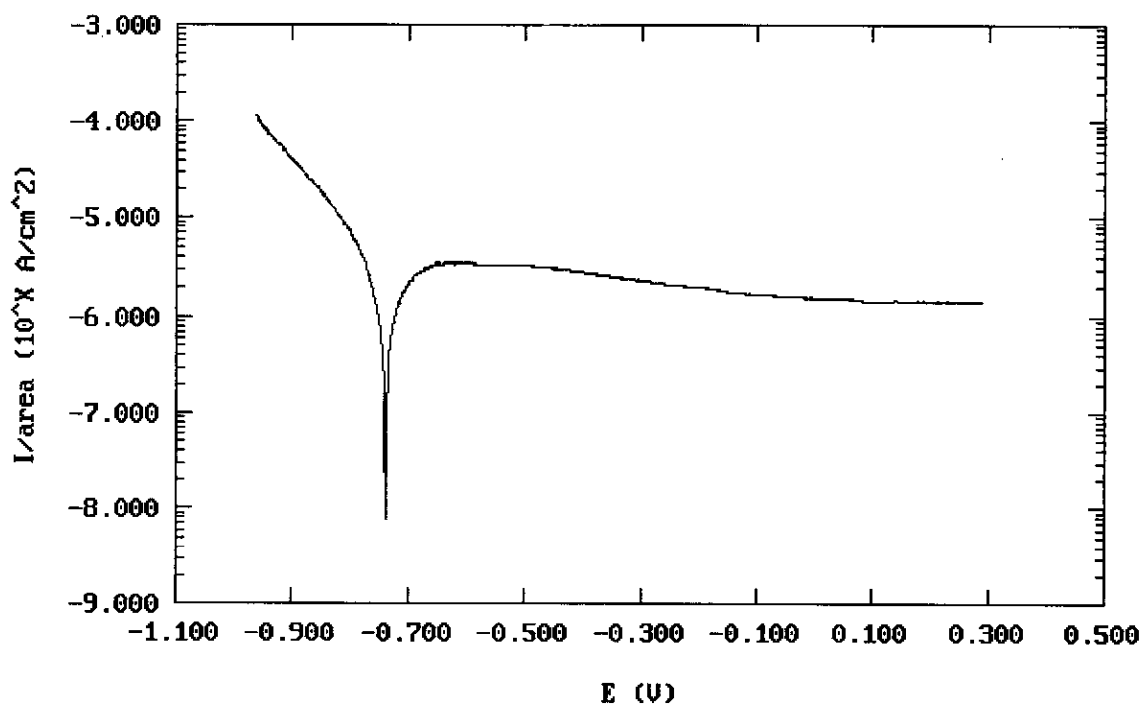


Figure n°33 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'acier n°4 dans une solution 0.1M de Na_2SO_4 , de pH=7.6

III-4 DISCUSSION

III-4-1 Influence des facteurs métallurgiques :

La comparaison des courbes de polarisation potentiocinétique et le tableau n°4 permettent d'établir l'influence des différents facteurs sur le comportement électrochimique des aciers dans les solutions étudiées.

III-4-1-1 Influence de la structure :

Les comportements électrochimiques des quatre aciers dans une solution à 4% de NaCl sont représentés dans la figure n°34. La principale constatation est que le domaine de passivation de l'acier n°4 est le plus important; il possède aussi la densité de courant critique la plus faible.

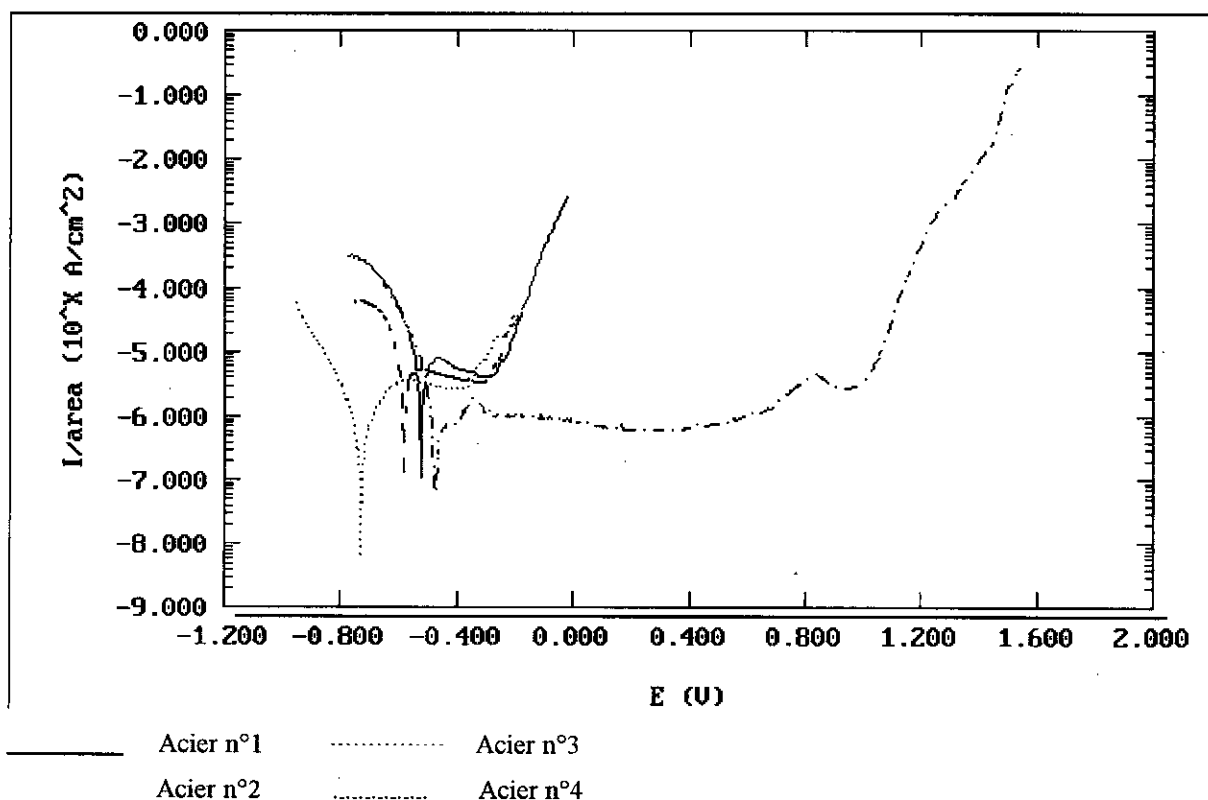


Figure n°34 : superposition des courbes de polarisation potentiocinétique des essais effectués dans une solution à 4% NaCl

Le tableau n° 5 nous permet de classer ces aciers suivant leurs paramètres électrochimiques:

Classement : par ordre décroissant	1	2	3	4
Largeur du palier de passivation	Acier n°4	Acier n° 3	Acier n°2	Acier n°1
i_{cr}	Acier n°1	Acier n°2	Acier n°3	Acier n°4

Tableau n° 5 : classement des aciers suivant leurs paramètres électrochimiques dans une solution à 4% de NaCl

On constate donc que l'acier n°4 dans une solution à 4% de NaCl et de pH= 4 est le plus résistant du fait de l'importance de son palier de passivation, et possède une plus grande aptitude à la passivation car il a le i_{cr} le plus faible

La figure n°35 représente la superposition des différents essais effectués dans une solution à 25% de NaCl. Comme précédemment nous constatons que l'acier n°4 est celui qui a le domaine de passivation le plus large et la densité de courant critique la plus faible. Dans le tableau n°6 nous retrouvons le classement des aciers suivant leurs paramètres électrochimiques

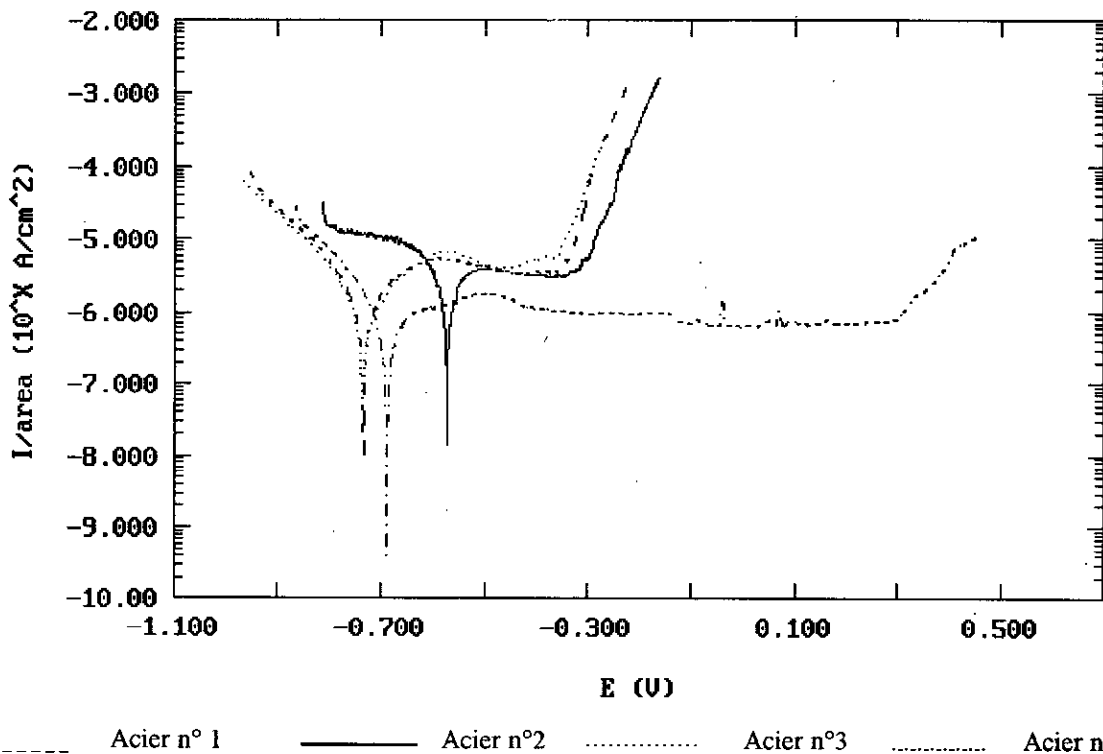


Figure n°35 : superposition des courbes de polarisation potentiocinétique des essais effectués dans une solution à 25% NaCl

Classement : par ordre décroissant	1	2	3	4
Largeur du palier de passivation	Acier n°4	Acier n°2	Acier n°3	Acier n°1
i_{cr}	Acier n°3	Acier n°2	Acier n°1	Acier n°4

Tableau n° 6 : Classement des aciers suivant leurs paramètres électrochimiques dans une solution à 25% de NaCl (pH = 4)

Comme dans le cas précédent l'acier n°4 est l'acier le plus résistant.

Aussi comparé aux trois autres aciers (n°1,2,3) l'acier n°4 est celui qui résiste le mieux à la corrosion et ceci dans les deux solutions considérées (solutions de pH=4 à 4 et 25% de NaCl). Phénomène que nous attribuons à sa structure austéno-ferritique qui résiste dans les solutions chlorurées mieux que la structure martensitique des trois autres aciers, ce qui est en accord avec la théorie énoncée par J.SEDRICKS [9].

Il est utile par ailleurs de souligner que l'on ne remarque pas une énorme différence entre les comportements électrochimiques des trois aciers martensitiques, bien que l'acier n°1 soit moulé alors que les aciers n°2 et 3 sont forgés. Ce qui nous permet de conclure à priori que la mise en forme ne semble pas avoir d'effet notable sur le comportement électrochimique fait d'ailleurs confirmé par M BAIR [3].

III-4-1-2 Influence des éléments d'alliage :

Les figures n°36,37 représentent l'influence de la teneur en chrome conjuguée à celle du manganèse sur les propriétés électrochimiques des aciers étudiés. Ceci dans les trois solutions considérées à 0, 4 et 25% de NaCl et de pH = 4.

On constate que pour les aciers n°1,2,3 l'influence du chrome est difficile à mettre en évidence à cause de peu de variations qui existe dans les teneurs de ces aciers. Par contre, en intégrant les valeurs de l'acier n°4 d'une teneur de 20.641%, on constate des variations identiques pour les différentes concentrations en chlorure de la solution. A savoir une augmentation du domaine de passivation et la diminution de la densité de courant critique avec l'augmentation de la teneur en chrome. Mais cette influence est conjuguée à celle du

manganèse et probablement aussi à celle du nickel . En effet l'acier n°4 est le seul parmi les quatre étudiés, à contenir la teneur la plus importante en manganèse 1.622% et du nickel en quantité appréciable 5.156%.

Nous pouvons donc dégager qu'une augmentation importante de la teneur en chrome augmente le domaine de passivation et diminue la densité de courant critique ce qui rejoint la figure n°3 [7].

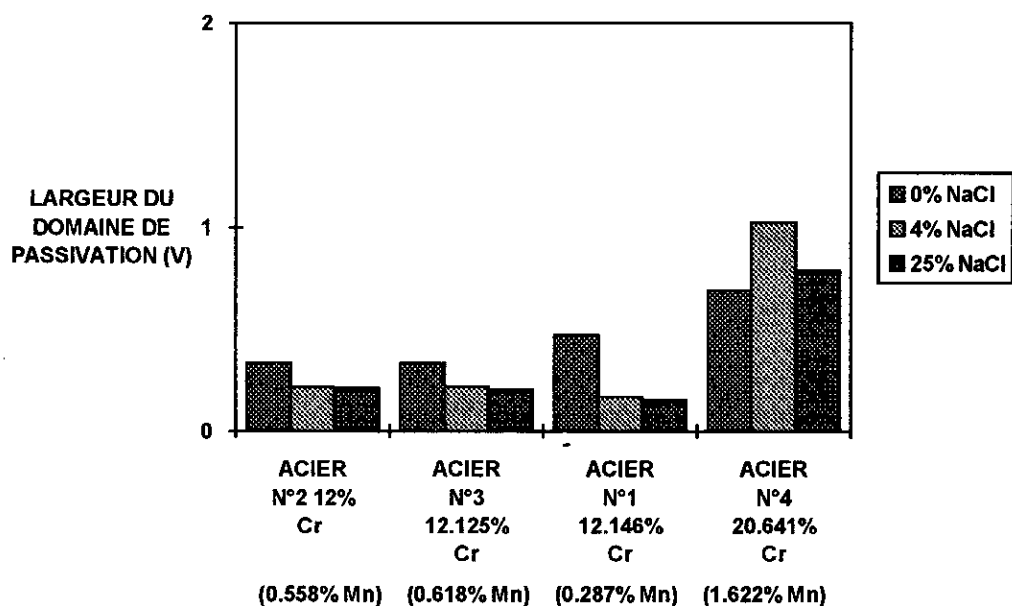


Figure 36 influence du chrome sur le domaine de passivation

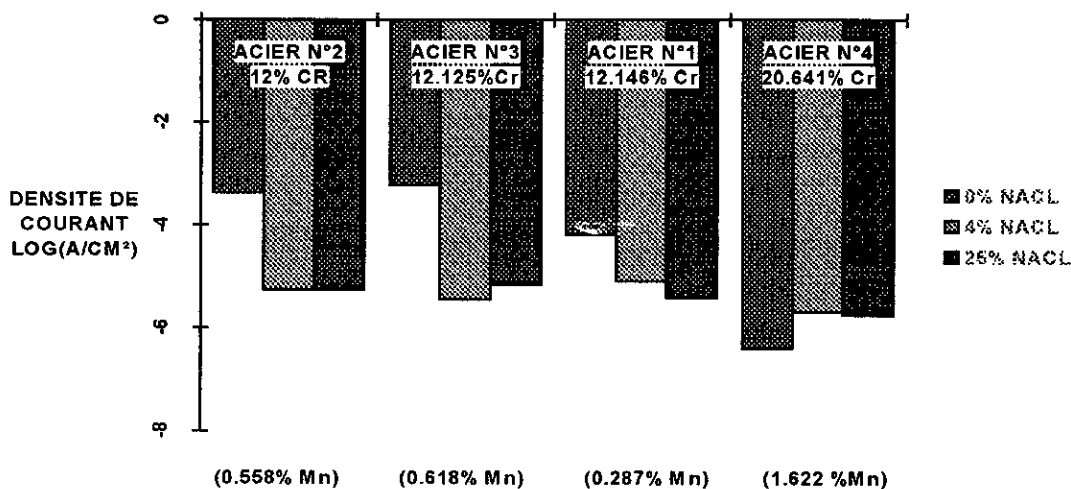


Figure 37 influence du chrome sur icr

III-4-2 Influence du milieu :

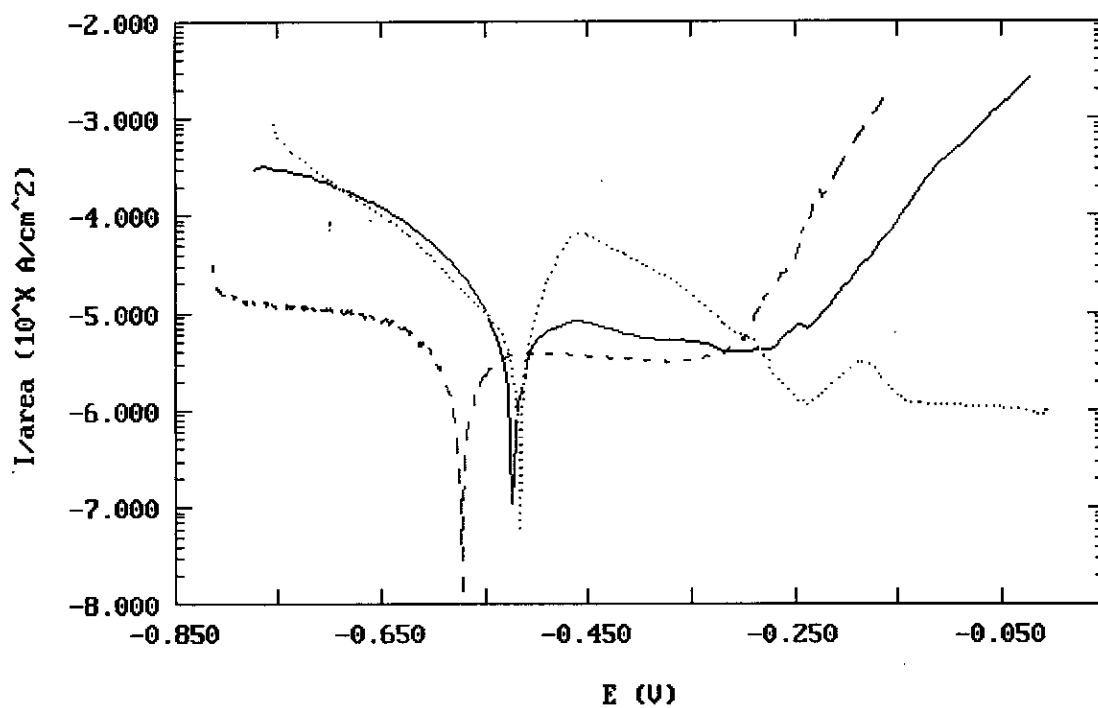
III-4-2-1 Influence des chlorures :

Les courbes n°38 à 41 représentent l'influence de la concentration en chlorures sur les courbes de polarisation potentiocinétique de chaque acier étudié

On constate sur la figure n°38 que la plus grande résistance de l'acier n°1 est dans un milieu exempt de chlorures. Cela se traduit par l'absence d'un domaine de transpassivation et la capacité du film passif à s'autoréparer lors de l'apparition de piqûres métastables. Il est à noter que les courbes de polarisation pour les concentrations de 0 et 4% en chlorure possèdent un potentiel de corrosion proche. Par contre, pour une concentration de 25% en chlorure le potentiel de corrosion se déplace vers des potentiels plus négatifs.

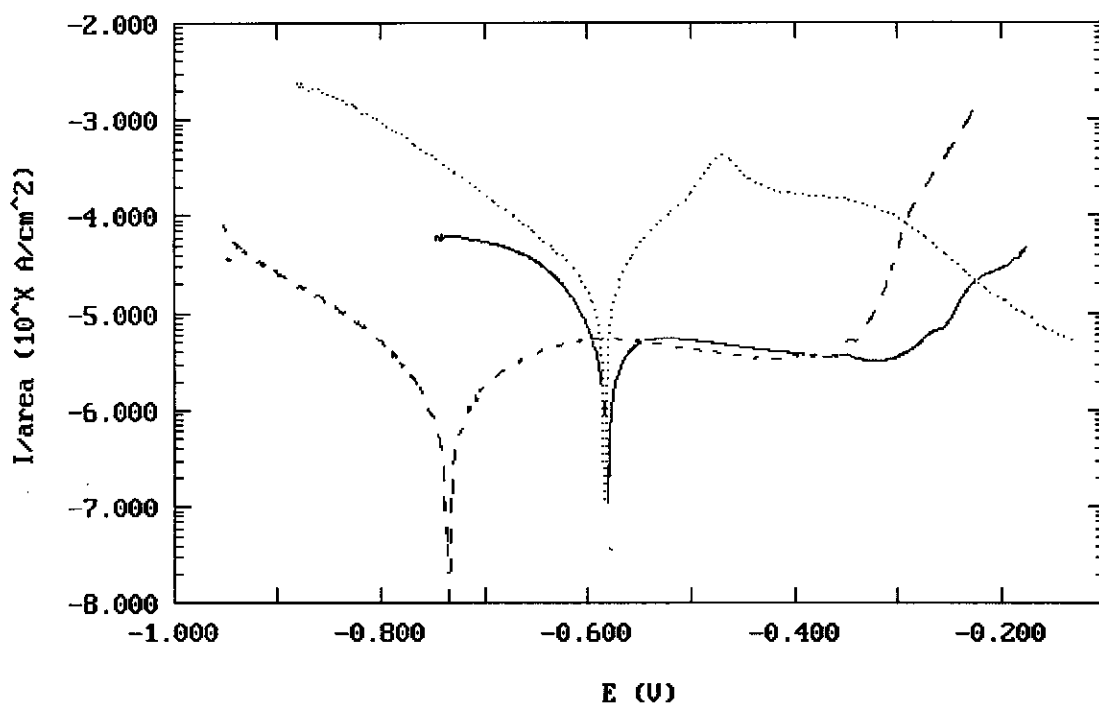
Les figures n°39 et 40 représentant les courbes potentiocinétiques respectifs des aciers forgés n°2 et 3 présentent la même allure avec toute fois l'existence de différences minimales: Pour l'acier n°2 les potentiels de corrosion des essais à 0 et 4% de NaCl sont presque identiques, alors que pour une concentration de 25% la valeur du potentiel de corrosion est plus négative. L'acier n°3 possède des potentiels de corrosion proches pour des concentrations en chlorure de 4 et 25%. Alors que pour la solution ayant une concentration de 0% de NaCl le potentiel de corrosion est moins négatif. On notera par ailleurs que pour une solution exempte de chlorures, les courbes des deux aciers ne possèdent pas de second palier de passivation dû au phénomène de formation de piqûres métastables.

Il ressort des courbes superposées représentées par les figures n°38,39,40 que les chlorures modifient le comportement des aciers inoxydables à 13% de chrome. L'augmentation de la teneur en chlorure de 4 à 25% diminue le palier de passivation et abaisse le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.



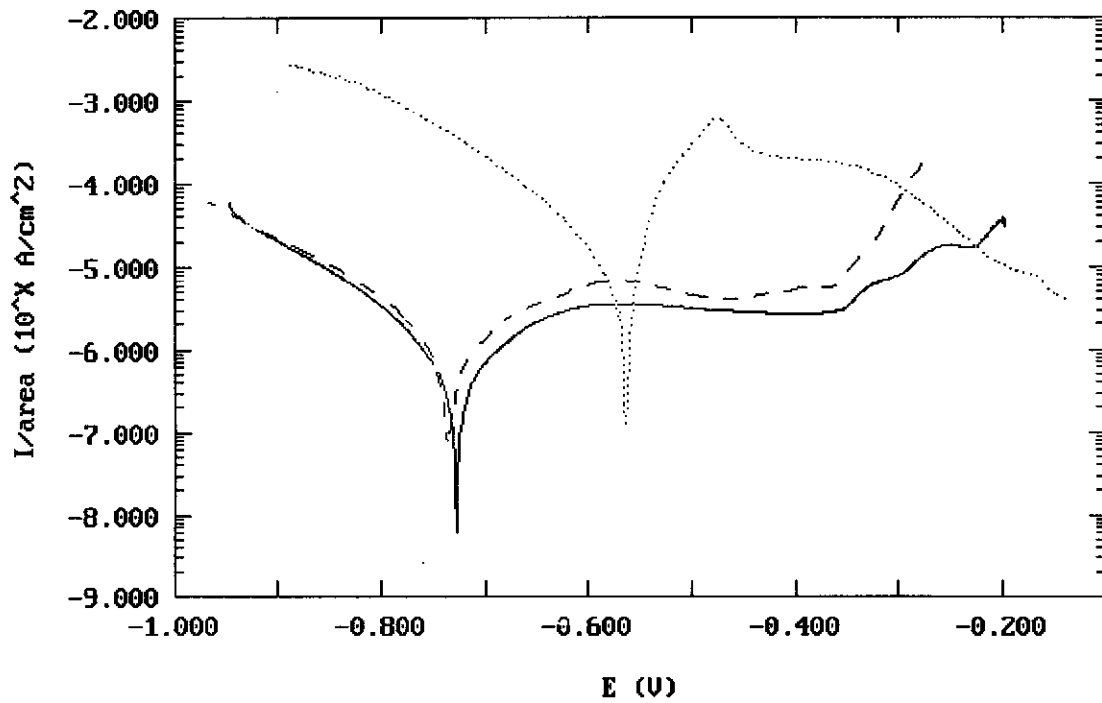
- Solution à 0% de NaCl
- Solution à 4% de NaCl
- Solution à 25% de NaCl

Figure n°38 : Superposition des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier n°1 dans des solutions à 0,4,25% de NaCl



- Solution à 0% de NaCl
- Solution à 4% de NaCl
- - - - - Solution à 25% de NaCl

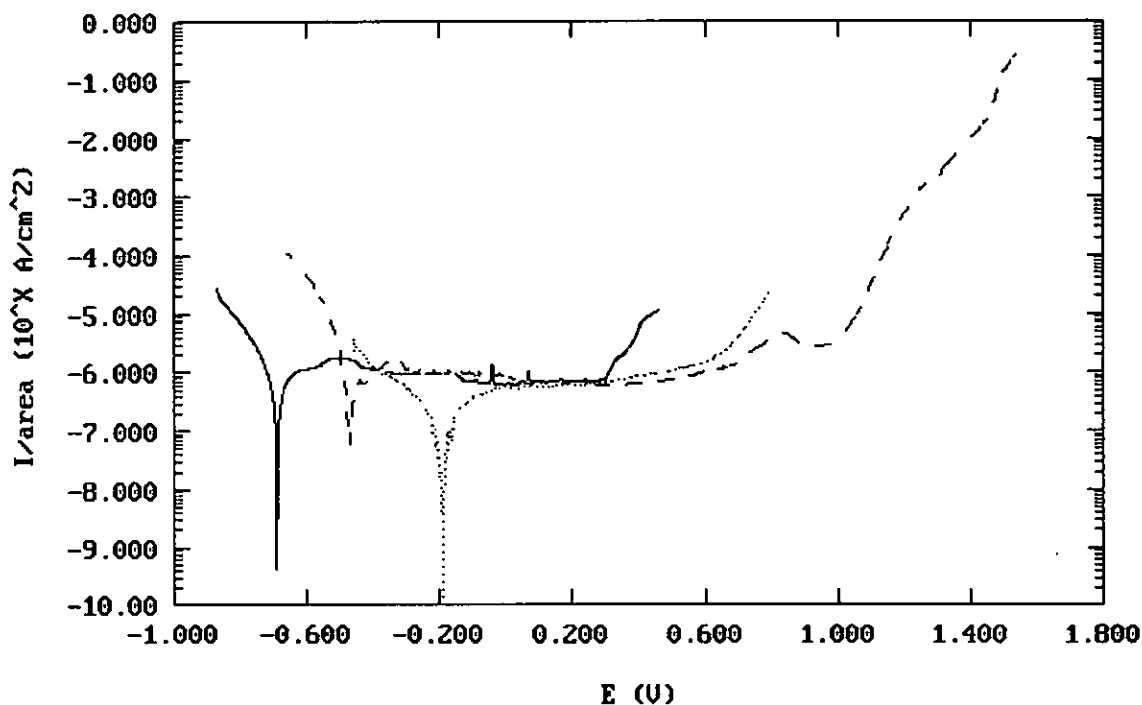
Figure n°39 : Superposition des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier n°2 dans des solutions à 0,4,25% de NaCl.



- Solution à 0% de NaCl
- Solution à 4% de NaCl
- - - - - Solution à 25% de NaCl

Figure n°40 : Superposition des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier n°3 dans des solutions à 0,4,25% de NaCl

Pour l'acier n°4, on constate sur la figure n°41 que toutes les courbes présentent la même allure. On remarque aussi que la valeur du potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives avec l'augmentation de la teneur en chlorures.



- Solution à 0% de NaCl
- - - - - Solution à 4% de NaCl
- Solution à 25% de NaCl

Figure n°41 : Superposition des courbes de polarisation potentiocinétique de l'acier n°4 dans des solutions à 0,4,25% de NaCl

Il résulte à partir des figures précédentes les constatations suivantes, mis à part l'acier n°4, tous les aciers ont un domaine passif qui diminue avec l'augmentation de la teneur en chlorures. Cette diminution est très sensible lorsque l'on passe d'un milieu exempt en chlorure à un milieu chloruré, elle l'est moins quand on passe d'une solution de 4 % à une solution de 25% de NaCl. Ce résultat est en accord avec ceux de J.SEDRICKS [9] représentés par la figure n°2 où plus la concentration en chlorures est importante plus la résistance du film passif diminue. Il est à préciser que ces résultats sont obtenus pour des solutions d'acide sulfurique contenant des valeurs croissantes de chlorure. Mais contrairement à ses résultats (J.SEDRICKS), dans notre cas, la présence de chlorures dans la solution diminue la valeur de i_{cr} par rapport à une solution non chlorurée. Par contre l'influence de la concentration en

chlorures n'est pas facile à déterminer car les valeurs du i_{cr} pour les trois aciers dans des solutions de 4 et 25% de NaCl sont très proches. Pour l'acier n°4 contrairement aux trois autres aciers on note un domaine de passivation plus important dans la solution à 4% de NaCl que dans la solution exempte en chlorures. Mais dans une solution à 25% de NaCl, ce domaine diminue, tout comme pour les autres aciers. Quant à la densité de courant critique i_{cr} elle augmente de la solution exempte de chlorures à une solution à 4% de NaCl et semble diminuer légèrement dans la solution à 25%. D'où une aptitude à la passivation plus faible dans les solutions chlorurées.

III-4-2-2 Influence du pH :

Les figures n°44 à 47 représente l'influence du pH pour des solutions dépourvues de toute présence de chlorures. Ces figures présentent pour les trois premiers aciers des courbes d'allure identique. L'augmentation du pH conduit à la diminution du i_{cr} donc à une augmentation de la vitesse de passivation, mais aussi à l'augmentation du domaine passif. Cela est aussi le cas de l'acier n°4 mis à part le fait que la densité de courant critique augmente avec le pH.

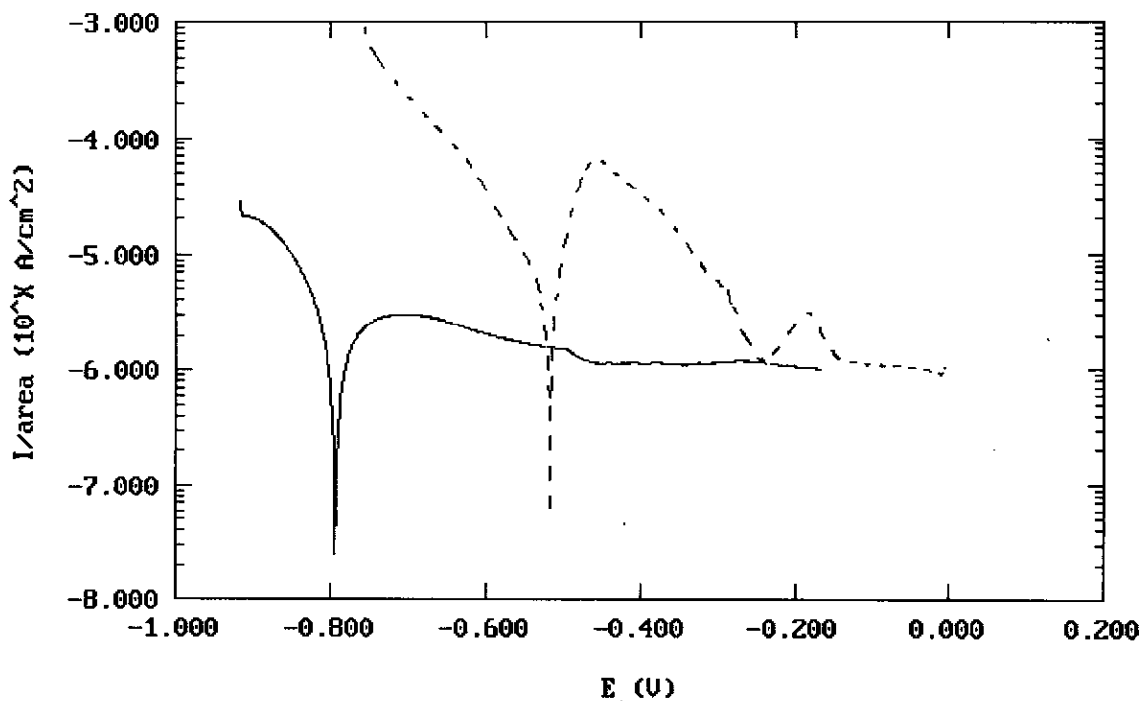


Figure n°44 : Influence du pH sur l'acier n°1

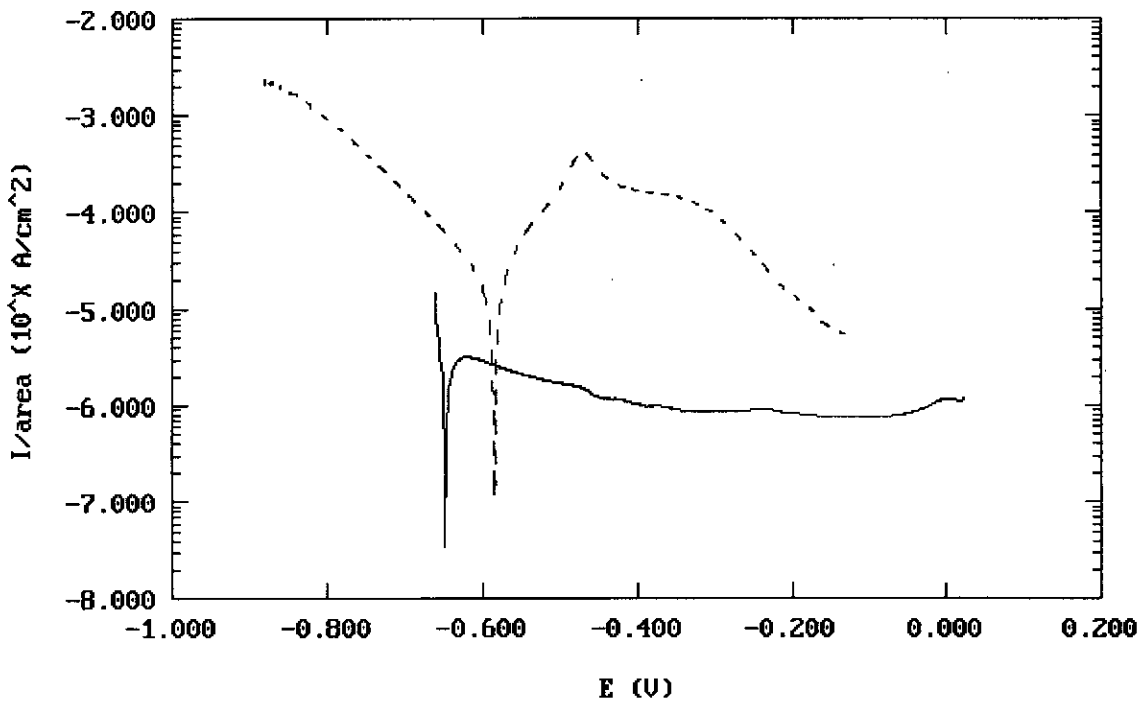


Figure n°45 : Influence du pH sur l'acier n°2

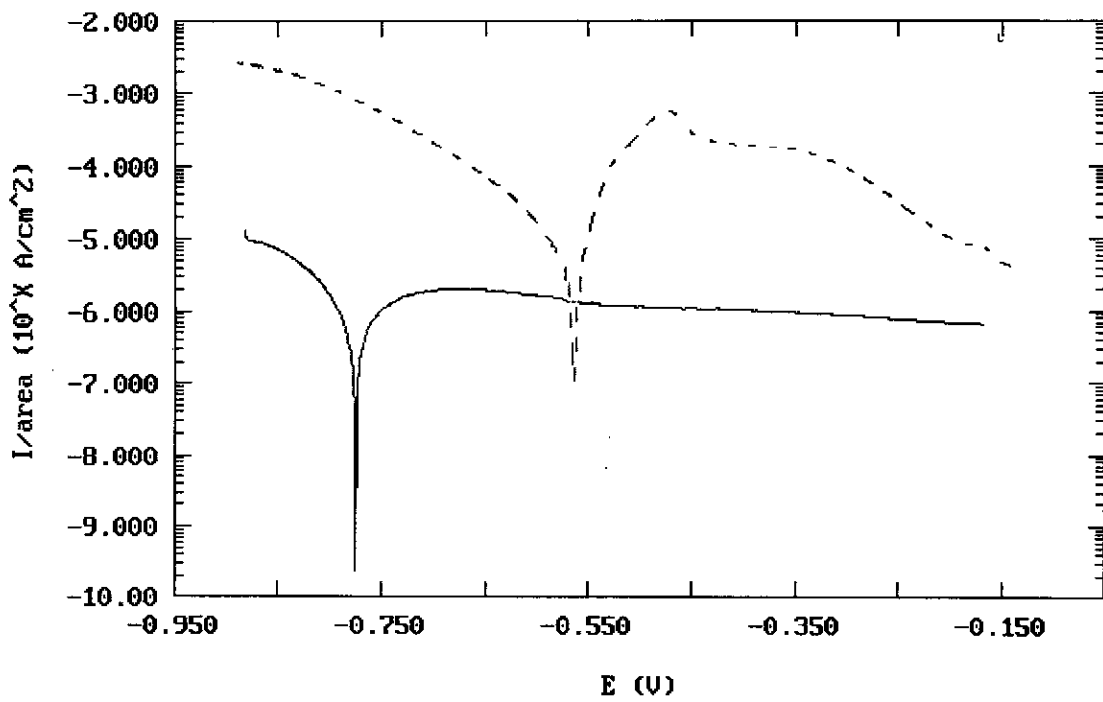
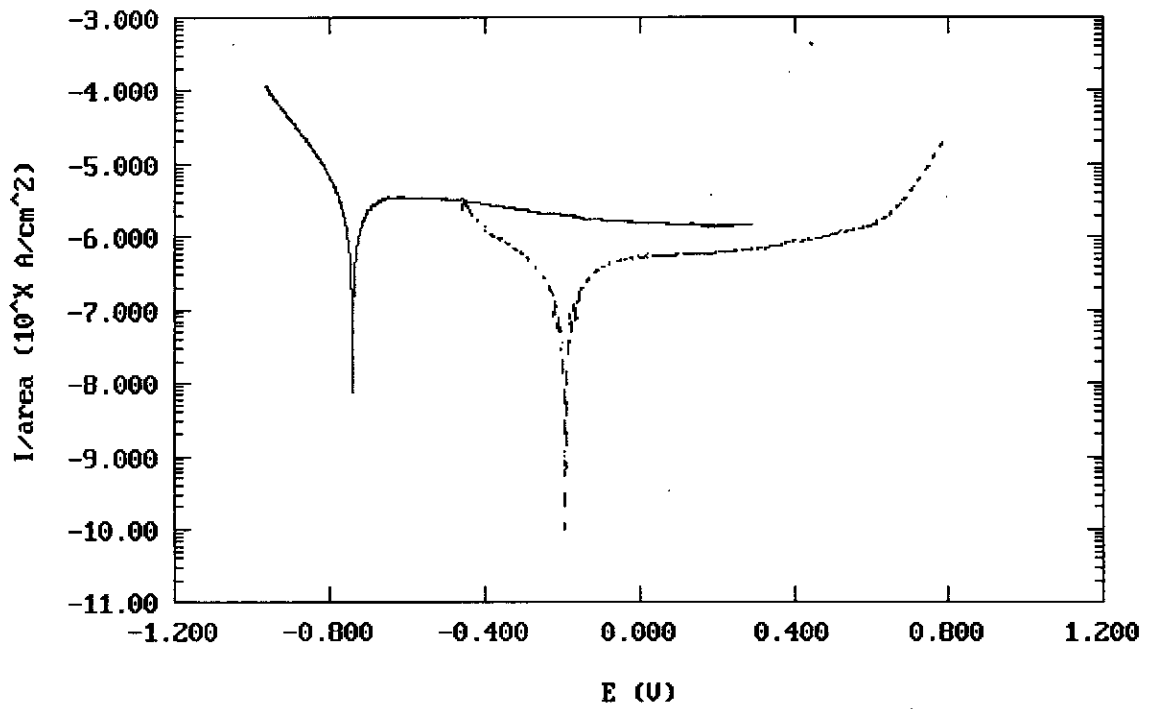


Figure n°46 : Influence du pH sur l'acier n°3



..... pH = 4
 ————— pH = 7.6

Figure n°47 : Influence du pH sur l'acier n°4

CONCLUSIONS :

Le comportement électrochimique des aciers inoxydables étudiés en milieu chloruré nous a permis de déterminer le rôle joué par les paramètres considérés, et de sélectionner l'acier de structure austéno-ferritique à 22% de chrome comme étant le plus résistant.

Les essais effectués, lors de cette étude ont établi qu'il n'existe pas de différence notable dans le comportement de l'acier n°1 obtenu par moulage et celui des aciers n°2 et 3 forgés, les trois aciers étant de structure martensitique. Ces aciers ayant des nuances équivalentes, on conclut dans notre cas que la mise en forme n'a pas d'incidence particulière sur le comportement des aciers inoxydables martensitiques de composition proche dans un milieu chloruré.

Il découle de cette étude que l'acier n°4, bien que présentant une grande sensibilité à l'apparition des piqûres métastables possède des propriétés électrochimiques qui surclassent celles des autres aciers de structure martensitique. La grande résistance de cet acier en présence de chlorures est due à sa structure et à la présence en grande quantité d'éléments d'alliages tels que le chrome et le nickel en particulier ainsi que le manganèse.

En effet l'influence de ces éléments d'alliages en grande quantité est manifeste dans le comportement de l'acier n°4. Si on le compare à celui des trois autres aciers où l'on ne retrouve pas du tout de nickel, et où les autres éléments sont en plus faible quantité.

Il est à signaler par ailleurs que cette influence est très difficile voire impossible à distinguer dans le cas des aciers martensitiques; leur teneur en chrome étant presque égales et celle de manganèse très faible.

En ce qui concerne les chlorures, pour les aciers martensitiques l'augmentation de la teneur en NaCl dans une solution acide de pH = 4 a pour effet une diminution de la résistance du film passif alors que l'aptitude à la passivation augmente sensiblement d'une solution non chlorurée à une solution chlorurée. Pour l'acier austéno-ferritique, bien que l'évolution ne soit pas régulière, on constate qu'il possède de meilleures propriétés électrochimiques lorsque la solution contient 4% de NaCl.

Les sulfates, eux par contre, jouent le rôle d'inhibiteur en l'absence de chlorures, en élargissant le domaine passif des aciers inoxydables étudiés. L'augmentation de ce domaine est accentuée et l'aptitude à la passivation accrue lors de la neutralisation de la solution, sauf pour l'acier austéno-ferritique (acier n°4) dont l'aptitude à passiver se trouve au contraire diminuée...

RECOMMANDATIONS :

En vue de résultats qui se rapprocheraient plus des conditions d'utilisation réelles, on recommande l'étude de l'influence conjuguée du dioxyde de carbone CO₂ et des chlorures sur le comportement électrochimique des aciers inoxydables utilisés dans l'industrie pétrolière.

Il serait aussi souhaitable d'approfondir l'étude électrochimique des aciers austéno-ferritiques en présence de NaCl, tout en considérant l'aspect économique afin d'optimiser le choix de la nuance d'acier pour une utilisation industrielle.

On suggère enfin, d'approfondir l'étude de l'acier n°4 dans le but d'une caractérisation des piqûres métastables.

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] - UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE COMITE ALGERIEN DE LUTTE CONTRE LA CORROSION :
" **Exemples d'utilisation des aciers inoxydables en génie chimique, exemple de solutions aux problèmes industriels de corrosion, les aciers inoxydables et les aciers inoxydables spéciaux** " A.DESESTRET. Deuxième école maghrébine de corrosion Alger 1993
- [2] - " **Corrosion of stainless steel** " RALPH M. DAVISON, MARK JOHNSON, TERRY DE BOLD. ASM Hand book vol n°13 -corrosion-, the materials information society 1990.
- [3] - " **CAST STAINLESS STEEL** " MALCOLM BLAIR, " **WROUGHT STAINLESS STEEL** " S.D WASHKO, G AGGEN . ASM Hand Book vol n°1- properties and selection : irons, steels and high performance alloy - the materials information society 1990.
- [4] - " **Précis de métallurgie** " J.BARALLIS ,G. MAEDER AFNOR. Nathan 5eme édition 1990.
- [5] - " **Corrosion et inhibition des puits et collectes** " CHAMBRE SYNDICALE DE LA RECHERCHE ET DE LA PRODUCTION DU PETROLE ET GAZ NATUREL, COMITE DES TECHNICIENS. Edition technip 1981.
- [6] - " **Métallurgie générale** " J.BENARD,A.MICHEL, J.PHILIBERT ET J TALBOT . Masson & cie, édition 1965 Paris
- [7] - " **Aciers inoxydables** " Techniques de l'ingénieur M 320,220 (I,II) 1974
- [8] - " **An introduction to metallic corrosion** " U.R EVANS . 3eme édition 1981
- [9] - " **Corrosion of stainless steel** " A.J.SEDRICKS . John Wiley & son 1979
- [10] - " **Corrosion et protection** " H.UHLIG .Dunod 1970
- [11] - " **Etude du comportement d'un assemblage soudé vis à vis de la corrosion en milieu chloruré en absence et en présence d'inhibiteur** " N. CHERMAT . Thèse de magister 1992 département métallurgie ENP
- [12] - Norme française : NF A 05.150, Décembre 1985
- [13] - " **wrought stainless steel** " G.F. VANDER VOORT, H.M. JAMES . ASM Hand book vol n°9 : metallographie and microstructure, the materials information society 1992.