

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

5/95

وزارة التربية الوطنية
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

a numérisée

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Métallurgie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Etude du comportement
électrochimique des aciers
API 5A. J55 et API 5A. P110
utilisés en industrie pétrolière.*

Proposé par :
C.R.D. Sonatrach

Etudié par :
M^r KOUBAA Ramdan

Dirigé par :
M^r A. DAIMELLAH

PROMOTION

*Juin
1995*

الإهداء

الى أمي
تخليدا لدموعها و سهرها
رحمك الله يا أمي و أسكنك فسيح جنانه

الى أبي
الى أختاي

أهدي هذا العمل المتواضع

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis de remercier ici tous ceux qui ont apporté leur contribution de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon encadreur, Mr. A. DAIMELLAH pour l'aide et les conseils qu'il m'a donnés et grâce auxquels j'ai pu mener à bien ce travail.

Je remercie également :

- ♥ Mr. M. BOUNOUGHAZ chef de service Corrosion - CRD (BOUMERDES) pour nous avoir fourni la matière première
- ♥ Mr. BOUKHARI du laboratoire de fonderie - SNVI - pour l'analyse spectrale des échantillons
- ♥ l'équipe du laboratoire central SNVI

Je profite de cette occasion très formelle pour exprimer ma gratitude à tous les membres du jury qui ont bien voulu accepter de participer à l'évaluation de ce modeste travail.

Résumé

Les courbes de polarisation ont été utilisées dans ce travail pour étudier le comportement électrochimique de deux types d'acier au carbone utilisés dans la fabrication des pipelines.

Ces aciers ont préalablement été soumis à des traitements thermiques et à une étude métallographique, le comportement électrochimique de ces aciers a été étudié dans un milieu chloruré.

III.6.1- Matériel et montage électrique	20
III.6.2- Electrode de travail	20
III.6.3- Electrolyte	23
III.7- condition générales des essais	
III.7.1- Mesure de temps de stabilisation du potentiel de corrosion	24
III.7.2- Vitesse de balayage	24
III.7.3- Ajustement du pH	24
III.8- Test de fiabilité du matériel utilisé	24
III.9- Précautions d'emploi	25
III.10- Présentation des séries d'essais	26
Chapitre IV: Résultats et interprétation	27
IV.1- Introduction	28
IV.2- Résultats de l'étude micrographique	28
IV.3- Résultat de l'étude électrochimique	37
IV.3.1- Comportement électrochimique dans le borate de sodium	37
IV.3.2- Influence de NaCl	37
IV.3.3- Influence de NaCl sur la vitesse de corrosion	43
IV.3.4- Influence de oxygène dissous	46
IV.3.5- Influence des traitement thermique	54
Chapitre V:- Conclusion générale	57

Liste des symboles utilisés

i : densité de courant

i_a : densité de courant anodique

i_c : densité de courant cathodique

i_{corro} : densité de courant de corrosion

α, β : coefficients d'échange à travers la double couche

F : Coefficient de FARADAY

n : valence du métal

R : constante universelle des gaz

T : température absolue

b_a, b_c : constantes de TAFEL

I_p : courant de passivation

η : surtension

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

Les aciers au carbone occupent une place privilégiée dans tous les secteurs industriels. Ils sont souvent destinés à la production, au transport et stockage de produits corrosifs. Ceci pose un problème majeur: leur dégradation par corrosion, d'où la nécessité d'oeuvrer dans le sens de l'amélioration de la tenue de ces aciers contre cette insuffisance.

Dans l'industrie pétrolière, le pétrole brut associé aux eaux des puits^{est} transporté par des tubes (pipelines) fabriqués en acier au carbone. On est donc en face d'un problème de dégradation par corrosion.

La corrosion des pipelines dépend de plusieurs facteurs qui sont liés d'une part à la nature du matériau et d'autre part à l'agressivité du milieu et des conditions d'exploitation.

Le but de ce travail est l'étude du comportement électrochimique de deux types d'aciers utilisés pour la fabrication des pipelines dans un milieu chloruré et la mise en évidence de l'influence de la microstructure de ces aciers ainsi que la composition du milieu.

Le mémoire sera présenté sous forme d'une revue bibliographique des concepts théoriques de base et la^{présentation} de quelques travaux de recherche concernant le comportement électrochimique du fer et de l'acier. Il sera suivi de la présentation de la partie expérimentale (étude des techniques expérimentales utilisées), puis d'un chapitre pour les résultats et les interprétations.

Le dernier chapitre sera consacré aux conclusions et aux recommandations

CHAPITRE II

PARTIE THEORIQUE

II-1- INTRODUCTION:

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Dans un premier temps on a étudié les aciers au carbone destinés à la fabrication des tubes pour le transport de pétrole brut, la seconde partie illustre le comportement de ces aciers vis à vis de la corrosion et l'étude de l'influence de certains facteurs importants (la microstructure, le taux de carbone, composition de milieu...).

La troisième partie de cette étude bibliographique est consacrée à la méthode potentiocinétique d'étude de la corrosion électrochimique et au phénomène de passivation des métaux.

II-2- Les aciers au carbone utilisés dans le transport du pétrole brut:

Dans l'industrie pétrolière, le pétrole brut est transporté à partir des puits vers les stations industrielles et les ports dans des tubes (pipelines) fabriqués en acier au carbone. Des considérations économiques empêchent d'utiliser des aciers résistants à la corrosion malgré l'agressivité de l'électrolyte transporté, en effet le pétrole brut est toujours associé à des eaux qui contiennent des ions chlorures, carbonates et sulfates et autres ions agressifs.

Pour lutter contre la corrosion on procède à une protection par l'emploi d'un inhibiteur de corrosion.

Les aciers au carbone sont des alliages Fer-carbone, qui ne contiennent pas d'autres éléments d'alliage en pourcentage important [1].

Le diagramme fer-carbone figure (1) montre les différentes phases et structures en fonction de la température et du taux de carbone [2], si le refroidissement des aciers au carbone

est très lent selon les conditions d'équilibre, la structure des aciers est ferrito-perlitique pour les aciers hypo-eutectoïdes, perlite + cémentite pour les aciers hyper-eutectoïdes.

II-3- Traitements thermiques des aciers au carbone:

La microstructure des aciers au carbone peut être modifiée en procédant à des traitements thermiques.

- Un traitement de globulisation permet de passer d'une perlite lamellaire à une structure à perlite globulaire [1].
- Un traitement de trempe-revenu permet d'obtenir une structure de ferrite + cémentite revenu dont la forme et la finesse des grains dépend du temps et de la température de revenu.

II-4- Corrosion des aciers au carbone:

La corrosion des aciers au carbone dépend de plusieurs facteurs qui sont liés à la nature des matériaux, aux procédés de fabrication et d'assemblage et aussi à la nature du milieu agressif et à la présence ou non, d'un inhibiteur de corrosion.

II-4-1- Influence de NaCl sur la corrosion:

Les ions chlorures sont classés parmi les ions les plus agressifs et provoquent la destruction des couches passivantes.

Le comportement du fer dans un milieu chloruré en fonction de la concentration en NaCl dans une solution aérée est illustré sur la figure (2), pour des concentrations inférieures à 3% la vitesse de corrosion et la concentration en NaCl varient dans le même sens, pour des valeurs de NaCl dissous supérieur à 3% la corrosion diminue.

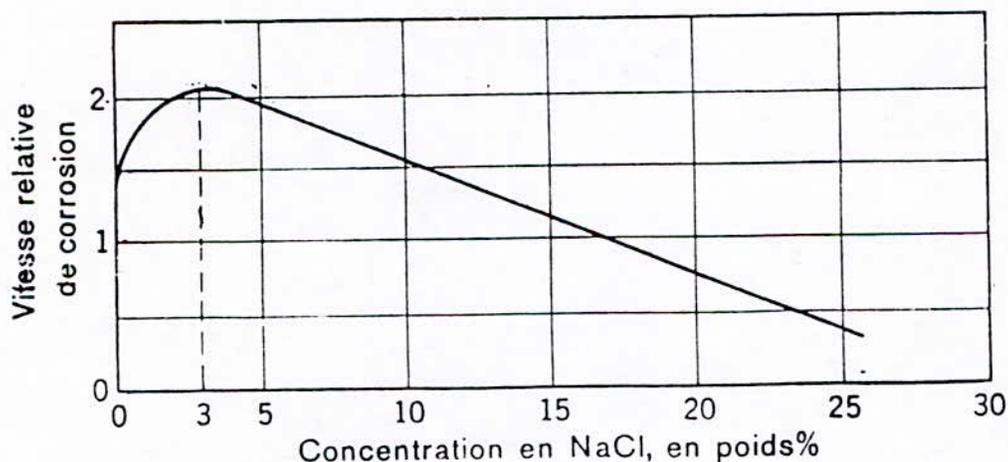
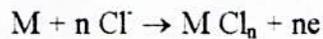


FIG. 2 — Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans des solutions aérées, à température ambiante. (Résultats provenant de plusieurs expérimentateurs.) [3]

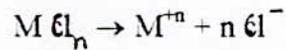
L'explication donnée est que le NaCl augmente la conductibilité de la solution, ce qui modifie la structure des couches passivantes. Pour des concentrations élevées en NaCl, la diminution de la corrosion est due à la décroissance de la solubilité de l'O₂ dans l'électrolyte [3].

Selon certains auteurs [4], les ions Cl⁻ agissent en milieu désaéré selon le mécanisme suivant:

1- Le matériau réagit avec les Cl⁻ suivant la réaction:



2- Le composé formé se dissout selon la réaction:



3- Formation d'un complexe selon la réaction:



4- Le complexe formé se dissout à nouveau selon :



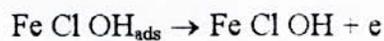
Les chlorures libérés participent à nouveau dans le processus de dissolution.

Pour le cas de la dissolution du fer, SHORK et RAWAI [4],[12] ont proposé le mécanisme suivant:

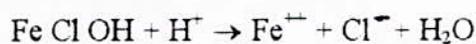
Le fer réagit avec les Cl⁻ selon la réaction:



Le produit adsorbé à la surface de métal a tendance à perdre sa charge négative.



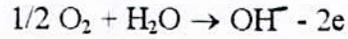
Le composé formé réagit avec H⁺ selon la réaction :



Les réactions précédentes se déroulent simultanément.

II-4-2- Influence de l'O₂ sur la corrosion:

La corrosion des aciers dans un milieu aéré est contrôlée par la réaction de dépolérisation par l'oxygène.



La vitesse de corrosion se trouve freinée par la diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte.

La vitesse de corrosion augmente avec la concentration de l'oxygène dissous jusqu'à une valeur critique, au delà de laquelle la corrosion diminue, ceci est expliqué par la passivation de fer par l'O₂ [3].

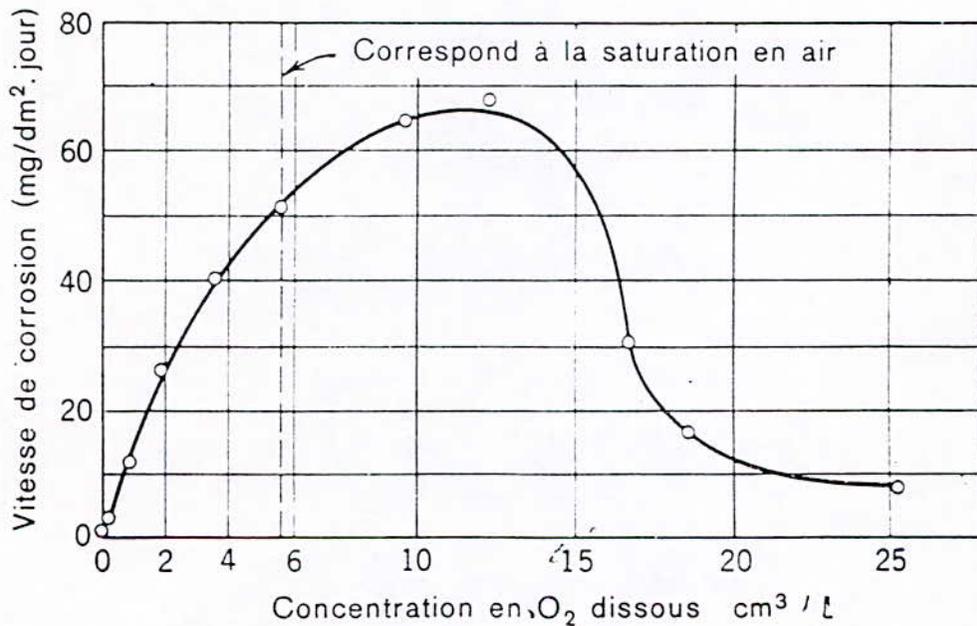


FIG. 3 . — Influence de la concentration en O₂ sur la corrosion d'un acier doux dans de l'eau distillée faiblement agitée. Essai de 48 heures à 25 °C (Uhlig, Triadis et Stern). [3].

II-4-3- Influence de la composition chimique:

Il n'existe pas une relation directe entre la composition chimique et la microstructure d'une part, et le comportement vis à vis de la corrosion des aciers.

Beaucoup d'études ont été faites dans le but de mettre en évidence l'influence du taux de carbone sur le comportement électrochimique. Elles ont montré que la corrosion augmente avec le taux de carbone, ceci est dû pour le cas de la corrosion dans un milieu chloruré au dégagement d'hydrogène avec complexation de Fe^{++} par Cl^{-} , en plus de la dépolarisation par l'oxygène lorsque les surfaces cathodiques de cémentite (Fe_3C) augmentent [3].

On a montré qu'il y'avait un effet galvanique lors du couplage de deux aciers de teneur en carbone différente, l'acier à haute teneur en carbone formant la cathode [9].

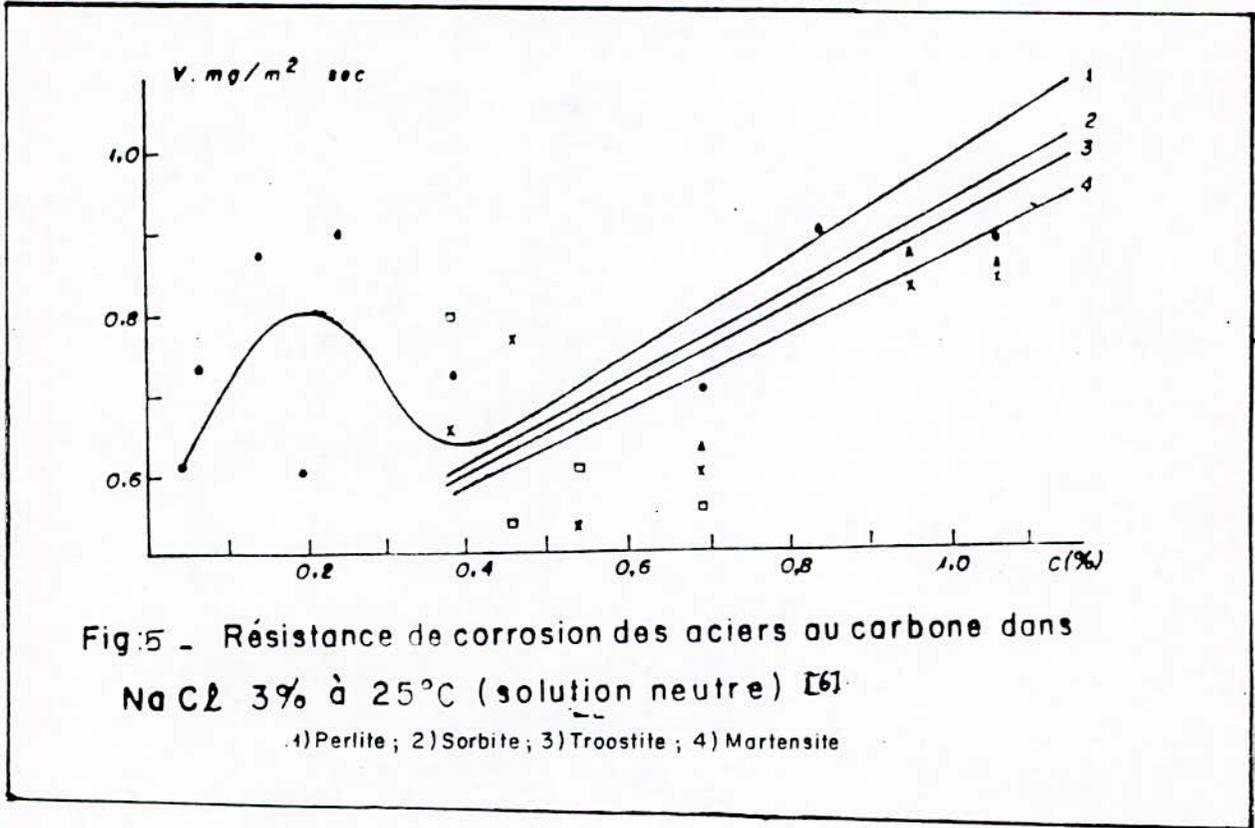
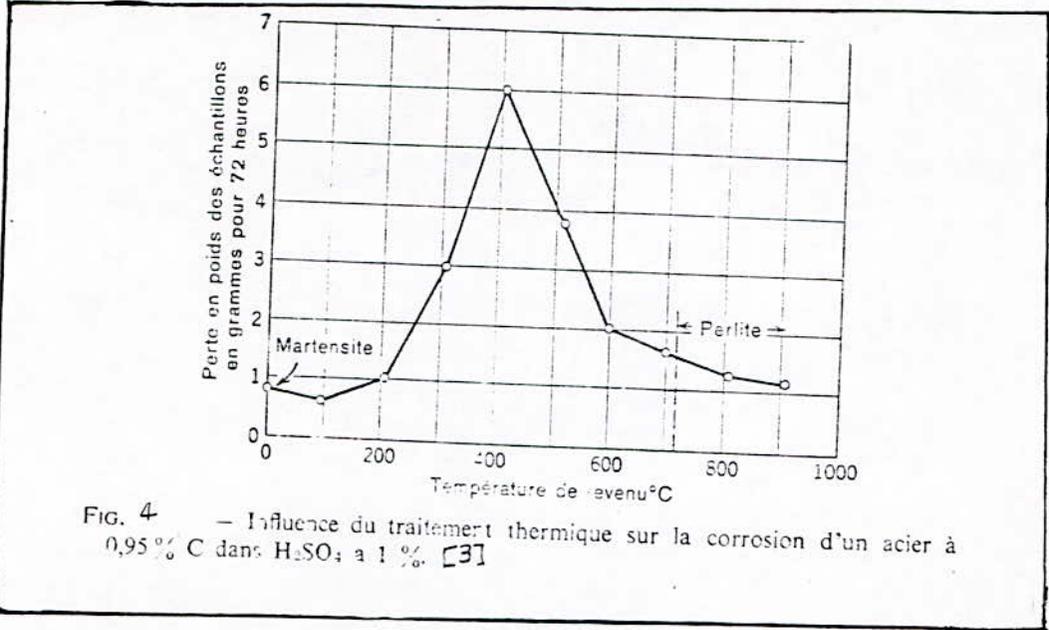
L'explication donnée est que l'augmentation du taux de carbone augmente aussi la fraction des particules de cémentite, celles-ci formant des cathodes actives et efficaces pour l'évolution de l'hydrogène, à signaler que certaines études ont montré qu'il n'ya pas une grande influence du taux de carbone sur le comportement électrochimique des aciers au carbone [5]. D'autres auteurs disent que l'influence de carbone est différente d'un milieu à un autre.

Concernant les autres éléments entrant dans la composition de l'acier, des études faites dans une solution de HCl 0.1 N désaéré ont montré que la corrosion augmente avec le pourcentage de soufre et de phosphore [15].

II-4-4- Influence de la microstructure:

La figure 4 illustre le comportement ^{electrochimique} d'un acier au carbone, trempé-revenu dans l'acide sulfurique dilué en fonction de la température de revenu.

L'augmentation de la vitesse de corrosion est due à la formation d'une structure biphasée à cémentite fine qui favorise la formation des micro-piles.



Pour les températures élevées, la coalescence de la cémentite en grosses particules fait diminuer la vitesse de corrosion.

Certains auteurs [6] ont montré que dans un milieu chloruré (3% NaCl), la structure perlitique est la plus sensible tandis que la structure martensitique est la plus stable, Fig (5).

Le comportement électrochimique d'un assemblage soudé à l'arc électrique dans une solution de NaCl, confirme l'influence de la microstructure sur la corrosion. Dans ce cas, la ZAT (zone affectée thermiquement) est plus affectée que la zone fondue et le métal de base[7]

II-5- Methode potentiocinetique d'étude de la corrosion:

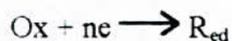
II-5-1- Courbes de polarisation:

Lorsqu'un métal est immergé en milieu aqueux, deux réactions électrochimiques ont lieu:

- réaction de dissolution de métal:



- une réaction de type:



Ox représente un agent oxydant en solution et Red sa forme réduite .

Dans les deux réactions on constate un échange d'électrons entre le métal et le milieu dans lequel il se trouve .

Cette situation engendre donc un courant anodique (i_a) positif et un courant cathodique (i_c) négatif.

Les réactions anodique et cathodique peuvent être représentées par des courbes courant-tension $E = f(i)$ où E représente le potentiel métal-solution rapporté à une électrode de référence. La courbe globale sera la somme de la courbe cathodique et de la courbe anodique.

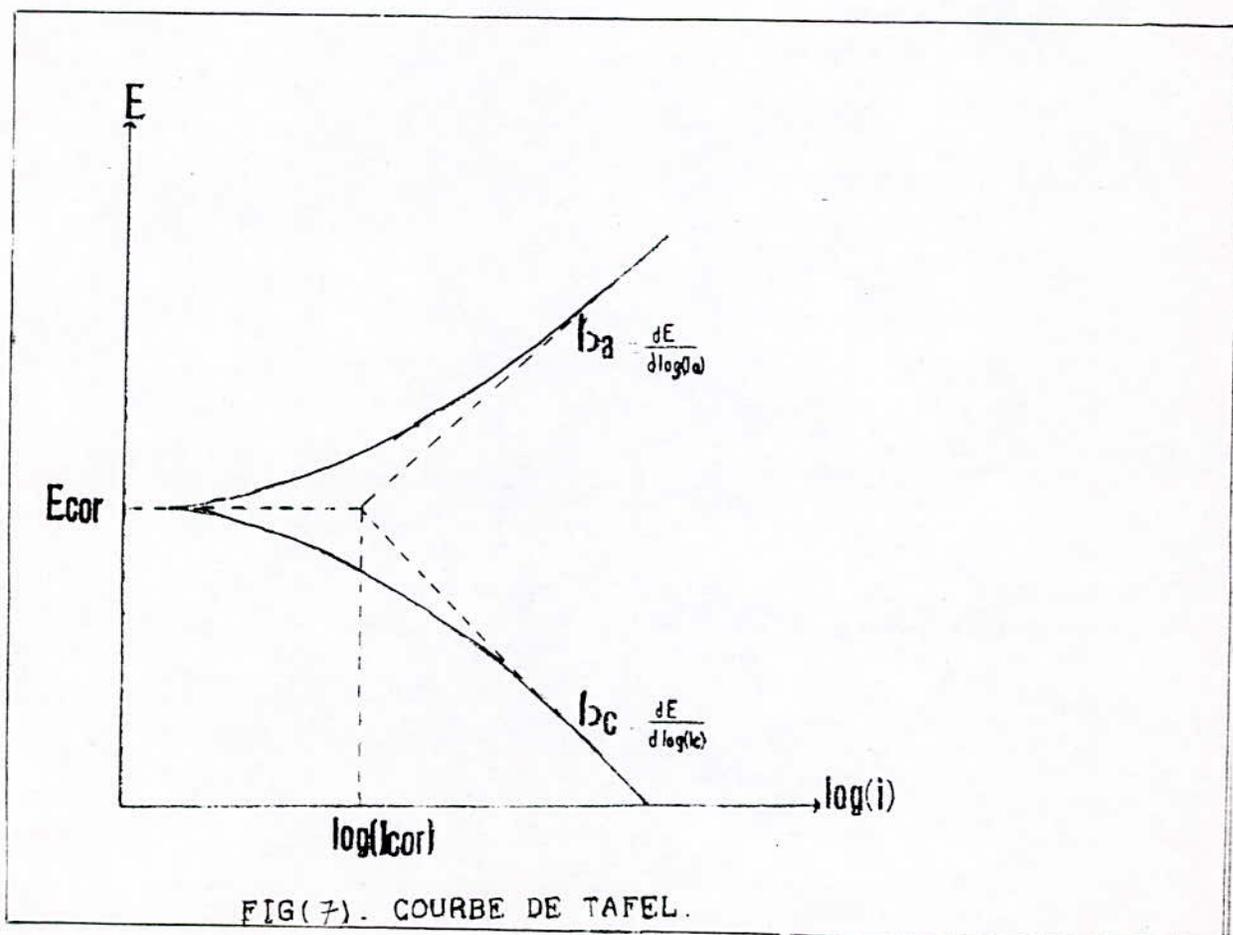
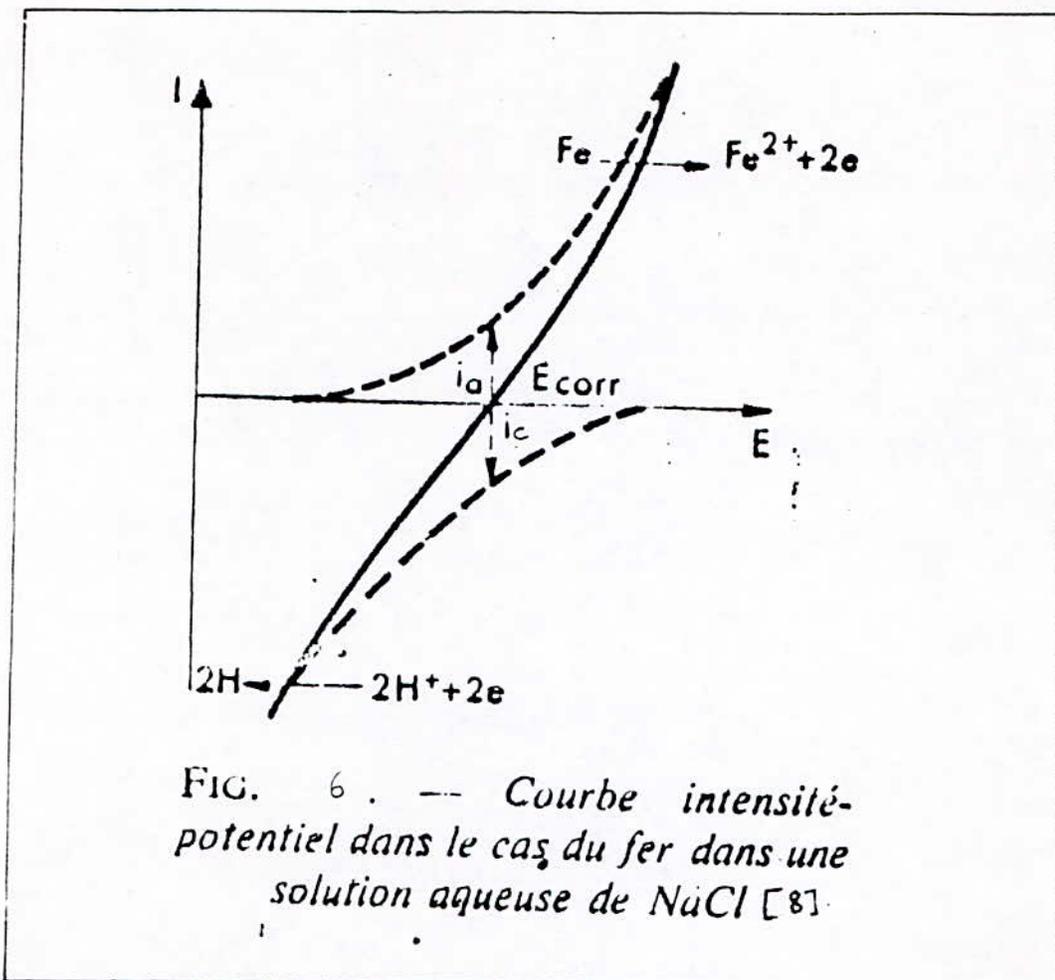
L'intersection de cette courbe avec l'axe des tensions correspond au courant nul.

$$i_a + i_c = 0 \quad (i_a) = (i_c) = i_{corro}$$

i_{corro} représente le courant de corrosion de métal dans l'électrolyte considéré [13].

La courbe globale peut être tracée en imposant à l'électrode un potentiel variable selon une loi linéaire et mesurer les valeurs correspondantes du courant.

La figure [6] montre la courbe de polarisation de fer dans une solution aqueuse de NaCl.



II-5-2- Droite de TAFEL:

Quand un métal est en contact avec un électrolyte, il s'établit un gradient de potentiel à l'interface électrode-électrolyte, ce potentiel représente le potentiel de corrosion.

Si on sollicite l'électrode de l'extérieur par un potentiel appliqué, la vitesse d'échange des charges électriques change, donc la vitesse de corrosion change.

Le résultat est présenté par l'équation de BUTLER-VOLMER [14]

$$i = i_{\text{corro}} \left(\exp(\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta / R.T) - \exp(-\beta \cdot n' \cdot F \cdot \eta / R.T) \right) \quad (1)$$

Pour une surtension positive et assez élevée on peut négliger le terme cathodique de l'équation (1):

$$i = i_{\text{corro}} \left(\exp(\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta / R.T) \right) \quad (2)$$

soit en termes logarithmiques.

$$\text{Log } i = \text{Log } i_{\text{corro}} + (\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta / R.T) \cdot \text{Log } i$$

$$\text{ou } \eta = a + b_a \text{ Log } i \quad (3)$$

Pour une surtension négative et assez élevée en valeur absolue on aboutira à une équation du même type.

$$\eta = b + b_c \text{ log } i$$

Le tracé des courbes logarithmiques pour des surtensions assez élevées nous permet de calculer le courant de corrosion, comme le montre la figure (7).

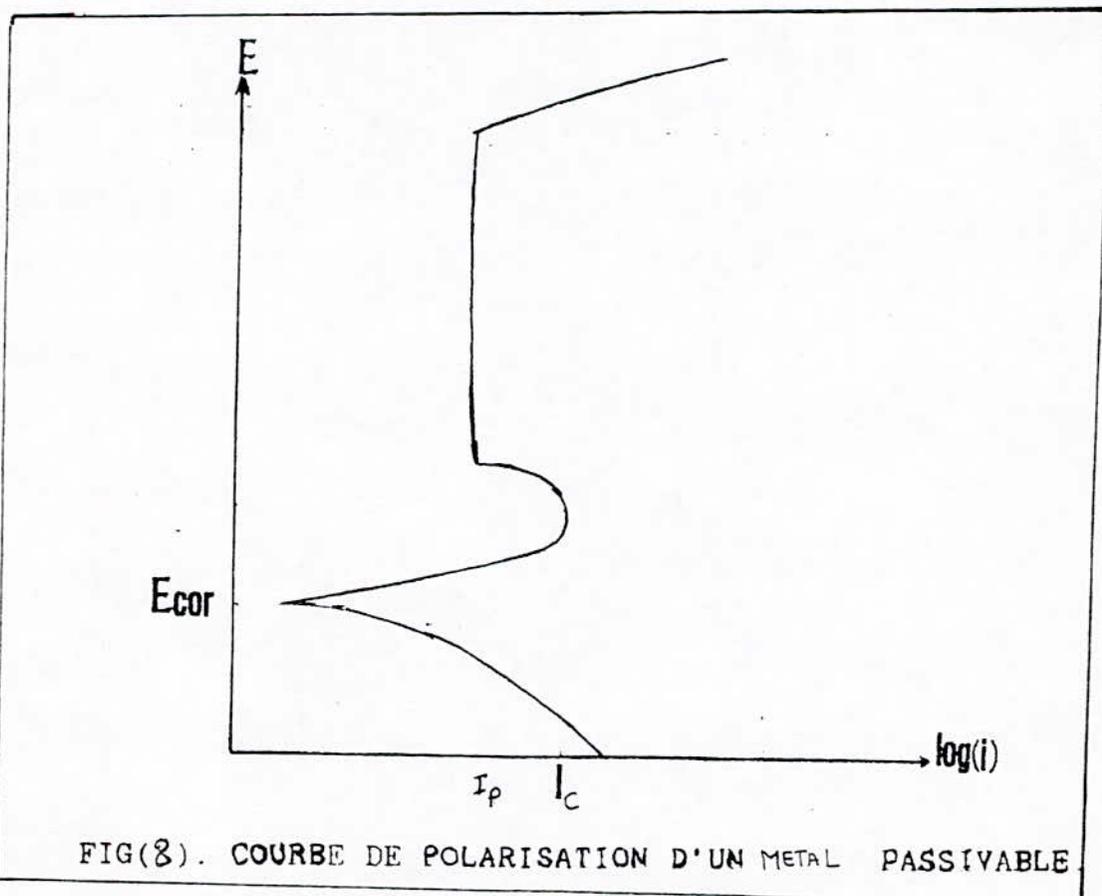
II-6- Passivation des métaux:

Le phénomène de passivation a été mis en évidence par U.R EVANS [9], ce phénomène se traduit par la formation d'un film d'oxyde plus ou moins protecteur au niveau de la surface du métal.

La courbe de polarisation d'un métal susceptible de se passiver à l'allure de celle de la figure (8).

Le courant anodique augmente avec le potentiel jusqu'à une valeur critique (I_c), puis chute brutalement et prend la valeur I_p , I_p étant le courant de passivation. Le courant reste constant dans un domaine de potentiel plus ou moins large qui correspond au domaine de passivation, puis il croît à nouveau, c'est le domaine de transpassivation.

D'une manière générale, pour certains aciers inoxydables et quelques alliages de titane, de zirconium et de tantale, la passivation est très facile à obtenir, alors qu'elle est très difficile à réaliser dans les cas des aciers au carbone à $\text{pH} \leq 7$.



CHAPITRE III

TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

II-1- INTRODUCTION:

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes expérimentales utilisées.

Nous avons utilisé principalement deux techniques expérimentales:

La métallographie pour identifier les structures et l'étude potentiocinétique par le tracé des courbes intensité-potentiel.

III-2- Matériaux étudiés:

Les deux aciers qui font l'objet de notre étude sont de type API 5A grade J55 et P110, normalisés selon la spécification de l'institut Américain du Pétrole (API). Leur composition chimique est la suivante:

L'acier 5A grade P110

Element chimique	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Pb	Fe	C
Pourcentage %	0.24	1.03	0.01	0.01	0.02	0.45	0.01	0.06	0.26	0.01	97.4	0.35

Tableau 1: composition chimique de l'acier 5A grade P110.

L'acier 5A grade J55

Element chimique	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Pb	Fe	C
Poucentage %	0.28	1.16	0.02	0.01	0.03	0.35	0.01	0.07	0.03	0.01	97.2	0.38

Tableau 2: composition chimique de l'acier 5A grade J55.

III-3- Prélèvement des échantillons:

Les échantillons d'acier sont prélevés à partir de tubes cylindriques de diamètre 30 et 40 cm et d'épaisseur de 7mm.

Les échantillons destinés à l'étude électrochimique sont usinés de telle façon qu'ils présentent une surface de 1cm^2 .

III-4- Traitement thermique effectués:

Pour mettre en évidence l'influence de la microstructure sur la corrosion on a effectué les traitements thermiques suivants:

- 04 échantillons de chaque nuance ont subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 mn et un refroidissement dans le four.
- 02 échantillons parmi les 4, ont subi un recuit de globulation à 700°C pendant 06 heures.

- 02 autres échantillons ont subi un traitement de trempe-revenu. La température d'austénitisation est de 900°C, le temps d'austénitisation est fixé à 30 mn, la trempe a été effectué dans l'eau. La température de revenu choisit est de 500°C pendant 2 heures.

III-5- Observation micrographique:

Les échantillons qui ont été enrobé à chaud, ont subi, un polissage avec des papiers abrasifs de granulométrie croissante.

La finition a été faite avec l'alumine. Après attaque au nital (97% C₂H₅OH et 3% HNO₃), des micrographies ont été prise au microscope optique.

III-6- Etude potentiocinetique:

III-6-1 Matériel et montage électrique:

Le montage (figure 9) contient:

- 1- Un potentiostat qui sert à imposer un potentiel électrique variable, et qui permet de faire un balayage de tension sur un intervalle qui peut être choisi.
- 2- Une cellule électrochimique constituée d'un becher et un bouchon en plexiglasses où sont fixées 3 électrodes: électrode de travail, électrode de reference et électrode auxiliaire(figure 10).
- 3- Un milliampéremetre et un millivoltemetre pour relever le courant et suivre le balayage.

III-6-2- Electrodes de travail:

Nous avons réalisé sur les échantillons une rainure sur laquelle on a soudé un fil conducteur qui assure la connection. Les échantillons sont enrobés à froid puis collés sur une lamelle en verre. La surface des électrodes subit un polissage au papier abrasif 1000, puis un dégraissage à l'acetone et un rinçage à l'eau distillée.Elle est introduite immédiatement dans la cellule électrochimique.

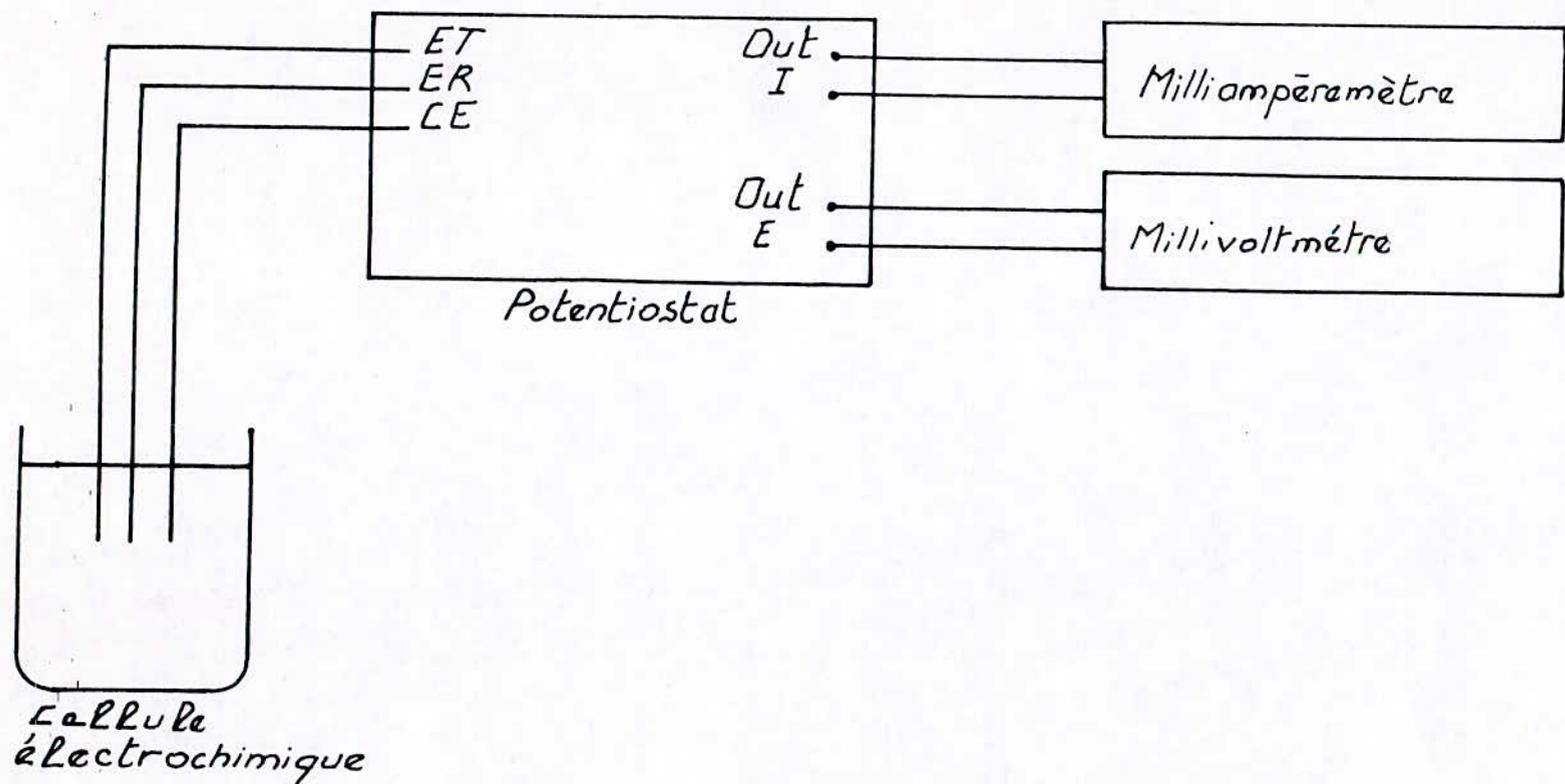


Fig 9 : Représentation schématique du montage électrochimique

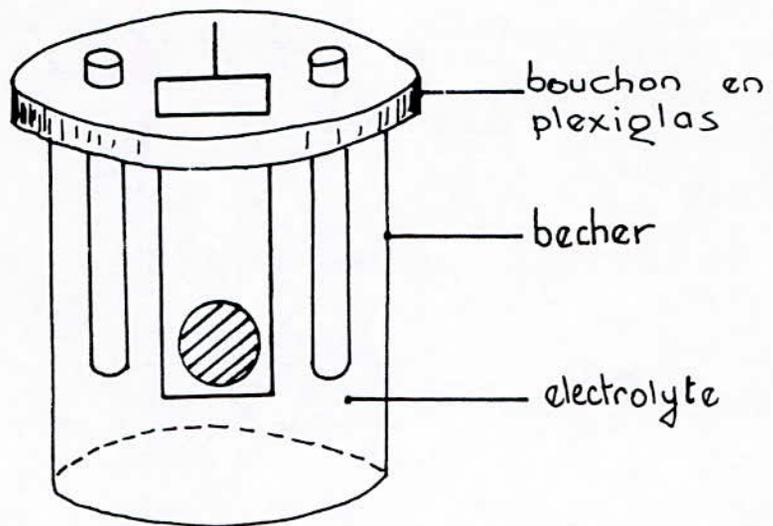


Fig 10. illustration schematique de cellule electrochimique

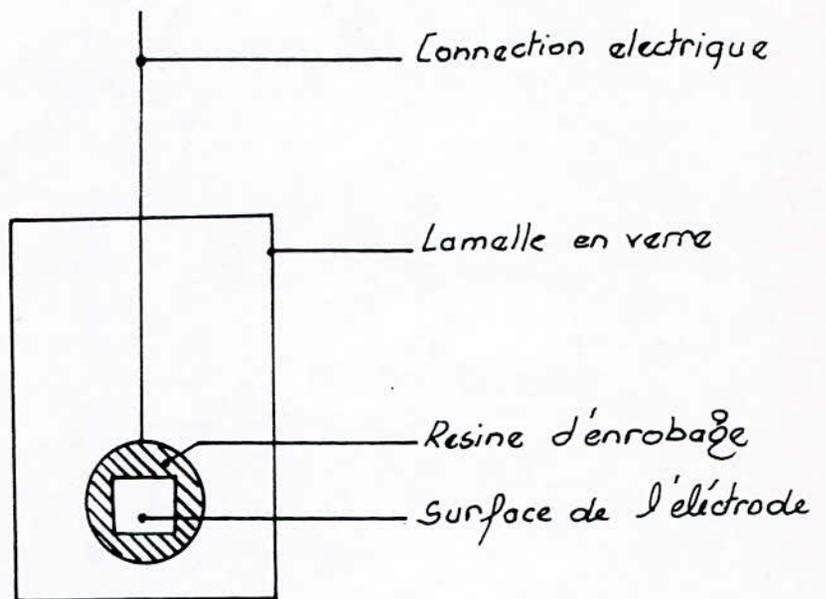


Fig 11. Illustration schematique de l'électrode de travail

III-6-3- Electrolyte:

Dans le but de faciliter l'interprétation des résultats obtenus on a choisi d'étudier le comportement de ces aciers dans un milieu aqueux, neutre et chloruré, sans tenir compte des autres ions agressifs qui peuvent exister en milieu industriel.

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de NaCl. Les concentrations de NaCl utilisées sont: 400 mg/l, 3500 mg/l, 10000 mg/l.

Le choix a été fait après examen de la composition des eaux de quelques puits de pétrole dans le sud Algérien.

Pour la mise en évidence de l'influence de NaCl sur la corrosion, on a fait d'abord quelques expériences de polarisation dans une solution tampon $\text{PH} = 8.4$ préparée à partir de borate de sodium ($\text{Na}_2 \text{B}_4\text{O}_7$)_{et} 0.0375 de l'acide borique ($\text{H}_3 \text{BO}_3$) 0.01 M.

III-6-4- Technique expérimentale:

La méthode d'étude expérimentale consiste à tracer les courbes potentiel-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 jusqu'au domaine anodique; et mesurer les valeurs correspondantes de courant.

La variation du courant est suivie grâce à un milliampéremètre, alors qu'un voltmètre sert à suivre la variation de la tension, le courant est mesuré à des intervalles de 10mv.

III-7- Conditions générales des essais:

III-7-1- Mesure du temps de stabilisation du potentiel de corrosion:

Pour connaître le potentiel de corrosion permettant de fixer le domaine de balayage il faut immerger l'échantillon dans la solution pendant 15mn avant de commencer le balayage, ce temps correspond à une variation inférieure à 1mv/mn du potentiel de corrosion.

III-7-2- Vitesse de balayage:

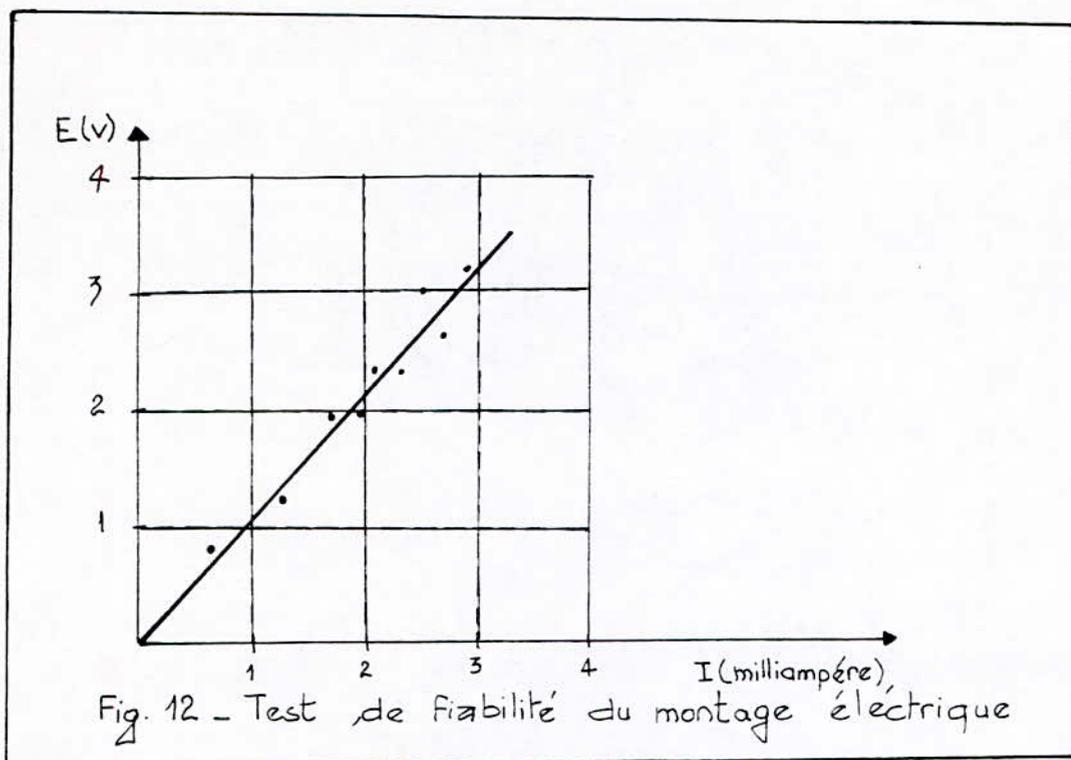
Le balayage de l'intervalle de tension choisi se fait avec une vitesse de 0.5mv/seconde, cette vitesse est supposée lente et correspond à un état proche du régime permanent (stable) métal-solution, elle est néanmoins assez rapide pour que la durée des expériences ne soit pas très longue.

III-7-3- Ajustement de pH:

Notre étude se faisant dans un milieu neutre , le PH est donc ajusté à 07 dans toutes les expériences de polarisation.

III-8- Test de fiabilité du materiel et du montage utilisé:

Dans le but de tester la fiabilité des appareils et du montage potentiocinétique on a remplacé la cellule électrochimique par une resistance morte de 01 Kilo-ohm, la variation du potentiel aux bornes de la resistance est donné par la figure 12



Le resultat est conforme à la loi d'Ohm, donc notre montage est fiable et se prête bien à l'étude potentiocinétique.

III-9- Précaution d'emploi:

Après s'être assuré de la fiabilité du potentiostat et du montage électrique utilisé on doit vérifier pour chaque manipulation les points suivants:

- Le passage du courant à travers l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire à l'aide d'un ohmètre.
- L'étalonnage et réglage des appareils de mesure.
- Le bon branchement du circuit électrique.

III-10- Presentation des SERIES D'ESSAIS:

- La 1^{ère} serie d'essais est effectuée dans la solution de borate de sodium desaéré.
- La 2^{ème} serie d'essais a pour but la mise en évidence de l'influence de NaCl sur la corrosion. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse desaérée de NaCl de concentration 400 mg/litre, 3.5 g/litre, 10 g/litre.
- La 3^{ème} serie d'essais est effectuée dans un milieu aeré en gardant les mêmes concentrations en NaCl, pour montrer l'influence de l'oxygène sur le comportement électrochimique.
- La dernière série d'essais est faite pour les aciers traités thermiquement pour étudier l'influence des traitement thermiques et la microstructure des aciers sur le comportement électrochimique.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET
INTERPRETATIONS

IV-1- Introduction:

Ce chapitre présentera dans une première étape les résultats de l'étude métallographique, celle-ci a pour but la détermination de la microstructure en fonction des traitements thermiques.

Dans une deuxième étape nous avons étudié le comportement électrochimique des aciers dans une solution de borate de sodium, puis dans une solution de chlorure de sodium avec des concentrations différentes en NaCl.

On a étudié aussi l'influence d'autres paramètres comme l'oxygène dissous et la microstructure des aciers.

IV-2- Resultats de l'étude métallographique:

Les figures 13,14 représentent la micrographie de l'acier J55 à l'état brut, elle correspond à une structure ferrito-perlitique, tandis que l'acier P110 présente une structure bainitique (fig 14.15)

Le traitement derecuit d'homogénéisation effectué pour les deux nuances d'acier consiste à maintenir les échantillons à une température supérieure à 1000°C, puis les refroidir assez lentement, ce refroidissement lent permet aux phases et aux structures d'évoluer selon le diagramme d'équilibre fer-carbone.

La figure (17,18) correspondent bien à ce cas. En effet la structure obtenu pour l'acier J55 après ce traitement est ferrito-perlitique à gros grains.

L'acier P110 après ce même traitement présente une structure ferrito-perlitique avec alternance entre les grains ferritiques et perlitiques comme le montre la figure 19. La

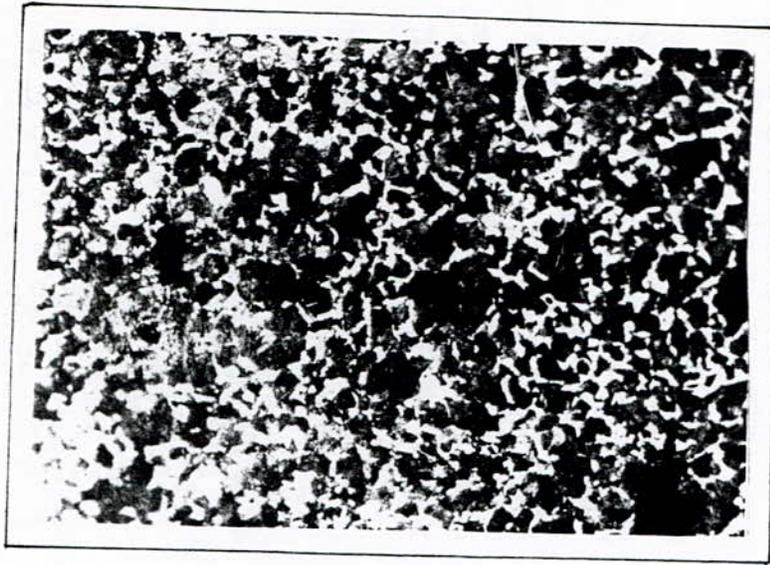


Fig. 13. J55 brut 600

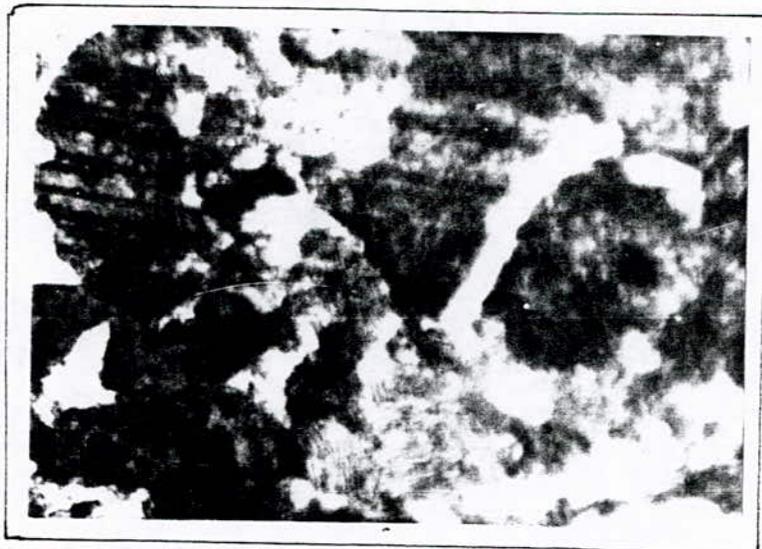


Fig. 14. J55. brut 1000

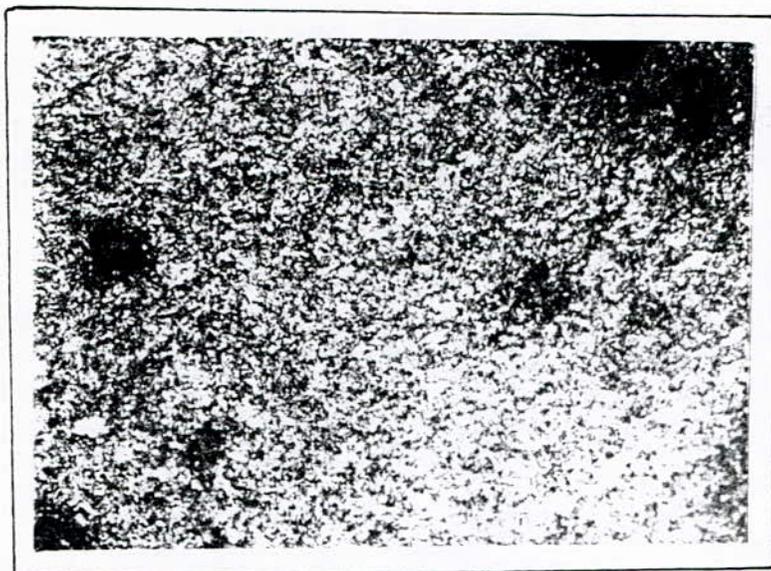


Fig 15 l'acier p110 à l'état brut . G 200

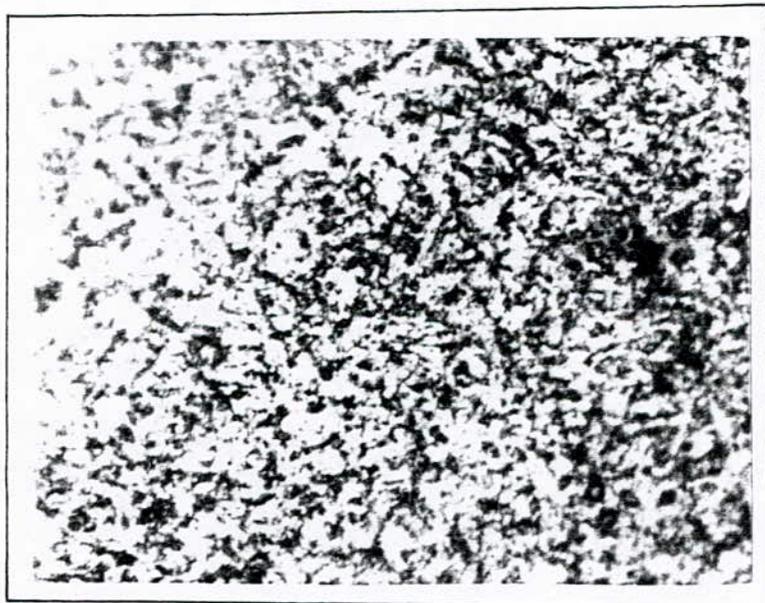


Fig 16 l'acier p110 à l'état brut G 1000

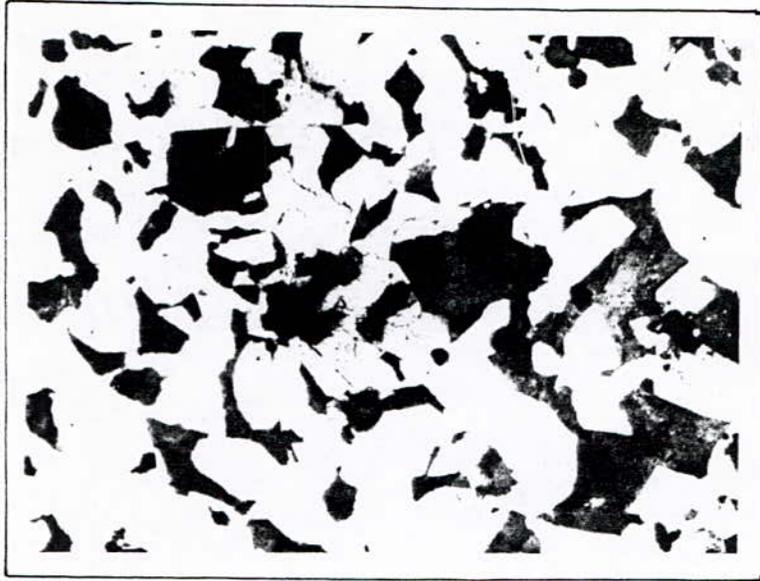


Fig 17 l'acier J55 recuit d'homogénéisation G 200

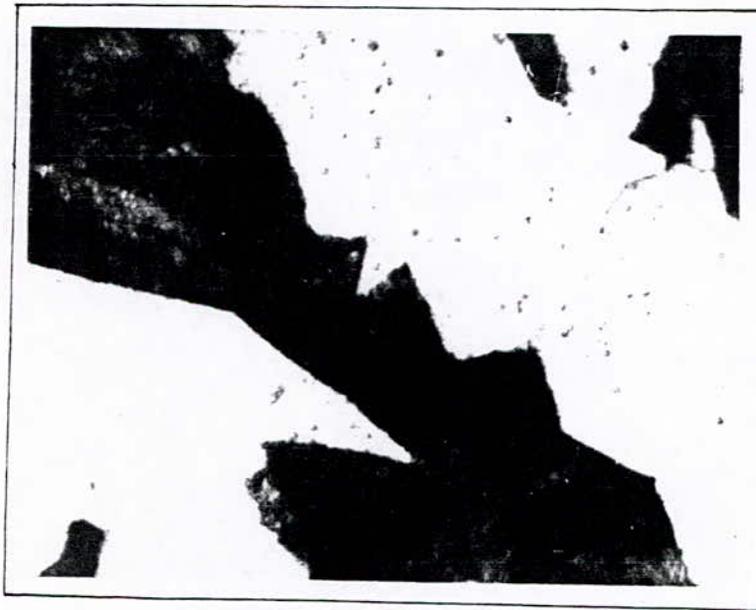


Fig 18 l'acier J55 recuit d'homogénéisation G 1000



Fig 19 l'acier p110 recuit d'homogeinisation G 200

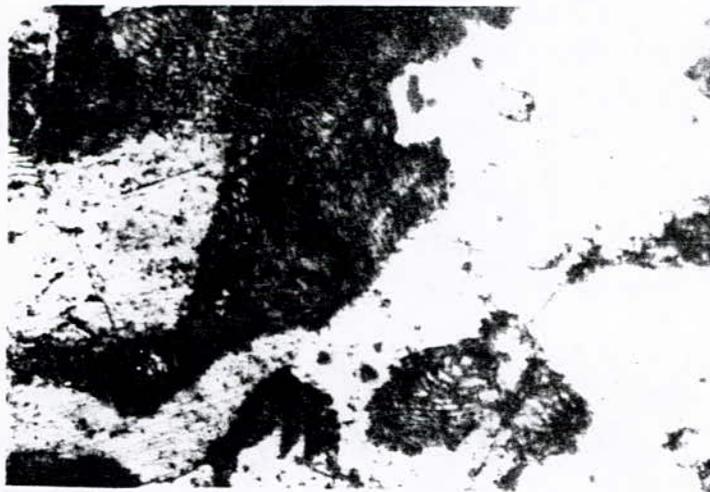


Fig 20 l'acier p110 recuit d'homogeinisation G 1000

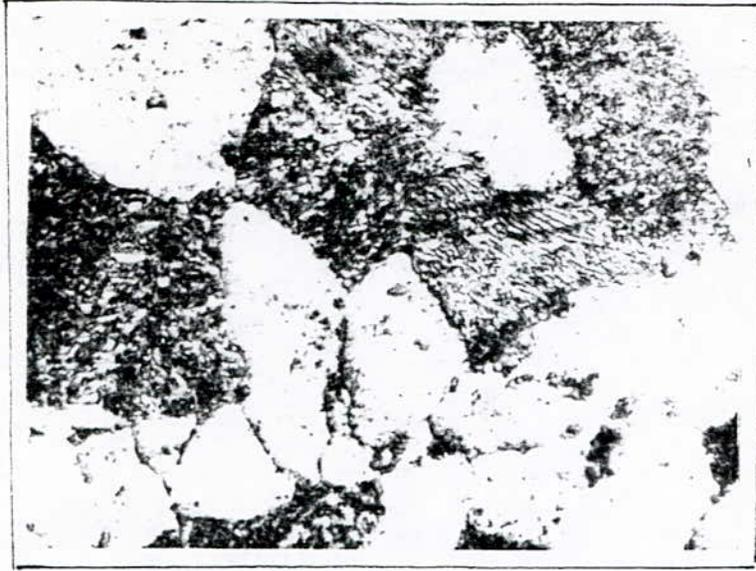


Fig 21 l'acier J 55 recuit , globulisation G 1000

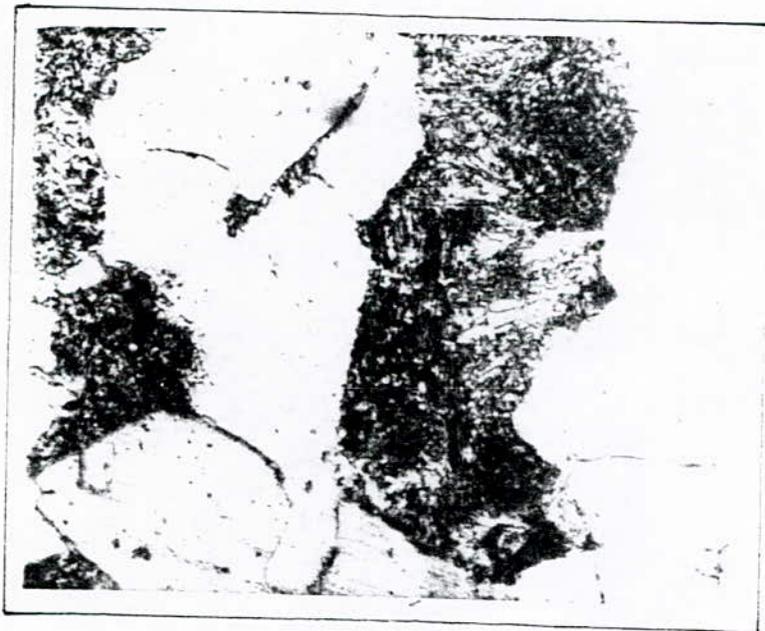


Fig 22 l'acier J 55-recuit globulisation G 1000

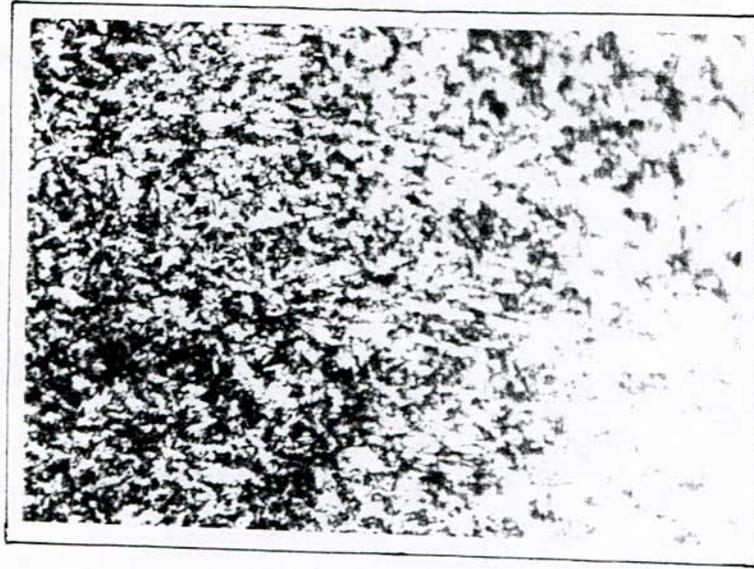


Fig 23 l'acier J55 trempé revenu G 1000



Fig 24 l'acier p110 trempé revenu G 1000

formation de cette structure peut être expliquée par le laminage contrôlé qu'a subi l'acier pendant la fabrication des tubes.

Une structure perlitique ou ferrito-perlitique qui a subi un maintien au dessous de la température de transformation pendant un temps assez élevé, peut être modifiée par la transformation de la cémentite.

Cette cémentite dite eutectoïde, se concentre en petites taches rondes.

Ce cas est illustré partiellement dans les figures 21,22: on remarque un début de globulisation de la cémentite malgré sa présence dans quelques plages sous forme de lamelles qui sont cette fois-ci plus épaisses. un maintien de six heures à 700°C n'a pas été suffisant pour une globulisation totale.

Les figures 23,24: montrent la structure des aciers après l'opération de trempe-revenu. La trempe engendre normalement une structure de martensite avec de l'austenite résiduelle. Cette structure se transforme au cours du revenu vers un état qui dépend de la température et du temps de revenu. Dans notre cas les figures précédentes montrent des structures à carbures fins.

Le temps et la température choisis pour notre traitement de revenu sont tels que les carbures provenant de la décomposition de la l'austenite résiduelle se transforment en Fe₃C sans provoquer une coalescence importante de ces carbures.

L'étude métallographique peut être résumée comme suit:

- La structure de l'acier J55 brut est ferrito-perlitique tandis que l'acier P110 présente une structure bainitique.
- Le traitement de recuit d'homogenisation engendre une structure ferrito-perlitique à gros grains pour l'acier J55 et une structure de laminage contrôlé pour l'acier P110.
- Le traitement de globulisation effectué à 700°C pendant 6 heures n'a pas permis la globulisation totale de la cémentite.

- Le traitement de trempe revenu permet d'obtenir une structure à cémentite fine.

IV-3 - Resultats de l'étude électrochimique:

IV-3-1- Comportement électrochimique dans le borate de sodium:

Les courbes de polarisation des deux aciers dans une solution désaérée de borate de sodium sont représentés dans les figures 25,26.

On constate que chaque courbe présente trois domaines bien distincts:

- Un domaine d'activation, où on remarque une augmentation du courant avec la tension appliquée.

Au delà d'une tension critique appelée tension de flade, le courant chute rapidement puis reste relativement constant ce qui indique qu'il s'est formé une couche passivante.

-Pour des tensions de l'ordre de 900mV, on observe une augmentation rapide de courant, c'est le domaine de transpassivation.

Les courbes de polarisation des aciers J55 et P110 dans le borate de sodium désaéré présentent le cas typique d'un métal passivable.

Ces courbes vont servir ultérieurement à mettre en évidence l'influence de NaCl sur le comportement électrochimique en comparant l'allure des courbes obtenues dans le borate à celles obtenue après l'introduction des ions Cl⁻.

IV3.-2- Influence de NaCl sur les courbes de polarisation:

Les courbes intensité potentiel représentées dans les figures 27,28, présentent le comportement des 2 aciers dans une solution désaérée de concentration 400mg/l, 35 g/l et 10g/l en NaCl.

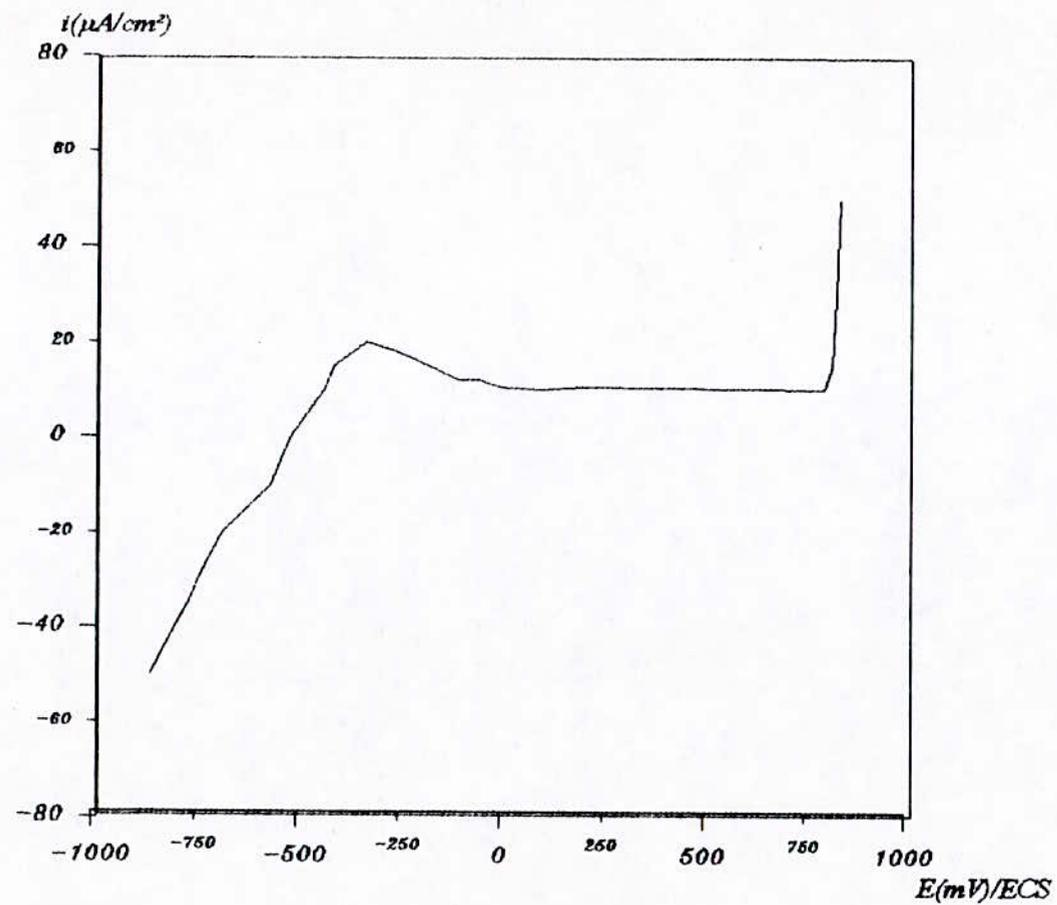


Fig 25 : Courbe de polarisation de l'acier J55 dans une solution désaérée de borate de sodium

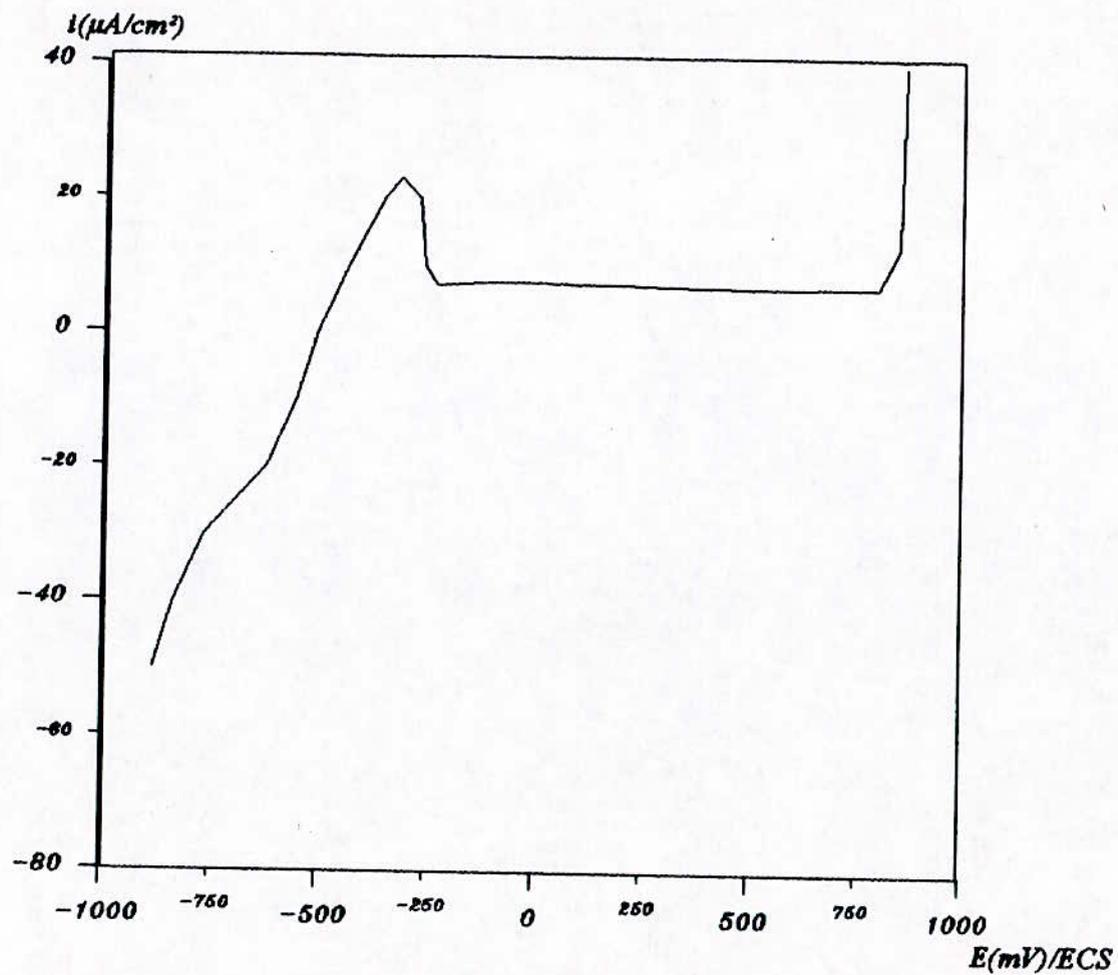


Fig 6 : Courbe de polarisation de l'acier P110 dans une solution désaérée de borate de sodium

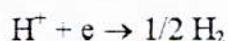
On remarque un accroissement continu du courant en fonction de la tension appliquée, chaque courbe présente un point d'inflexion qui représente le passage au domaine anodique.

Chaque courbe présente trois domaines différents:

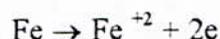
- Un domaine cathodique pour des potentiels assez bas (de l'ordre de -1000mv à -800mv) où on a observé durant les expériences un dégagement d'hydrogène. et on note que l'évolution de l'hydrogène est plus intense pour les valeurs les plus cathodiques du courant.
- Pour les potentiels proches de potentiel de corrosion on remarque une faible variation de courant avec ce potentiel appliqué.
- Pour les tensions élevées (de l'ordre de -600 à -200 mv) on remarque une augmentation rapide de courant. C'est le domaine de dissolution de l'acier dans la solution considérée.

En réalité chaque courbe intensité potentiel résulte de la somme de deux courbes élémentaires [8].

- Une courbe correspondante à la réaction cathodique:



- Une courbe correspondante à la réaction de dissolution anodique de l'acier:



On constate aussi que les deux aciers ne sont pas passivables même pour la concentration la plus faible en NaCl (400 mg/l), ce résultat confirme l'action des ions chlorures comme étant des ions agressifs et destructeurs des couches passivantes [11].

On remarque un déplacement de la zone de dissolution vers des potentiels plus négatifs au fur et à mesure que la concentration en NaCl augmente, par exemple pour l'acier J55, le domaine de dissolution apparaît à -250mv pour une concentration de 400 mg/l, tandis que pour un taux de NaCl de 10 g/l la dissolution apparaît déjà à -600mv.

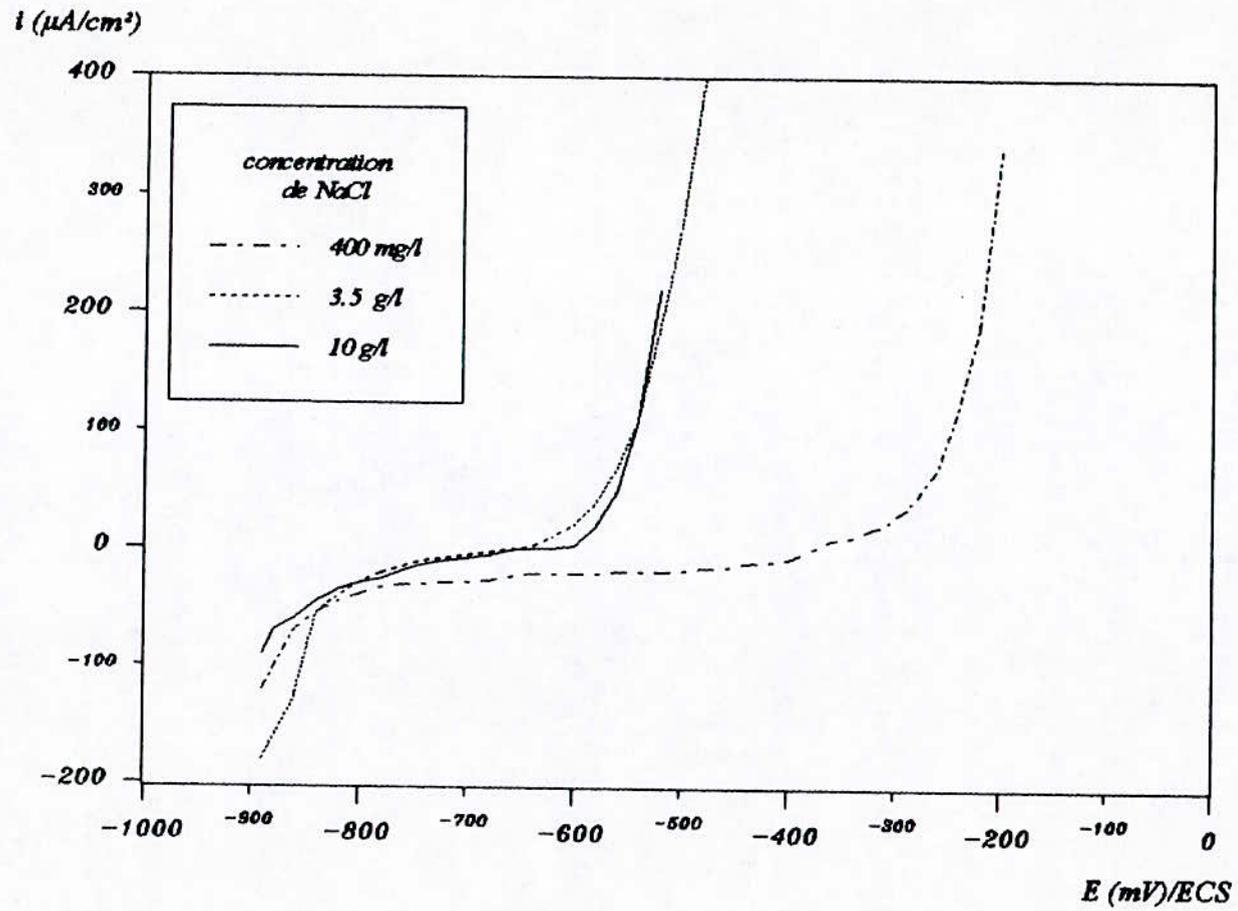


Fig 27 : Courbes de polarisation de l'acier J55 brut dans une solution désaérée de NaCl

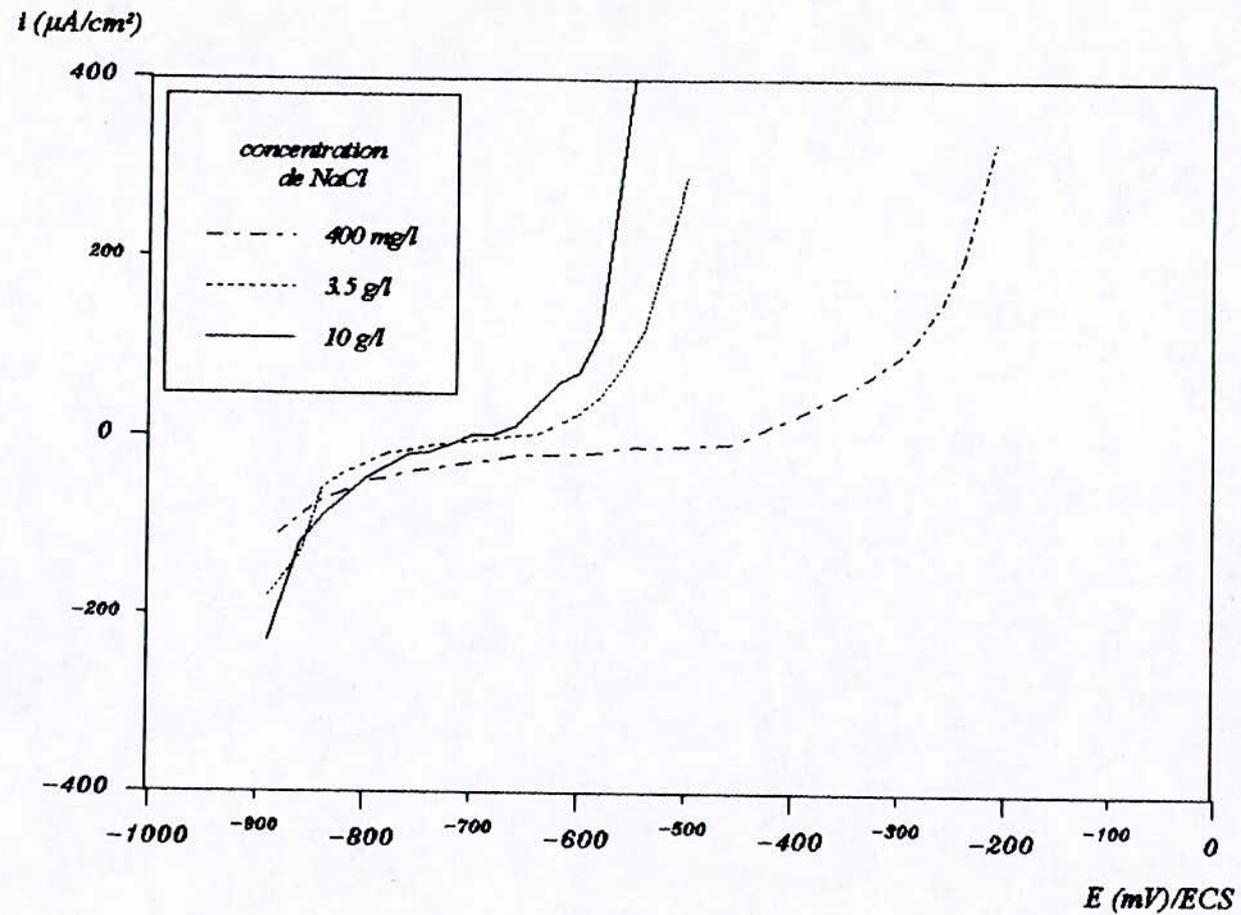


Fig 28 : Courbes de polarisation de l'acier P110 brut dans une solution désaérée de NaCl

On explique ce resultat par l'accélération de la réaction de dissolution de l'acier en presence des ions chlorures [4], [12].

IV-3-3- Influence de NaCl sur la vitesse de corrosion:

Les courbes de polarisation tracées sur une échelle semi-logarithmique (fig 29, 30) nous permetent de calculer le courant de corrosion qui représente la vitesse de dégradation du métal dans le milieu considéré.

La technique utilisée consiste à déterminer les droites anodique et cathodique et déterminer leur point d'intersection.

Concentration en NaCl	400 mg/l	3,5 g/l	10 g/l
Courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	15.5	20.5	24.9

Tableau 3: courant de corrosion de l'acier J55 brut dans une solution desaérée de NaCl.

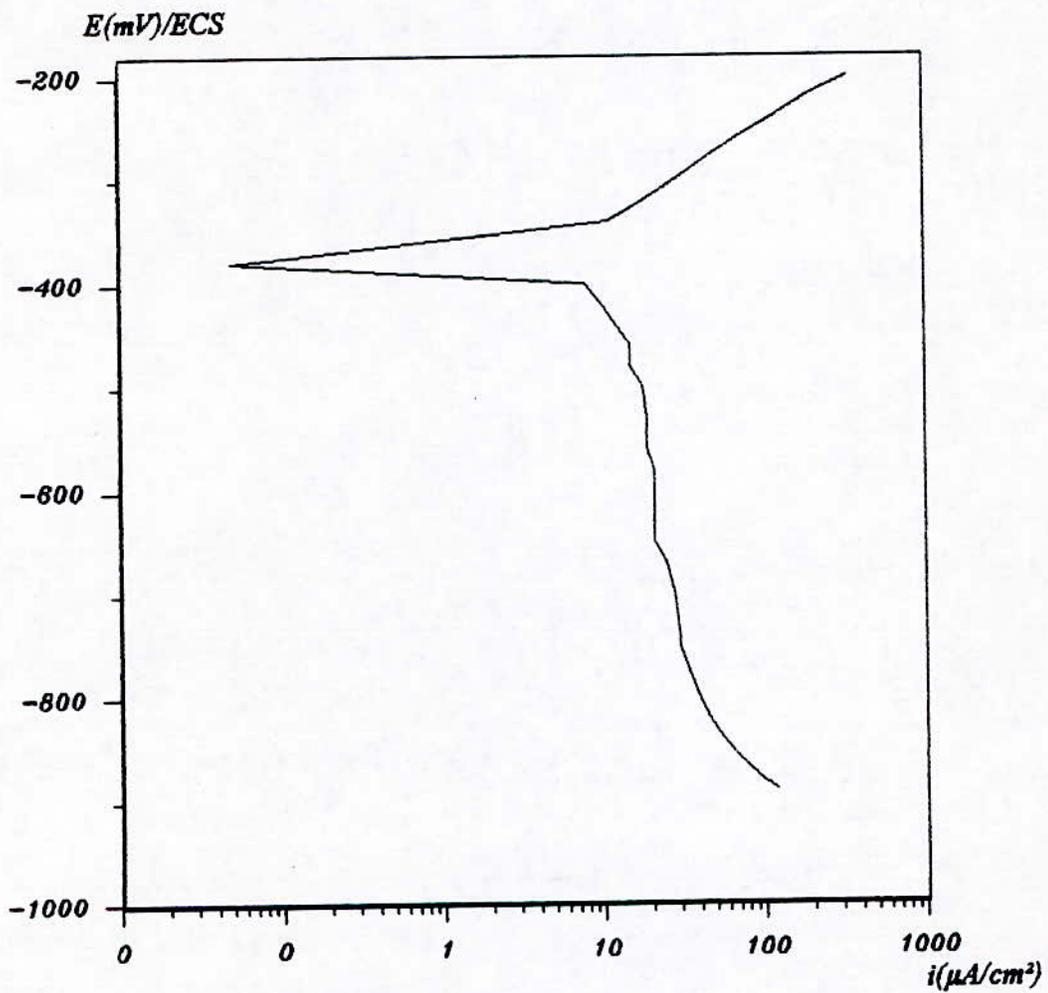


Fig 29 : Courbe de polarisation de l'acier J55 brut dans une solution désaérée de 400 mg/l de NaCl

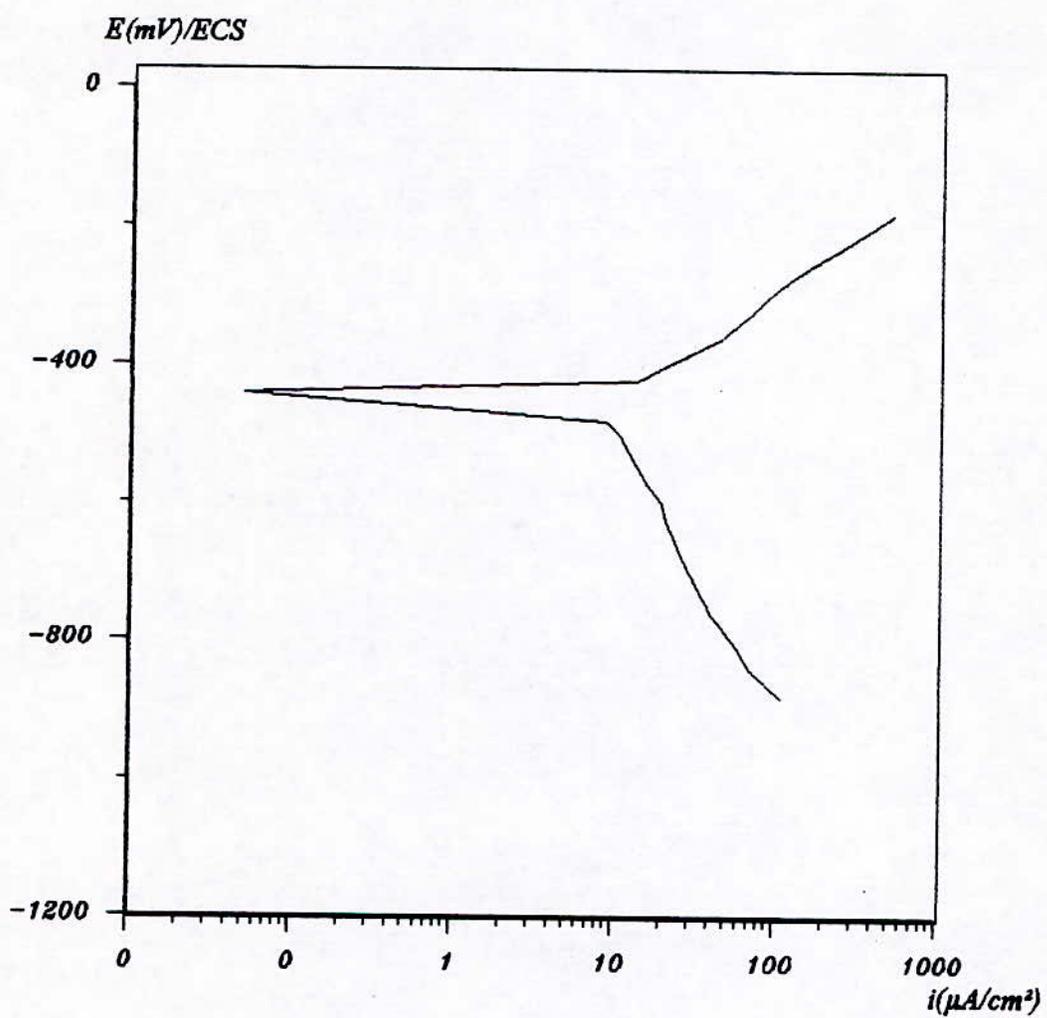


Fig 30 : Courbe de polarisation de l'acier p110 brut dans une solution désaérée de 400 mg/l de NaCl

Concentration en NaCl	400 mg/l	3.5 g/l	10 g/l
Courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	10.5	15.8	22.5

Tableau 4: courant de corrosion de l'acier P110 brut dans une solution desaerée de NaCl.

Les tableaux 3 et 4 montrent l'effet de NaCl sur la vitesse de corrosion .

On constate que pour des concentrations élevées en NaCl nous avons des vitesses de corrosion plus élevées. Ce résultat rejoint celui déjà formulé par UHLIG [3] pour des solutions aerées. La dissolution de Fer sous controle des ions Cl^- a été étudiée par SHORK [4] et RAWAI [5].

On remarque aussi que la vitesse de corrosion des 2 aciers est bien différente malgré la composition chimique très proche.

L'acier J55 (structure ferrito-perlitique fine) est plus affecté que l'acier P110 (structure Bainitique).

En se referant à ces résultats, il nous est possible de déduire que les ions Cl^- agissent sur les vitesses de corrosion mais en dépendance de la microstructure.

IV-3-4- Comportement électrochimique en milieu aéré:

Dans cette partie de l'étude, nous avons fait intervenir dans notre système d'étude électrochimique, l'oxygène dissous en tant que paramètre relatif au milieu.

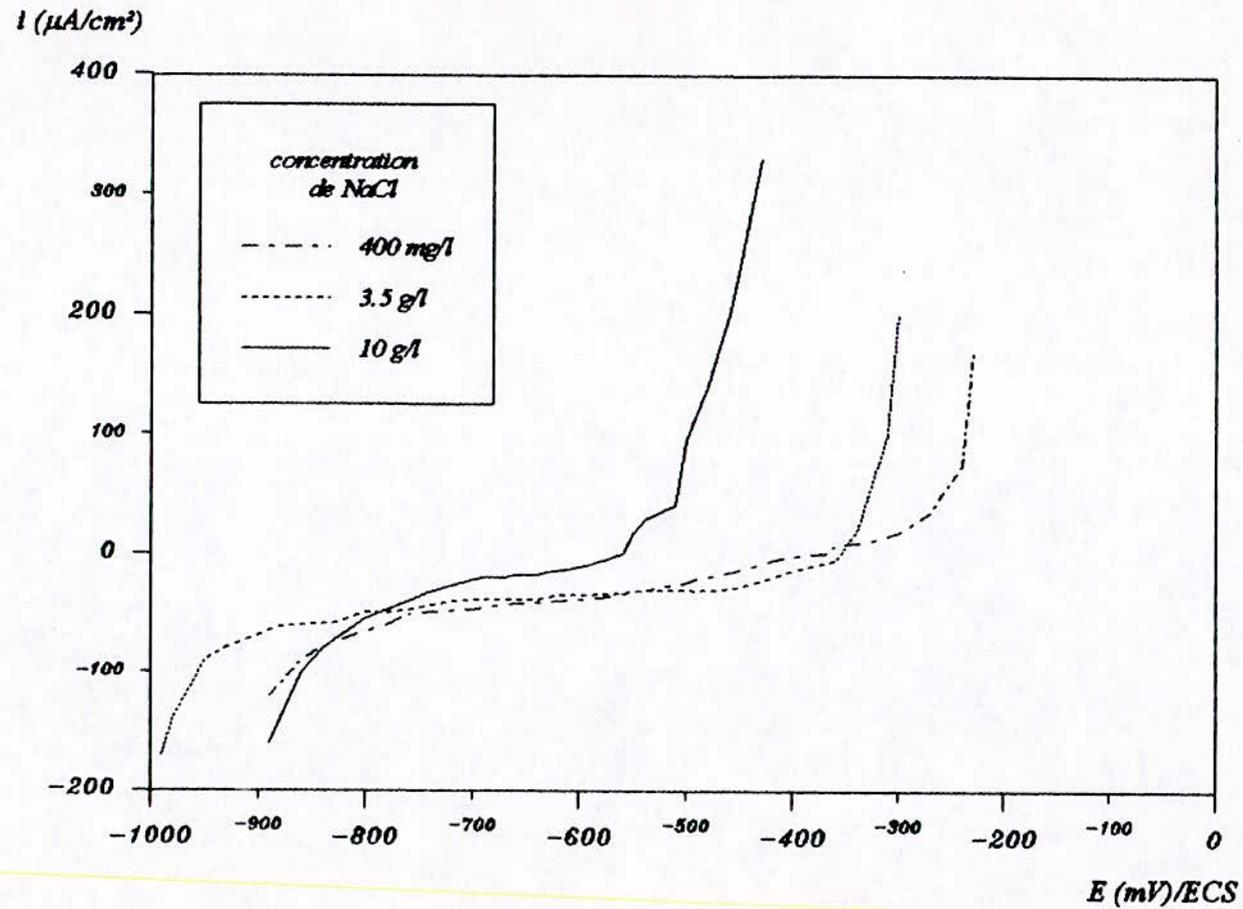


Fig .31 : Courbes de polarisation de l'acier J55 brut dans une solution aérée de NaCl

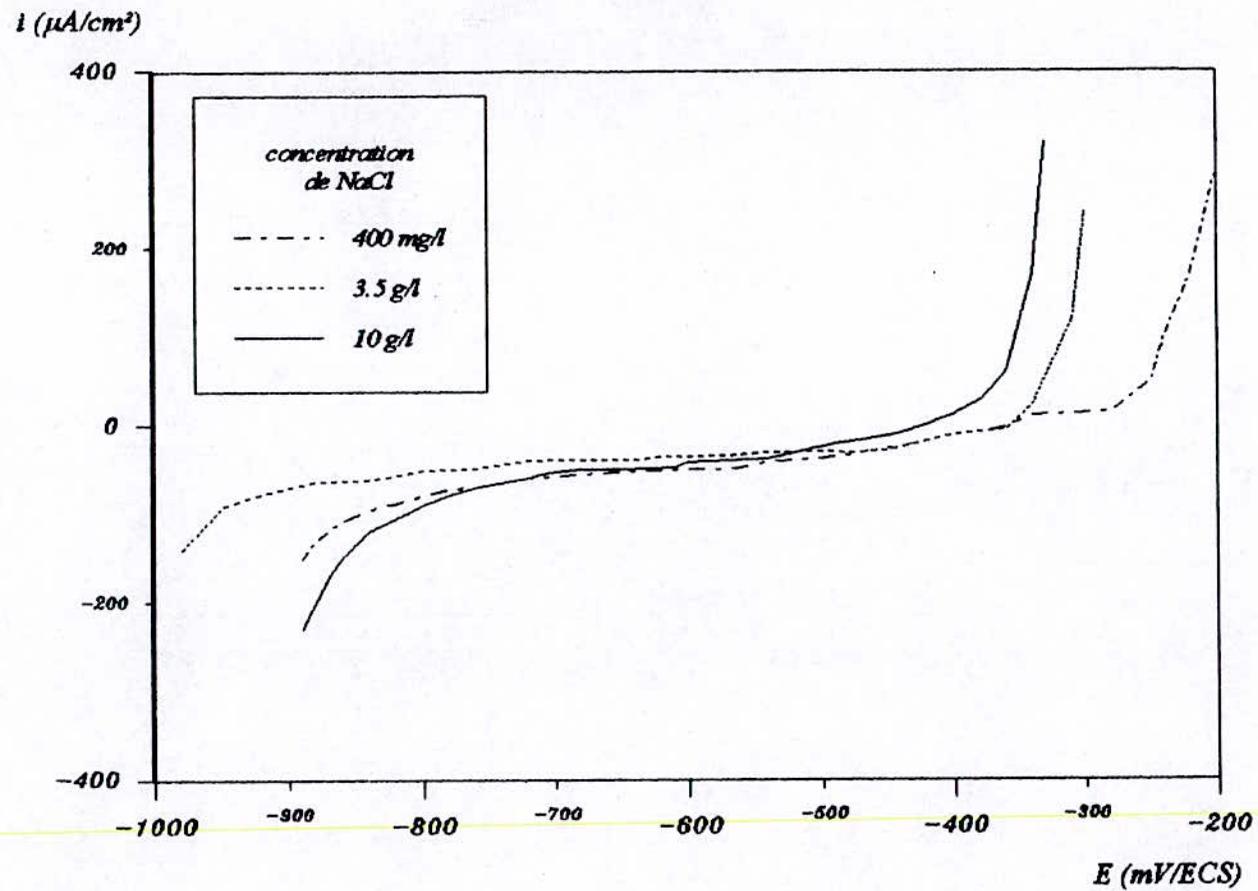


Fig .32 : Courbes de polarisation de l'acier P110 brut dans une solution aérée de NaCl

Cette étude nous permet aussi de voir l'influence des ions Cl^- en présence de l'oxygène.

Les figures (29,30) présentent les courbes intensité-potential des aciers étudiés dans une solution aérée de NaCl.

On remarque que l'allure générale des courbes ne change pas par rapport au milieu *aéré*, de ce fait les courbes de polarisation tracées sous cette forme ne peuvent pas nous servir à mettre en évidence l'influence de l'oxygène dissous sur le comportement électrochimique.

Influence de l'oxygène sur la vitesse de corrosion:

Les courants de corrosion calculés par la technique de TAFEL pour le cas d'un milieu aéré fig 31,32 sont regroupés dans les tableaux suivants:

Concentration en NaCl	400 mg/l	3.5 g/l	10 g/l
Courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	32.5	38.5	40.5

Tableau 5: courants de corrosion de l'acier J55 brut dans une solution aérée de NaCl.

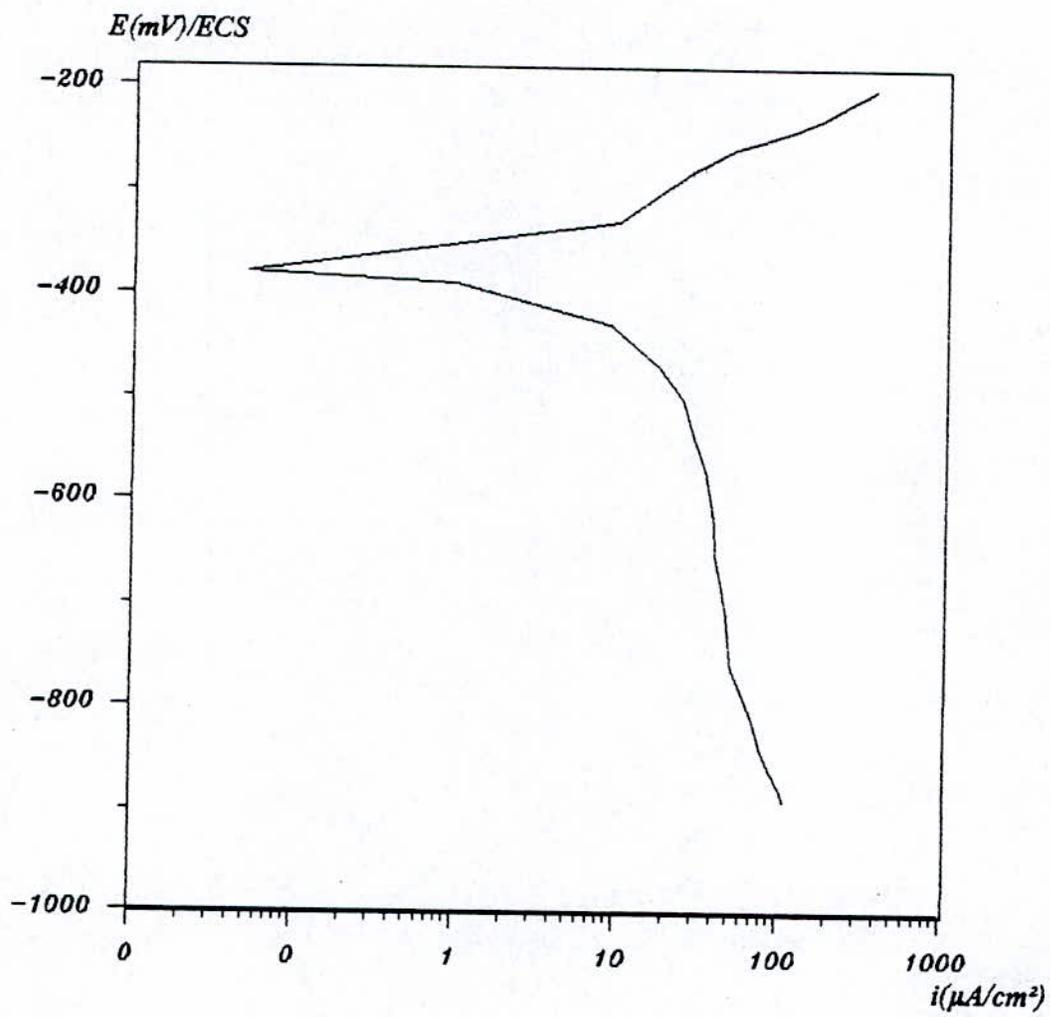


Fig 33 : Courbe de polarisation de l'acier J55 brut dans une solution aérée de 400 mg/l de NaCl

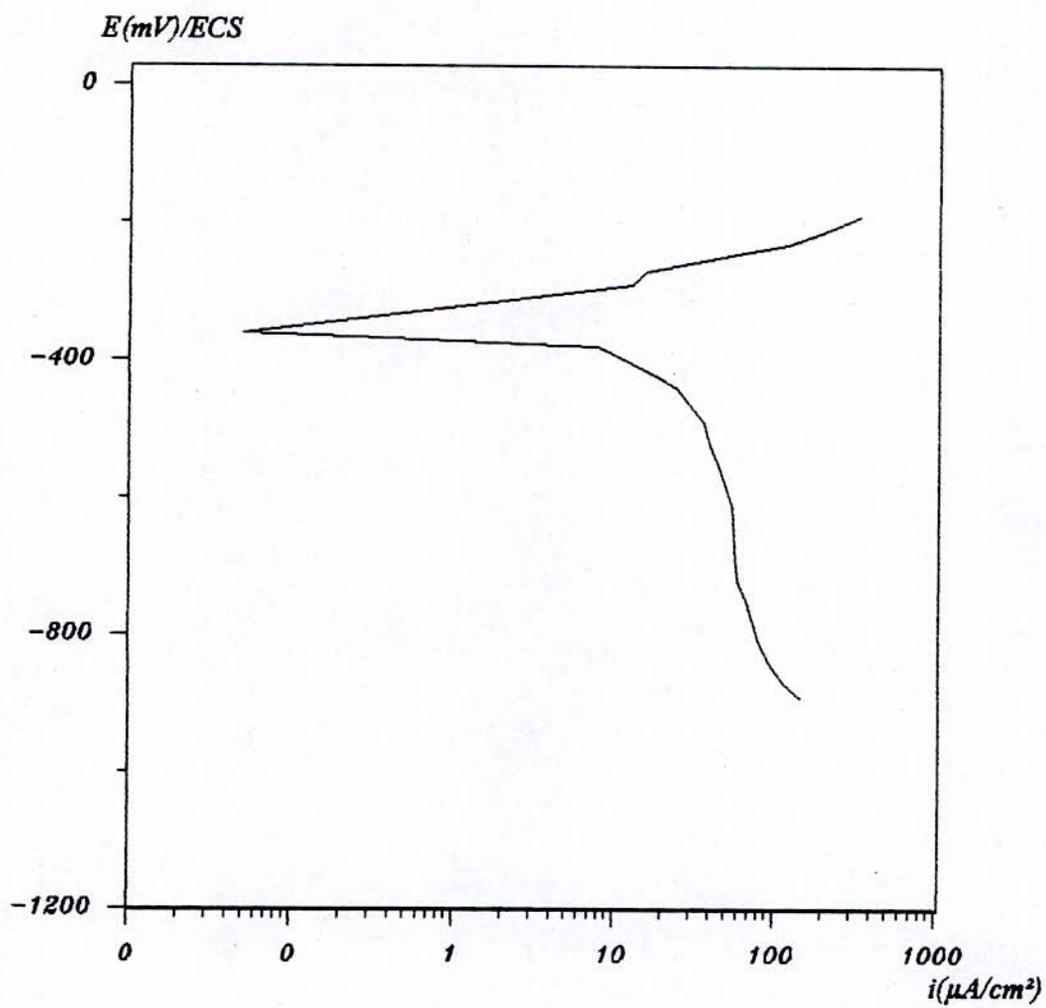


Fig 34 : Courbe de polarisation de l'acier p110 brut dans une solution aérée de 400 mg/l de NaCl

Concentration en NaCl	400 mg/l	3.5 g/l	10 g/l
Courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	34.8	40.1	42.5

Tableau 6: courant de corrosion de l'acier P110 brut dans une solution aérée de NaCl.

L'augmentation de la vitesse de corrosion est expliquée par la conductibilité élevée de la solution ce qui conduit à la formation des anodes et des cathodes éloignés les uns des autres, donc le $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formé ne fournit pas une barrière protectrice à la surface de métal[3].

Comme nous l'avons déjà mentionné. La vitesse de corrosion d'un métal dans une solution aérée est contrôlée par la diffusion de l' O_2 dans la solution. C'est pour cette raison qu'on ne remarque un grand écart entre les courants de corrosion des deux aciers.

A partir de ces résultats on peut conclure:

- Le courant de corrosion augmente avec la concentration en NaCl.
- La corrosion est plus importante pour le cas aéré que dans le cas désaéré.
- Si on tient compte des erreurs de calcul de courant de corrosion on peut admettre que les deux aciers se corrodent avec la même vitesse.

IV-3-5- INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES

L'influence des traitements thermiques et la microstructure a été étudiée dans un milieu aéré à cause du manque d'azote

Un effet remarquable des traitements thermiques sur le comportement électrochimique est rarement observé en un milieu aéré à cause du contrôle de la vitesse de corrosion par la diffusion de l'oxygène dans la solution.

La figure 35 montre que l'acier J 55 qui a subi les traitements de recuit et de trempe revenu possède le même comportement que l'acier à l'état brut. Nous constatons d'après la figure l'absence d'une relation entre la vitesse de corrosion et la microstructure.

Les traitements thermiques ne semblent pas avoir une grande influence sur le comportement électrochimique à cause de la similitude entre les courbes de polarisation pour les différentes structures obtenues après les traitements thermiques.

Les vitesses de corrosion correspondantes sont résumées dans le tableau suivants:

Concentration en NaCl	Courant de corrosion μ A/cm ²		
	Etat 1	Etat 2	Etat 3
400 mg/l	31.5	30.0	30.5
3.5 g/l	37.5	36.0	38.5
10 g/l	39.5	41.0	40.5

Etat 1: après recuit d'homogénéisation

Etat 2: après recuit de globularisation

Etat 3: après trempe et revenu

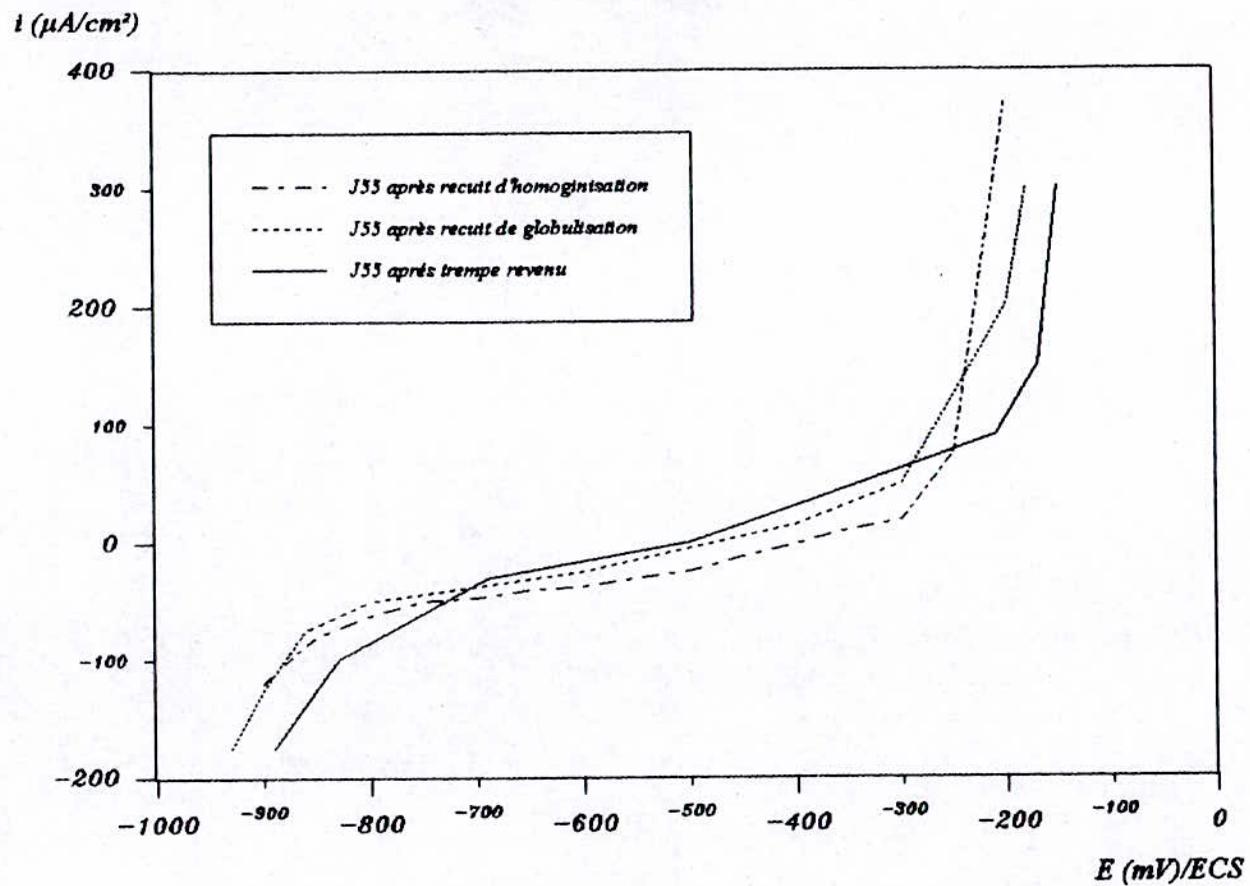


Fig 35 : Courbes de polarisation de l'acier J55 dans une solution aérée de 400 mg/l de NaCl

Tableau 6: courant de corrosion de l'acier J 55 traité thermiquement dans une solution aérée de NaCl.

CHAPITRE V

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail nous nous ^{Somme} fixé, comme objectif principal, l'étude du comportement électrochimique des aciers J 55 et P 110 dans un milieu chloruré en relation avec les paramètres liés au milieu et à la microstructure de ces aciers.

Nous avons étudié l'influence de la concentration de NaCl, de l'oxygène dissous et des traitements thermiques sur les courbes de polarisation et la vitesse de corrosion. Cette étude a été précédée par une étude métallographique qui avait comme objectif la détermination de la microstructures en fonction des traitements thermiques.

Les résultats obtenus sont:

- a) La microstructure de ces aciers correspond à celle des aciers au carbone et qui peut être modifiée par des traitements thermiques.
- b) L'étude électrochimique dans le borate de sodium montre l'existence d'un palier de passivation dans les courbes de polarisation.
- c) Les courbes de polarisation dans un milieu chloruré montrent l'inexistence d'un palier de passivation, ce qui confirme l'action des ions Cl^- comme étant des anions destructeurs des couches passivantes
- d) La vitesse de corrosion augmente avec la concentration de NaCl
- e) L'étude électrochimique dans un milieu aéré montre que la vitesse de corrosion augmente par rapport à la solution désaérée.

f) Dans un milieu aéré, nous n'avons pas remarqué une dépendance entre la microstructure des aciers et leur comportement électrochimique.

Dans la perspective d'une étude ultérieure, nous proposons d'étudier ^{l'influence} de la microstructure dans un milieu désaéré et d'observer l'influence d'autres paramètres tels que l'agitation et la présence d'inhibiteur de corrosion.

L'utilisation d'un électrolyte similaire à ceux des puits de pétrole avec l'introduction d'autres ions agressifs permet de mieux caractériser le comportement électrochimique de ces aciers.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- 1- J.Barallis G. Maeder, précis de métallurgie AFNOR, Nathan 5eme édition 1990.
- 2- J.Pokorny, Album de metallographie, 1971 Cessid.
- 3- H.Uhlig "Corrosion et protection ". DUNOD 1970.
- 4- A.SHORK and K. VIJH, A possible interprétation of the influence of chloride ions on the anodic behavior of Some metals.
Corrosion science 1971 Vol. 11.
- 5- A.CHOUKRANE, Etude de comportement électrochimique des aciers au carbone.
mémoire de fin d'étude 1993. département de métallurgie ENP.
- 6- L.N.PETRON and D.I.P OSADEHUK Effect of carbon content and temper structures on the électrochemical and corrosion properties of carbon steels.
Protection of metals. July. August 1982, vol 18. N°4.
Vol.
- 7- N.CHERMAT, Etude de comportement d'un assemblage soudé vis a vis de la corrosion en milieu Chloruré en absence et en présence d'inhibiteur.
Thèse de magister - 1992- département de métallurgie ENP.
- 8- J.BENARD, A.Michel, J.philbert et J.Talbot. métallurgie générale
Masson and cie édition 1965 paris.
- 9- U.R Evans, AN introduction to metallic corrosion, 3eme édition 1981.

- 10- G.V.AKIMOV Theorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux.
DUNOD 1957.
- 11- N.KADOUM Comportement d'un acier au carbone en milieu piquant
Thèse de magister. 1989- institut de chimie, USTHB.
- 12- N.S. RAWAI, G.UDAYABHA and R.KARORA. studies ou the effect of
chloride ions ou the inhibition of compoud in sulferic acide medium.
Transaction of the SAEST, 1985. Vol 20, N° 2-3
- 13- J.M.DEFRANOUA corrosion en milieu aqueu des métaux et alliages.
technique de l'ingenieur M-150.
- 14- J.BESSON: precis de thermodynamique et cinétique électrochimique
Ellipses 1984.
- 15- H.J. CLEARY and N.D GREENE, Corrosion of iron and steel.
Corrosion science, 1967 vol 7.
- 16- J.West, basic corrosion and oxidation 2eme édition 1986.
- 17- H.E. HOMIG metal + eau, le breviaire de la corrosion.