

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

9/95

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Etude du comportement électrochimique de deux aciers industriels de type (N80 et X52) utilisés dans le domaine pétrochimique.

Proposé par :

C.R.D
Sonatrach

Étudié par :

M.Smaali

Dirigé par :

Y.Khelfaoui

PROMOTION
Juillet 1995

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Métallurgie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Etude du comportement électrochimique de deux aciers industriels de type (N80 et X52) utilisés dans le domaine pétrochimique.

Proposé par :

C.R.D
Sonatrach

Etudié par :

M.Smaali

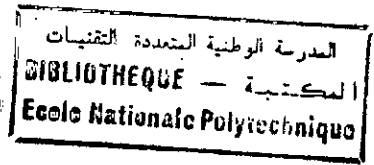
Dirigé par :

Y.Khelfaoui

PROMOTION

Juillet 1995

REMERCIEMENTS



Nous tenons à remercier vivement:

- *Monsieur Y. Khelfaoui, pour son aide Ô combien précieuse, sans laquelle ce présent mémoire n'aurait pu aboutir.*
- *Monsieur M. Bounoughaz, Chef de service corrosion au sein du CRD Boumerdès.*
- *Monsieur Abedi, Chef du département de chimie au sein de la SNVI.*
- *Monsieur Sedik, du CSC de Cheraga*

Nous remercions messieurs le Président et membres du jury, pour l'intérêt qu'il ont porté à ce travail en acceptant d'examiner le contenu de ce mémoire.

Dédicaces

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

A mes parents

SOMMAIRE

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

CHAPITRE 1 Généralités sur la corrosion

1-1 Définition de la corrosion	4
1-2 Corrosion électrochimique	4
1-3 Corrosion localisée	6
1-3-1 Corrosion par piqûre	6
1-4 Effet de certains facteurs sur la corrosion	7
1-4-1 Effet de la structure métallurgique	7
1-4-2 L'influence du pH	8
1-4-3 Effet de la composition	9
1-4-4 Effet du NaCl sur la corrosion	10
1-5 Passivation	11
1-6 Condition pour qu'un métal se corrode	12

CHAPITRE 2 Méthodes d'étude du comportement électrochimique des métaux

2-1 Introduction	13
2-2 Méthode thermodynamique	13
2-3 Méthode électrochimique	14
2-4 Détermination de la vitesse de corrosion	16

Chapitre 3

Méthodes et Techniques expérimentales

3-1 Spécification API	18
3-2 Matériaux étudiés	18
3-3 Prélèvement des échantillons	19
3-4 Préparation des électrodes	19
3-5 Préparation de l'électrolyte	19
3-6 Appareillage utilisé	20
3-7 Tests préliminaires	22
3-7-1 Test de fiabilité du potentiostat	22
3-7-2 Mesure du temps de stabilisation du potentiel de corrosion	22
3-7-3 Choix de la vitesse de balayage	22
3-7-4 Etude potensio-cinétique	23
3-8 Etude métallographique	23
3-9 Essai de dureté	24

Chapitre 4

Résultats et Interprétations

4-1 Etude métallographique	25
4-2 Mesure de la dureté	32
4-3 Etude électrochimique	33
4-3-1 Effet de la concentration de NaCl	43
4-3-2 Effet de l'oxygène	44
4-3-3 Effet de la structure	46

Conclusion

49

Références bibliographiques

50

Introduction générale

Les aciers au carbone sont des alliages, constitués essentiellement du fer et du carbone, et contenant plusieurs autres inclusions ou impuretés, constante ou inévitables (Mn, Si, P, O, N, H, etc...) et qui influent sur leurs propriétés. La présence de ces inclusions s'explique soit:

- par la difficulté de l'élimination de certaines d'entre elles lors de l'élaboration (S,P).

- par leur passages dans l'acier lors de l'opération de désoxydation (Mn,Si).

- par addition en vue d'améliorer les propriétés de l'acier (Cr, Ni, Mo,etc...).

Il sont largement utilisés dans l'industrie vu leur faible coût et la maîtrise des techniques d'élaboration et de production.

On les trouve dans l'industrie pétrochimique sous forme d'assemblages soudés destinés pour le transport et le stockage des produits corrosifs (le pétrole brute et divers produits pétroliers...).

Le problème majeur qui se pose dans l'utilisation de ces types d'aciers est leur faible résistance à la corrosion, d'où la nécessité de travailler dans le sens d'une amélioration progressive du comportement de ces aciers vis à vis de cette insuffisance.

La présente étude s'inscrit dans le cadre de l'évaluation du comportement ainsi que la sensibilité de deux aciers au carbone vis à vis de la corrosion.

Ces deux aciers notamment le X52 et le N80 étaient déjà en service. Le N80 était destiné aux équipements des puits, le X52 au transport du pétrole. La dégradation de ces deux aciers est due à plusieurs types de corrosions.

Dans ce travail, on s'intéressera essentiellement à la corrosion électrochimique qui est due particulièrement à la présence de certains ions agressifs dans les eaux qui accompagnent le pétrole brut notamment la présence de 150 mg/l à 40 g/l de chlorure de sodium contenus dans les eaux salées.

Dans le cadre de notre projet, nous nous intéresserons à l'effet des trois facteurs suivants:

- la structure liée au matériau,
- Les concentrations en NaCl liées au milieu,
- la concentration en oxygène liée au milieu.

Ce mémoire comprend trois parties, la première sera consacrée à l'étude bibliographique, la seconde aux méthodes et techniques expérimentales utilisées et la dernière comprend enfin les résultats obtenus ainsi que leur interprétation.

Nous terminerons par une conclusion générale ainsi que des références bibliographiques.

CHAPITRE I

Généralités sur la corrosion

1-1 Définition de la corrosion

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal sous effet de réactions chimiques ou électrochimiques avec le milieu ambiant [1]. elle est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance sous l'action d'agent atmosphériques ou de réactifs chimiques à retourner à leur état original d'oxyde (sulfure, carbonate, ...) plus stable par rapport au milieu considéré [2]. Car tout système tend vers un état d'énergie potentielle minimale [3].

La corrosion se traduit généralement par les effets suivants:

diminution de poids, altération de la surface et affaiblissement des propriétés mécaniques. Elle peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion qui sont:

- La corrosion chimique
- La corrosion électrochimique
- La corrosion accompagnée d'érosion
- Corrosion biochimique

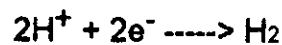
1-2 Corrosion électrochimique

La théorie électrochimique suppose qu'il existe des différences de potentiel entre divers points de la surface du métal qui sont dues à l'existence d'une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans les réactifs. 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 [4].

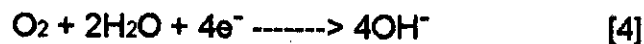
Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions électrochimiques peuvent être divisées en réactions d'oxydation et de réduction qui constituent des réactions de base qui produisent la corrosion métallique. Elle sont illustrées pour le fer par ces deux réactions [1]:

- Réaction d'oxydation : $Fe \longrightarrow Fe^{++} + 2e^{-}$
- Réaction de réduction : $H_2 \longrightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$

En général il ya deux types de réaction: de réduction qui peuvent se produire. En l'absence d' oxygène dissous la seule réduction possible est celle des protons qui s'accompagne de dégagement d' hydrogène



en présence d' oxygène



Lorsque le métal est en contact avec la solution il acquiert un potentiel connu comme potentiel de corrosion (E_{corr}) qui dépend du métal et de la nature de la solution.

La figure (1) montre un cas d'un grand intérêt pratique qui illustre un exemple de corrosion électrochimique.

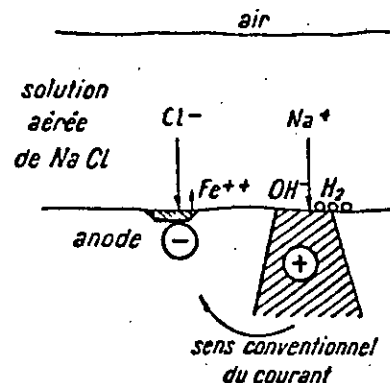
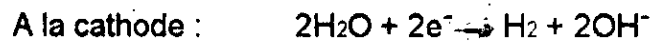


fig1: fer impur au contact d'une solution aqueuse de chlorure de sodium [5]

Certaines impuretés du fer, inclusion par exemple, forment avec le métal et l'eau salée un assemblage de piles. Le sel est ionisé en ions Cl^- et Na^+ . Les ions Cl^- vont à l'anode et les ions Na^+ se rendent à la partie fonctionnant comme cathode, réalisant ainsi le passage du courant électrique dans l'électrolyte.



Les ions hydroxyde et ferreux réagissent entre eux en donnant de l'hydroxyde ferreux, oxydé par l'oxygène dissous dans la solution se transforme en rouille[5].

1-3 Corrosion localisée

L'attaque se fait sous forme de piqûres ou de sillons, la surface finissant par devenir tout à fait rugueuse. Cette forme de Corrosion affecte surtout la capacité de déformation du métal, plus rapidement que la perte de masse ne le laisserait prévoir.

1-3-1 Corrosion par piqûres

Elle dépend dans une large mesure de la présence d'ions chlorure dans le milieu: c'est une forme de corrosion localisée induite par dépassivation locale dans des conditions localement réductrices. La figure (2) montre schématiquement l'initiation de la piqûre à une interface inclusion métal sous l'influence des ions Cl^- pour la tension e_p de piqûration. Cette piqûre peut se développer en présence d'une concentration suffisante en agent oxydant (O_2 dissous, Fe^{3+} ,.....) ou se repassiver en dessous de $e < e_p$.

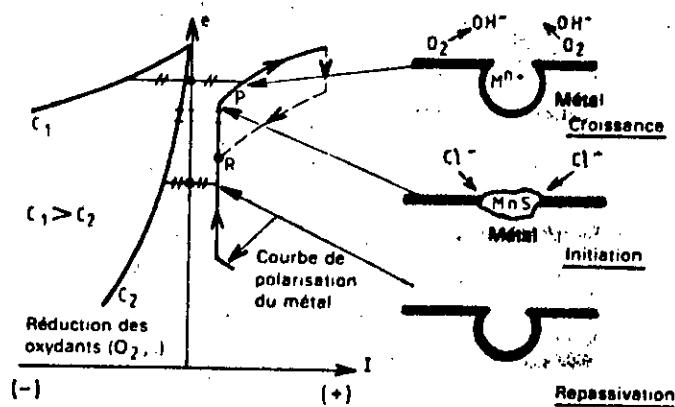


figure 12) représentation schématique de la piqûration [4]

1-4 Effets de certains facteurs sur la corrosion

1-4-1 Effet de la structure métallurgique

La plupart des alliages sont constitués de plusieurs phases, et ils renferment des inclusions non métalliques. Ces divers constituants n'ont pas le même potentiel électrochimique et de ce fait l'alliage est constitué d'un très grand nombre d'anodes et de cathodes. La ferrite par exemple est anodique par rapport à la cémentite. Dans la perlite, la ferrite est donc attaquée de préférence à la cémentite. Toutefois étant donné la très petite taille de ces zones, il se produit une compensation statistique des zones corrodées et à l'échelle microscopique, l'attaque reste uniforme [6].

L'exemple ci-dessous étudié par HEYN et BAUER illustre l'influence des traitements thermiques ceci pour un acier au carbone dans l'acide sulfurique dilué.

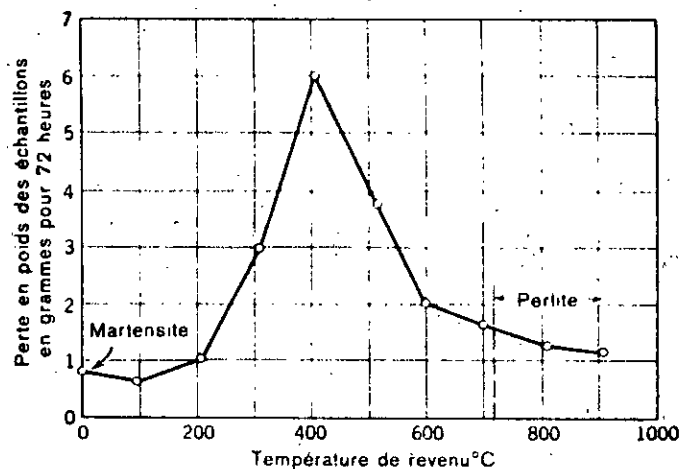


fig13 influence du traitement thermique sur la corrosion d'un acier à 0.95% c dans H₂SO₄ à 1% [1]

En pratique, l'influence des traitements thermiques sur la corrosion est rarement observée à cause du contrôle de la vitesse par diffusion d'oxygène dans les milieux courants, cependant en présence d'eau salée, acide provenant des puits de pétrole, une corrosion importante localisée est quelque fois observée près des soudures ou à la partie supérieure de chaque élément du tubage [1]

1-4-2 L' influence du pH

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, intervenant dans les phénomènes de corrosion, dépendent du pH de la solution [2].

Whitman et Altieri ont illustré l'influence du pH de l'eau aérée sur la corrosion du fer à température ambiante figure (4)

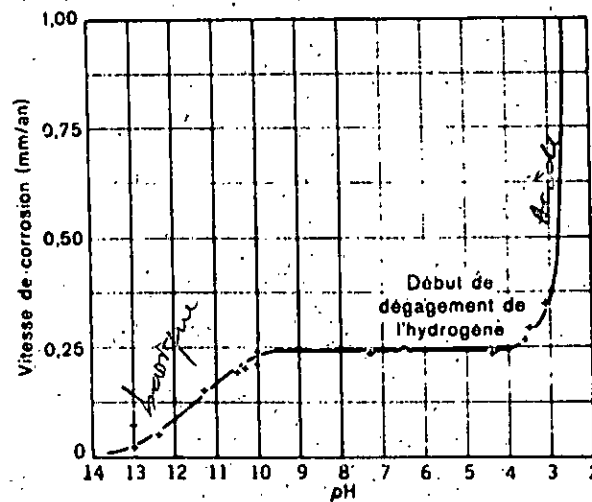


fig14 influence du pH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée à température ambiante [1]

Dans les domaines de pH compris entre 4 et 10 la vitesse de corrosion est indépendante du pH cela est justifier par la saturation de la solution en contact avec le fer par l'oxyde ferreux hydraté

Dans le domaine acide ($\text{pH} < 4$) la vitesse de corrosion augmente cela est due au dégagement d'hydrogène et à la dépolarisation par l'oxygène

Dans le domaine basique ($\text{pH} > 10$) la vitesse de corrosion diminue cela est justifier par la passivation du fer dans ce domaine.

1-4-3-Effet de la composition

La composition du fer ou de l'acier en ce qui concerne les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés commerciaux n'a pratiquement aucun effet sur la vitesse de corrosion dans les eaux naturelle et les sols [7]. Une faible augmentation de la vitesse a été observée dans l'eau de mer lorsque la concentration en carbone passait de 0,1 à 0,8%.

Dans les Acides, la vitesse de corrosion augmente en même temps que la teneur en carbone et en azote des aciers [1]. D'autre part la présence du manganèse et du soufre dans l'acier donne naissance à des inclusions MnS incohérentes avec la matrice métallique où la corrosion s'amorce sous l'influence du milieu aqueux.

Les sulfures MnS catalysent les réactions cathodiques; ceci se manifeste par une élévation du taux de corrosion, et le potentiel de corrosion devient plus positif.

Ce type de corrosion se produit localement où des piqûres sont observées à l'interface inclusion-matrice.

CLEARLY et GREEN [8] ont observé que les teneurs en soufre, et en phosphore, limitées respectivement à 0,01% et à 0,03% n'ont pas d'influence sur la résistance à la corrosion des aciers XC20 dans un milieu acide et neutre.

1-4-4 Effet du NaCl sur la corrosion

La teneur en Cl^- est l'un des paramètres principaux caractéristiques du milieu agressif, définissant le type de corrosion localisée en milieu neutre et chloruré [9].

Du point de vue théorie du film d'oxyde, l'ion Cl^- pénètre à travers les pores du film entraîné par le courant anodique et par son adsorption élevée [10], où l'ion chlorure pourrait affaiblir les liaisons ioniques du complexe $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Selon BURSTEIN et KABANOV [11], les ions Cl^- s'adsorbent à la surface du métal en compétition avec l'oxygène. Une fois en contact avec la surface du métal, l'ion Cl^- catalyse l'hydratation de celui-ci. Une diminution de la surtension cathodique est observée, ce qui augmente alors le taux de corrosion.

UHLIG [1] a illustré dans la figure 1-5 l'effet des chlorures sur la corrosion, dans un milieu aéré.

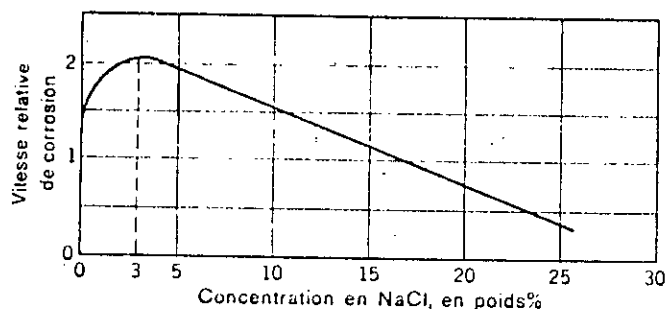


Fig 1-5 L'influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans des solutions aérées à température ambiante [1].

A des teneurs inférieures à 3% le taux de corrosion augmente. Au delà de 3%, celui-ci diminue. Ce phénomène a été attribué à la conductibilité de la solution. Une faible conductibilité ($\text{NaCl} < 3\%$) augmente la solubilité de l'oxygène et forme des surfaces cathodiques plus importantes.

La conductibilité élevée de la solution ($\text{NaCl} > 3\%$), conduit à une réduction dans la dissolution de l'oxygène et du taux de corrosion.

1-5 Passivation

La passivation correspond à l'action qui confère à un matériau une passivité plus ou moins parfaite par formation d'une couche de passivation [12].

Actuellement, on pense que le stade initial de formation de cette couche est une adsorption d'ions OH^- provenant de l'eau, cette adsorption conduit à un composé d'adsorption contenant les ions métalliques qui y ont migré. Ce composé, épais de quelques couches atomiques possède une forte conductibilité ionique, ce qui constitue une barrière efficace pour le passage des ions métalliques, la corrosion s'en trouve considérablement freinée [13]. D'une manière générale, pour certains aciers inoxydables et quelques alliages de titane, de zirconium et de tantal la passivation est très facile à obtenir; par contre elle est très difficile à réaliser dans le cas des aciers au carbone à $\text{pH} \leq 7$.

La courbe de polarisation d'un métal susceptible de se passer à l'allure de celle de la figure 6.

Le courant anodique augmente avec le potentiel jusqu'à une valeur E_f dite potentiel de Flade; le courant chute alors brutalement et prend la valeur I_p du 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.

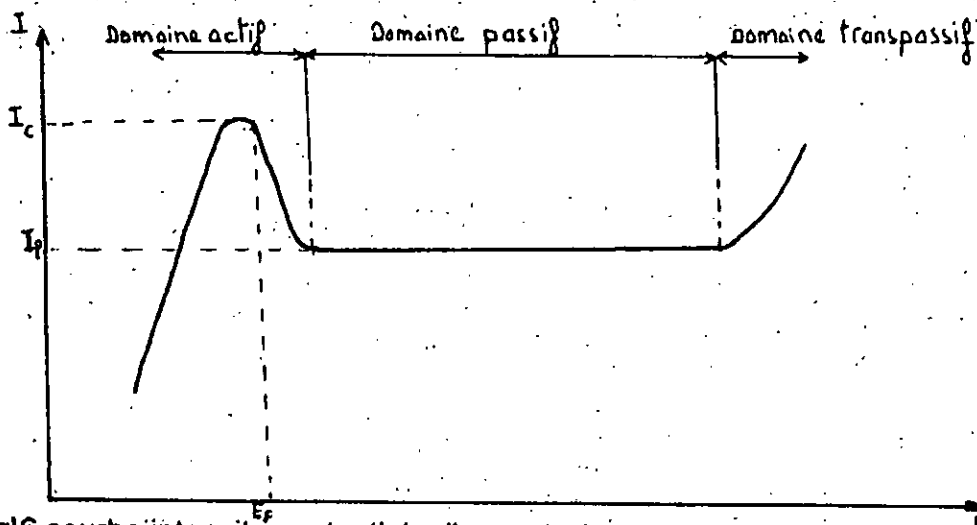


fig6 courbe intensités potentiels d'un métal passivable [14]

L'existence d'un palier de passivation suggère une nouvelle méthode de protection des métaux et alliages. Elle consiste à maintenir la structure à protéger à un potentiel compris entre les valeurs correspondant aux deux extrémités du palier de passivation. C'est la méthode de protection anodique [2].

1-6 Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode

Pour qu'un métal se corrode il est nécessaire qu'il existe en solution un système accepteur d'e- capable d'échanger des électrons avec le métal. Ces systèmes accepteurs existent en général dans l'électrolyte, en milieu aqueux, les plus importants sont :

- La réduction des protons
- La réduction de l'oxygène dissous

la condition est :

$$E_{ec} > E_{ea}$$

avec:

E_{ec} : potentiel d'équilibre de la réaction cathodique

E_{ea} : potentiel d'équilibre de la réaction anodique

Le potentiel d'équilibre de la réaction anodique est celui donné par la relation de Nerst [4]

$$E_{ea} = E^{\circ}_{M/M^{n+}} + \frac{RT}{nF} \log(a_{M^{n+}})$$

$a_{M^{n+}}$: activité des ions M^{n+} en solution

R : constante universelle égale à $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

F : constante universelle égale à 96500 C

T : température

$E^{\circ}_{M/M^{n+}}$: tension standard.

CHAPITRE 2

Méthodes d'étude du comportement électrochimiques des métaux

2-1 Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal. Parmi les nombreuses méthodes possibles, on peut distinguer les méthodes thermodynamiques et les méthodes électrochimiques.

2-2 Méthode thermodynamique

- Diagramme de pourbaix

En se basant sur l'équation de NERST, Pourbaix a établi des diagrammes tension en fonction du pH ($E - pH$) qui permettent d'illustrer le comportement électrochimique d'un métal en fonction du milieu.

La figure (7) représente le diagramme de Pourbaix simplifié du fer. Ces diagrammes définissent des zones d'immunité, des zones de passivité et des zones de corrodabilité [5].

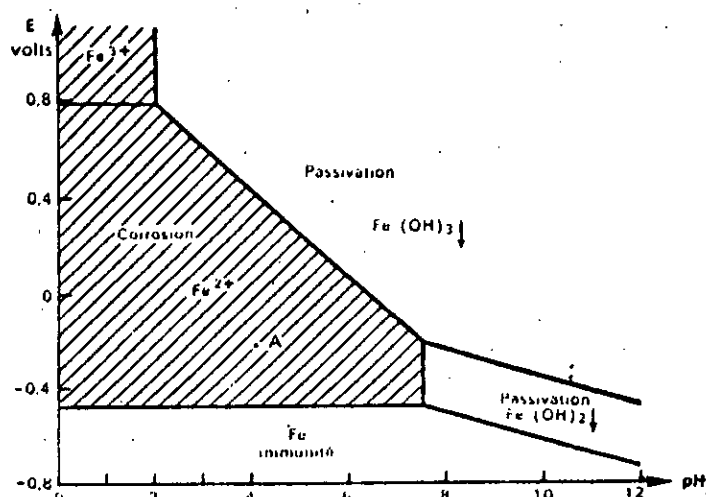


fig.7 diagramme partiel relatif au fer qui correspond au cas $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-2}$ pH < 12. [5]

Les diagrammes d'équilibre tension -pH indiquent essentiellement les conditions dans lesquelles les réactions qui ont été considérées pour l'établissement de ces diagrammes sont théoriquement possibles ou impossibles, du point de vue de la thermodynamique. Or de nombreuses réactions électrochimiques ne se produisent pas nécessairement lorsqu'elles sont thermodynamiquement possibles.

De tels diagrammes d'équilibre ne peuvent, à eux seuls donner la solution totale d'aucun problème de corrosion. Ils doivent être complétés par des études cinétiques et des examens chimiques, microscopiques et structuraux [12].

2-3 Méthodes électrochimiques

- Courbes intensité potentiel.

Dans le but de connaître le comportement de l'acier à étudier dans une solution agressive, il est nécessaire de tracer sa courbe de polarisation. Ces courbes donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence. Ces courbes peuvent être obtenues de plusieurs façons différentes, selon que l'on impose une variation linéaire au potentiel ou à l'intensité, on parlera alors de montage potentiocinétique ou intensiocinétique, si la variation au potentiel ou à l'intensité se fait point par point, on parlera de montage potentiodynamique ou intensiodynamique. Selon l'agressivité de la solution, l'attaque du métal se traduira par un passage plus ou moins important d'atomes métalliques chargés positivement vers la solution. Avec une source extérieure de courant on conçoit qu'il est possible d'accélérer ou de s'opposer à la corrosion par modification du potentiel de l'électrode [14]. On peut distinguer essentiellement deux types de courbes de polarisation

1) cas d'un métal passivable

Lorsque l'acier est passivable sa courbe intensité potentiel présente l'allure donnée par la figure (6) du chapitre 1. On peut distinguer les domaines suivants:

- Domaine actif
- Domaine passif
- Domaine transpassif

2) cas d' un métal non passivable

Dans le cas où l'acier n'est pas passivable, la courbe intensité potentiel prend l'allure de la figure 8.

L'examen de cette courbe montre l'existence de deux domaines.

- Domaine cathodique
- Domaine d'activation

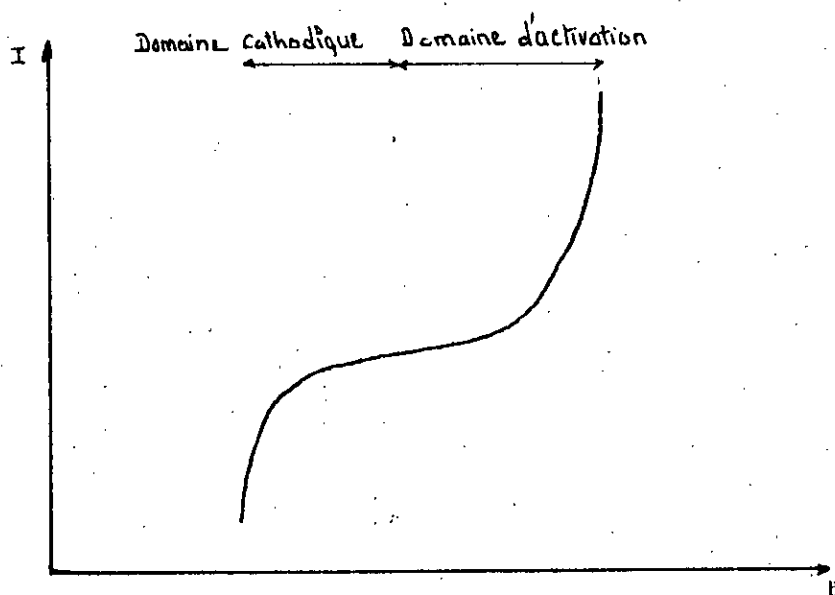


fig 8 courbe intensité potentiel d' un métal non passivable[2]

L' examen des courbes intensite - potentiel permet d' obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d' un métal plongé dans un réactif donné, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou aussi à la corrosion par piqûres qui se manifeste par la présence d' oscillations de l'intensité. Cependant la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l' état de surface, l' agitation de la solution , la présence de traces d'impuretés dans le réactif, la vitesse de balayages des potentiels [2]

2-4- Détermination de la vitesse de corrosion

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour déterminer la vitesse de corrosion, parmi elles figure la technique de TAFEL.

Soient les deux réactions suivantes :



L'équation (1) représente un métal M se dissolvant à l'état d'ion M^{z+} de valence Z et libérant Z électrons. L'équation (2) représente une espèce oxydée OX^{n+} existant en solution, dont Red est la forme réduite.

Les débits d'électrons mis en jeu dans les réactions (1) et (2) peuvent être représentée par des intensités électriques respectivement i_a (courant anodique) et $-i_c$ (courant cathodique).

Dans le cas général (absence de circuit électrique extérieur) ces courants doivent être égaux en valeur absolue $i_a = -i_c$.

La valeur qui correspond à $i_a = -i_c = i_{corr}$ est appelée courant de corrosion [13].

La densité de courant de corrosion est liée à la valeur de la vitesse à l'aide de la formule suivante :

$$e = \frac{0.0373 i M}{d Z} \quad \text{cm.k}^{-1} \quad [3]$$

dont les lettres ont les significations suivantes :

- e : perte d'épaisseur
- i : Courant anodique (A/cm^2)
- M : poids atomique du métal
- d : densité du métal (g/cm^3)
- Z : Valence de l'ion métallique considéré.

Si un potentiel extérieur est appliqué pour favoriser une réaction par rapport à une autre, ceci conduit à un changement du courant global I.

Pour de fortes surtensions, on peut faire l'approximation de TAFEL qui est la suivante [15]

$$\eta = a + b \cdot \log(I)$$

Si on trace la courbe $\log(I) = f(E)$, on peut déterminer la valeur de l'intensité du courant de corrosion en extrapolant les deux droites anodique et cathodique, jusqu'au potentiel de corrosion [2].

La figure (9) montre comment la construction peut être effectuée graphiquement.

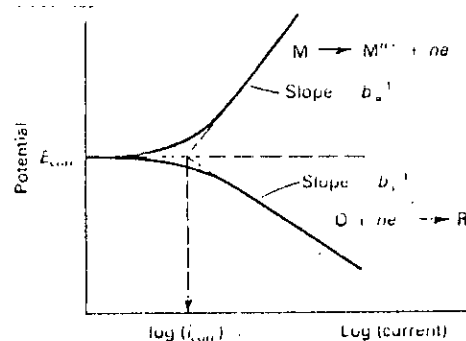


Fig.2-1 Tracé du courant total en fonction du potentiel montrant l'extrapolation des régions de TAFEL au potentiel de corrosion

CHAPITRE 3

Méthodes et techniques expérimentales

3-1 Spécification API [Institut Américain du Pétrole]

Le but de cette spécification est d'établir une norme pour tube correspondant aux besoins de transport de gaz, eau et pétrole dans les industries pétrolières et de gaz naturel. Les grades de cette spécification sont désignés par une lettre A,...,N...,X. suivie des deux premiers chiffres de la limite minimale d'élasticité spécifiée en (psi) [17].

3-2 Matériaux étudiés

Il s'agit de deux tubes sans soudure qui sont fabriqués par un travail à chaud de l'acier et une finition à froid du produit tubulaire travaillé à chaud. En vue d'obtenir la forme, les dimensions et les propriétés voulues [17]. Ces deux tubes sont normalisés selon la norme API. Il s'agit de X52 et N80 de grade X et N respectivement. Les résultats de l'analyse chimique obtenue par analyse spectrométrique des deux aciers sont fournis dans le tableau.3.1

Nuance	C(%)	Si(%)	Mn(%)	S(%)	P(%)	Ni(%)	Cr(%)	Mo(%)	Cu(%)	Pb(%)
X52	0,21	0,24	0,58	0,029	0,01	0,074	0,201	0,154	0,099	0,013
N80	0,28	0,34	1,235	0,029	0,024	0,119	0,951	0,044	0,214	0,018

Tableau 3-1 Composition chimique des deux aciers

3-3 Prélèvement des échantillons

A partir des tubes bruts on a prélevé plusieurs échantillons de forme cubique dont la dimension de chaque côté est de 1 cm cela à l'aide d'une trançonneuse électrique sous lubrification pour éviter tout échauffement possible, ensuite on a partagé les échantillon en trois lots. le premier lot reste à l'état brut le deuxième et le troisième ont subis le traitement (a) et (b) qui seront détailler ultérieurement .

- Traitement (a) : recuit d'homogénéisation qui consiste en un chauffage à 1000° durant 30 mn suivi d'un refroidissement dans le four
- Traitement (b) : consiste en un chauffage à 900°C durant 30 mn suivie d'un refroidissement à l'eau.

3-4 Préparation des électrodes

Afin de limiter la surface du métal qui sera en contact avec la solution (1 cm²) nous avons enrobé ces dernières à l'aide d'une résine d'enrobage à froid après avoir réalisé le contact électrique à l'aide d'un fil en cuivre ensuite les échantillons vont être collés sur une lamelle en verre servant à la fixation des électrodes dans la cellule électrochimique.

Avant chaque étude potentiocinétique on soumet les électrodes :

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

3-5 Préparation de l'électrolyte

Les électrolytes que nous avons utilisé pour cette étude sont :

- 1- solution tampon de pH = 8,4 préparée à partir de borate de sodium (Na₂B₄O₇) 0,0375 M et de l'acide borique (H₃B₃O₃) 0,1 M [16].

2- solution aqueuse de NaCl, les valeurs des concentrations à expérimenter sont : - 300 mg/l , 3,5 g/l , 17,5 g/l et 30 g/l représentant les concentrations moyennes en NaCl correspondant aux compositions des eaux salées dans plusieurs puits de pétrole .

L'étude a été faite dans des électrolytes désaérées par barbotage d'azote pendant une heure ainsi que dans des électrolytes aérés.

3-6 Appareillage utilisé

L'étude électrochimique est réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique qui nous permet de lire les valeurs de E ainsi que les valeurs de I qui lui correspondent. La chaîne électrochimique fig (3.1) comprend :

- Un potentiostat, galvanostat de type EGG, Princeton, Model 362 qui impose à l'électrode de travail un potentiel E qui varie linéairement en fonction du temps .
- Un millivoltmètre de type PHN81 utilisé pour effectuer des mesures instantanées de potentiel ; son impédance d'entrée est supérieure à 50 KW/V avec affichage digital.
- Un milliampermetre. de faible résistance interne pour mesurer les faibles courants circulant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, avec affichage à aiguille.
- Une cellule de mesure qui est constituée d'un becher de 250 ml couvert par un bouchon en plexiglas qui comprend trois orifices servant à la fixation des électrodes suivantes :
 - Une électrode de travail
 - Une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S)
 - Une contre électrode en platine

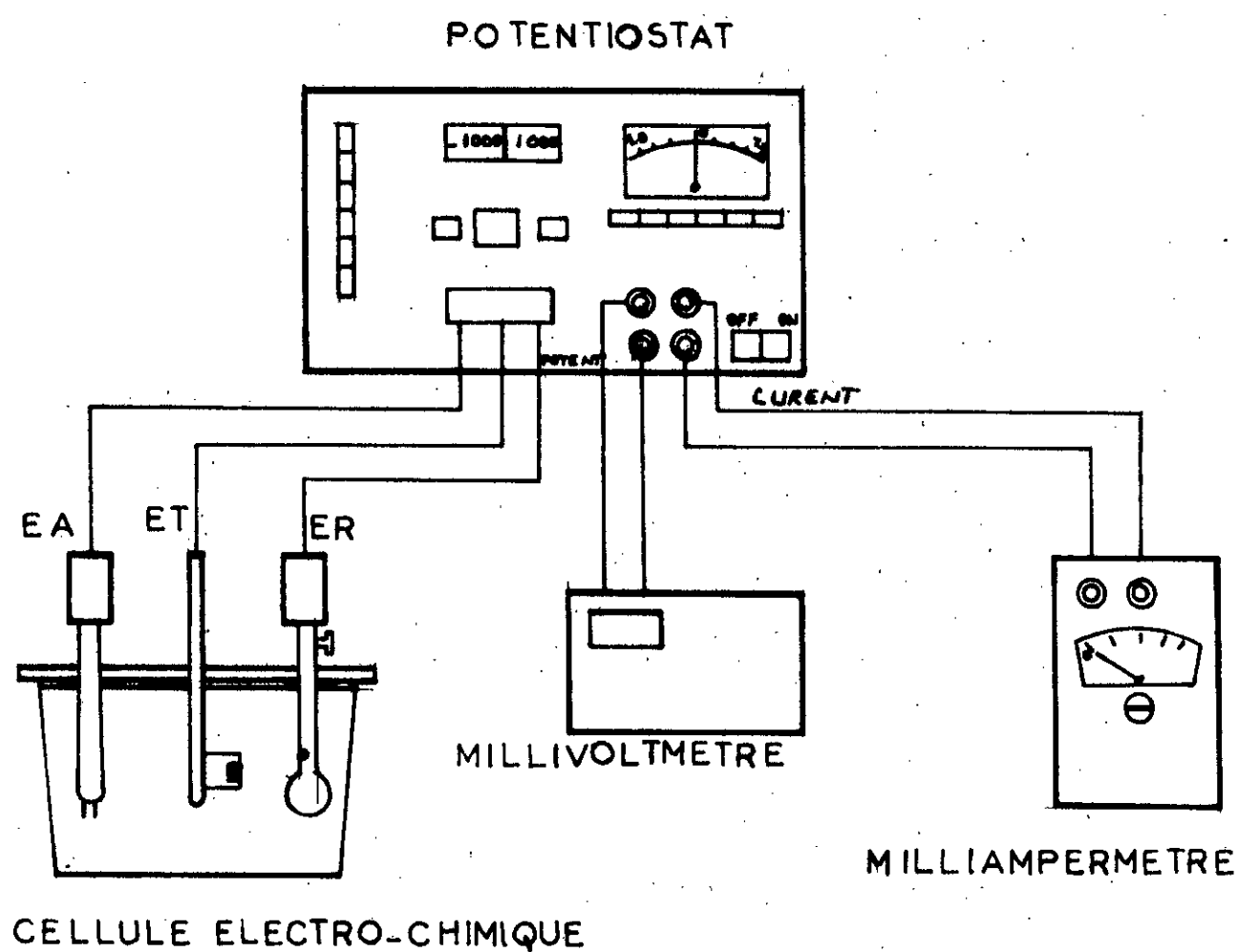


FIG 3.1 — REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CHAINE ELECTRO-CHIMIQUE

3-7 Tests préliminaires

3-7-1 test de fiabilité du potentiostat

Dans le but de s'assurer de la fiabilité du potentiostat nous avons réalisé un test qui consiste à mesurer la valeur d'une résistance morte par deux méthodes:

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

Les valeurs obtenues étaient pratiquement très proches, ce qui nous amène à conclure que ce matériel (potentiostat) est fiable.

3-7-2 Mesure du temps de stabilisation du potentiel de corrosion

Le tracé des courbes de polarisation nécessite la connaissance du potentiel de corrosion afin de fixer le domaine de balayage et de déterminer le temps d'immersion des échantillons.

Nous avons effectué des tests à partir desquels un temps de stabilisation du potentiel de corrosion de 15mn est retenu pour notre étude.

3-7-3 choix de la vitesse de balayage

Après plusieurs essais, une vitesse de balayage de 0,5mV/s a été retenue pour notre étude, cette vitesse nous permet une bonne reproductibilité des phénomènes à étudier.

3-7-4 Etude potentiocinétique

Une fois le montage électrochimique réalisé, on commence le balayage de tension à l'aide de potentiostat et cela avec une vitesse de 0,5 m V/S, les valeurs du courant sont relevées chaque 20 s.

3-8 Etude métallographique

Les échantillons prévus pour l'étude métallographique ont subis successivement un polissage mécanique avec des papiers abrasifs de plus en plus fins allant de 120 jusqu'à 1200, la finition de l'état de surface a été effectuée sur feutre à l'aide de la pâte diamantée.

L'attaque chimique a été faite dans un bain de nital constitué de 4 ml de HNO_3 et 96 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pendant un temps de 20 secondes.

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

Les microstructures des aciers ont été examinées sous des grossissements allant de 200 à 1000.

3-9 Essai de dureté

Par essai de dureté, nous avons suivi l'évolution structurale de notre matériau après chaque traitement thermique.

Les essais de dureté sont réalisés sur un duromètre de type (LORT 240) au laboratoire du département de métallurgie. Cet appareil permet la réalisation des deux types d'essais classiques.

- Essais Brinell (conversion automatique en Vickers)
- Essais Rockwell (conversion automatique en Vickers)

CHAPITRE 4

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1 ETUDE METALLOGRAPHIQUE

Les figures 4.1 ,4.2 relatives à l'acier X52 brut, representent une structure ferrito-perlitique avec un taux de ferrite (plages claires) plus elevé que celui de la perlite (plages sombres).La perlite a une forme lamellaire.La taille des grains n'est pas uniforme, due à une éventuelle presence de ségrégation.

Les figures 4.3, 4.4 relatives à l'acier X52 recuit presentent une structure ferrito-perlitique plus homogène dans la distribution des tailles des grains avec toujours une prédominance des zones ferritiques,la perlite se présente sous forme lamellaire.Les zones ferritiques sont marqués par de petits points noirs,qui sont probablement des inclusions ou des carbures chose qu'il faudrait confirmer avec des analyses adéquates (microsonde^{de} castaing, analyse par EDAX).

La figure 4.5 relative à l'acier X52 trempé représente une structure martensitique fine marquée par des plages claires caractérisant une austénite résiduelle.

Les figures 4.6, 4.7 relatives à l'acier N80 brut représente une structure bainitique caractérisée par la présence de certaines plages marsentiques [22].

Les figures 4.8, 4.9 relatives à l'acier N80 recuit représentent une structure d'équilibre caractérisé par une succession régulière de bandes ferrite-perlites , la perlite (plage sombre) est du type lamellaire, les grains ferritiques sont assez homogènes, la structure en bande est dû à un ecruissage.

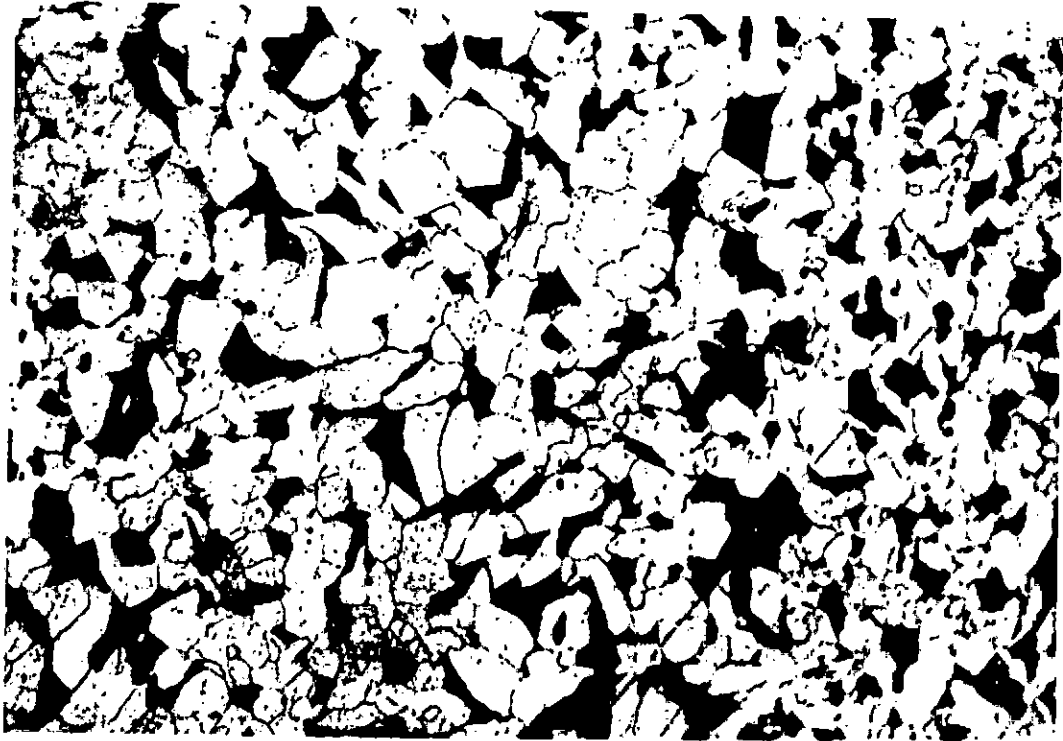


Fig 4.1 - Micrographie de l'acier X52 brut G200



Fig 4.2 - Micrographie de l'acier X52 brut G1000



Fig 4.3 - Micrographie de l'acier X52 recuit G200



Fig 4.4 - Micrographie de l'acier X52 recuit G1000

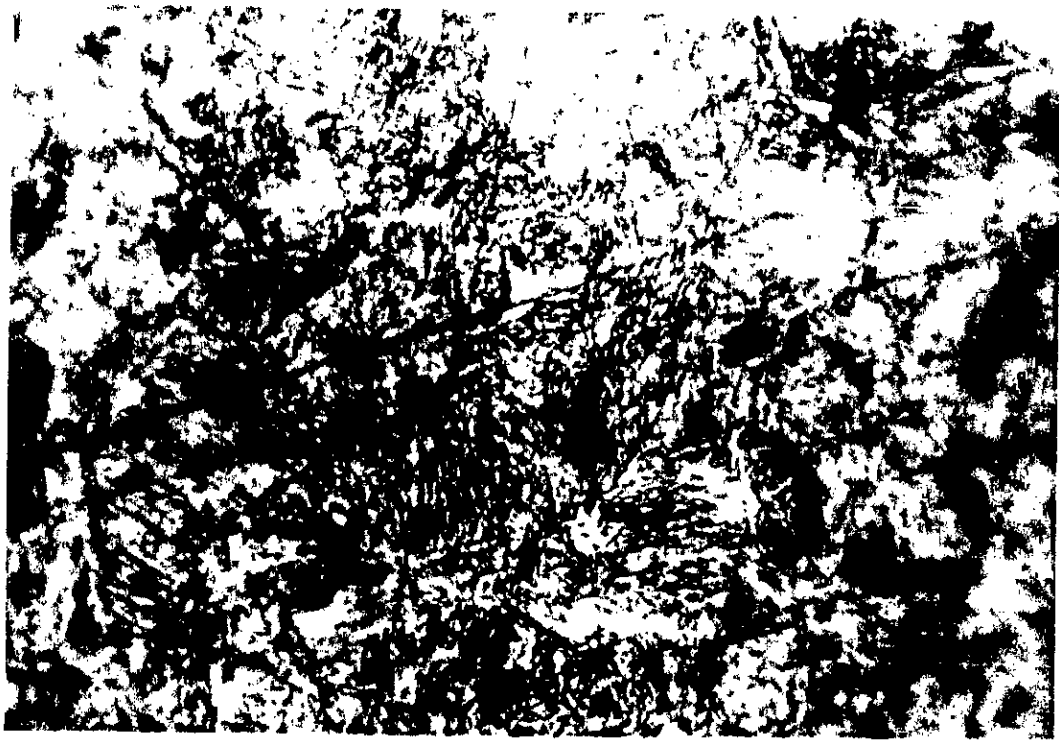


Fig 4.5 - Micrographie de l'acier X52 trempé G1000



Fig 4.6 - Micrographie de l'acier N80 brut G200



Fig 4.7 - Micrographie de l'acier N80 brut G1000

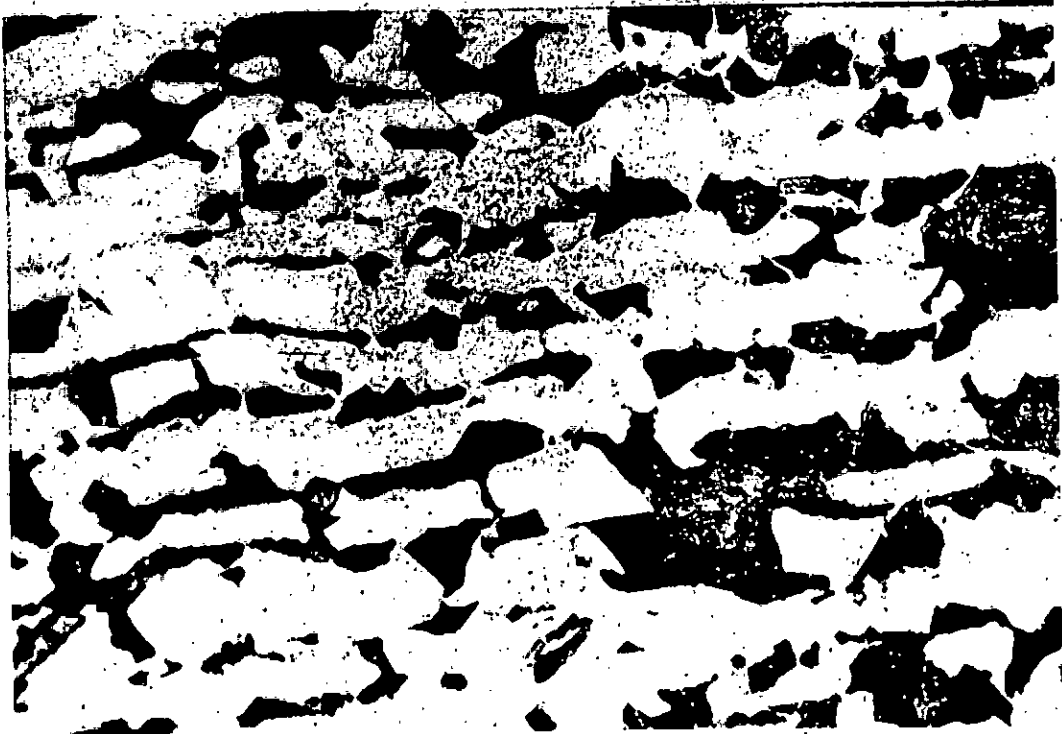


Fig 4.8 - Micrographie de l'acier N80 recuit G200



Fig 4.9 - Micrographie de l'acier N80 recuit G1000

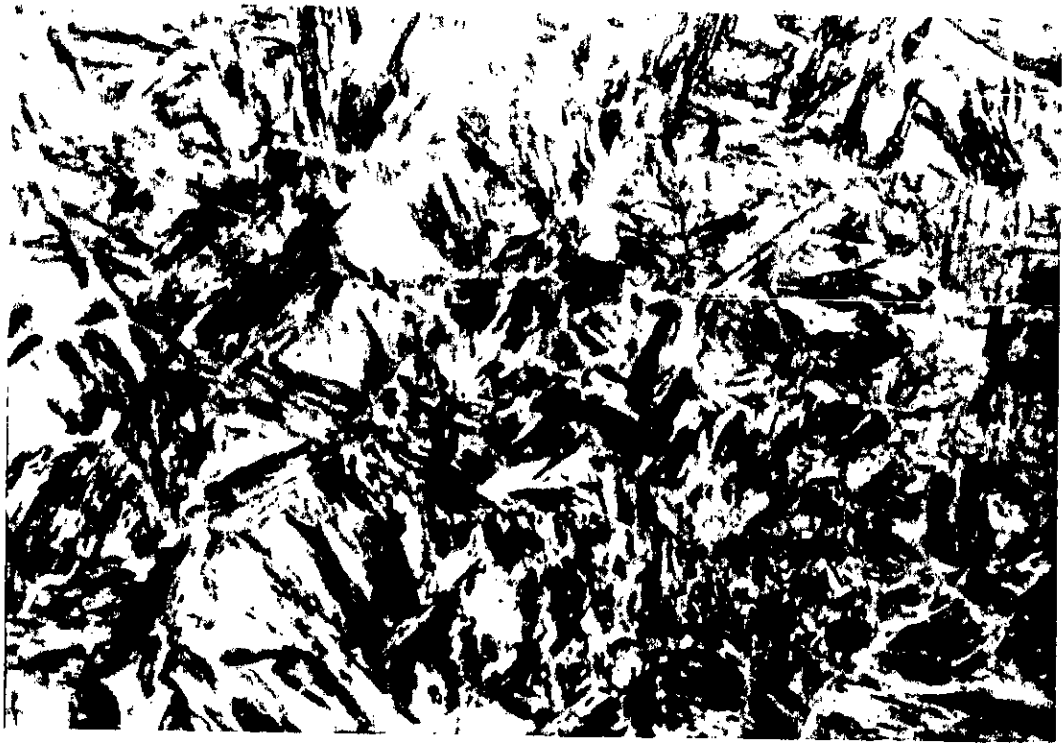


Fig 4.10 - Micrographie de l'acier N80 trempé G1000

La figure 4.10 relative à l'acier N80 trempé illustre une structure martensitique à grande aiguille suivant des plans cristallographiques définis, les plages claires entre les aiguilles représentent l'austénite résiduelle (non transformée).

4-2 Mesure de la dureté

Les résultats de la mesure de la dureté des deux aciers sont représentés dans le tableau 4.1 :

Acier	Etat brut		Etat recuit		Etat trempé	
X52	78 HRB	83 HV	71 HRB	75 HV	40 HRC	392 HV
N80	26 HRC	270 HV	22 HRC	250HV	41 HRC	417 HV

Tableau 4.1 Valeurs de la dureté

L'état brut de l'acier X52 correspondant à une structure ferrito-pérlitique atteint une dureté de 83 HV. L'état recuit s'accompagne d'une chute de dureté dû au grossissement du grain fig 4.4 ; l'état trempé quant à lui fig 4.5 présentant une structure martensitique connaît une dureté largement élevée, égale à 392 HV (effet de trempe).

L'état brut de l'acier N80 présente une structure bainitique avec un compromis idéal entre la dureté et la résilience [4]; la dureté atteint une valeur de 270 HV. A l'état recuit, l'acier est affecté par un grossissement de grain, chose qui se traduisant par une chute de dureté. Cette dernière atteint son maximum dans l'état trempé.

4-3 Etude électrochimique

La figure 4.11 illustre le comportement électrochimique du fer pur ainsi que celui des aciers N80 et X52 bruts, dans une solution de borate désaérée. Ces trois courbes ont une même allure, elles présentent 4 domaines distincts. Le premier correspond au domaine actif où le fer passe en solution sous forme d'ions Fe^{+2} accompagné d'un dégagement d'hydrogène qui augmente avec la densité du courant jusqu'à une valeur critique i_c . Le deuxième domaine est caractérisé par une chute de courant de la valeur critique i_c jusqu'à une valeur i_p , appelée densité de courant de passivation où le métal est protégé par un film mince d'oxyde ou d'hydroxyde, ce domaine est appelé domaine de passivité progressive. Le troisième domaine correspond à une certaine stabilité du courant appelé domaine passif. Le quatrième domaine commence du point où le courant recommence à augmenter, c'est le domaine transpassif où la dissolution du métal s'effectue à un degré de dissolution supérieur accompagné d'un dégagement d'oxygène.

Les pics d'activation des aciers X52, N80 représentés respectivement sur les courbes 1 et 2 de la figure 4.11 sont décalés vers la gauche par rapport à celui du fer pur représenté sur la courbe 3 de la même figure, et ceci avec des valeurs classées dans l'ordre décroissant $i_c = 26 \mu A/cm^2$, $i_c = 18 \mu A/cm^2$, $i_c = 15 \mu A/cm^2$ respectivement aux aciers X52, fer pur et N80.

On remarque toujours sur la même figure 4.11, un rétrécissement de la largeur du palier de passivation relatif à l'acier N80 par rapport à celle du fer pur et X52 qui eux présentent presque la même largeur du palier de passivation.

On comparant l'allure de la courbe 2 sur la figure 4.11 relative à l'acier N80 dans un milieu aéré à celle de la courbe 1 représenté sur la figure 4.12 du même acier dans un milieu désaéré, on constate la disparition du pic d'activation et une élévation du palier de passivation.

D'après les courbes 1 et 2 de la figure 4.12 respectives aux aciers N80 brut et N80 recuit dans une solution de borate aérée, on remarque un palier de passivation nettement plus important pour l'acier recuit que celui de l'acier brut.

Les courbes 2, 3 et 1 sur la figure 4.13 respectives aux aciers X52 recuit, X52 trempé et X52 brut, étudiés dans une solution de borate désaérée, présente un même palier de passivation en largeur, ainsi que presque la même densité de courant de passivation, alors que le pic d'activation est décalé vers la gauche pour l'acier X52 trempé. Cependant les valeurs sont classées dans l'ordre décroissant $i_c = 26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $i_c = 17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $i_c = 11,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement aux états brut, recuit, trempé du même acier X52.

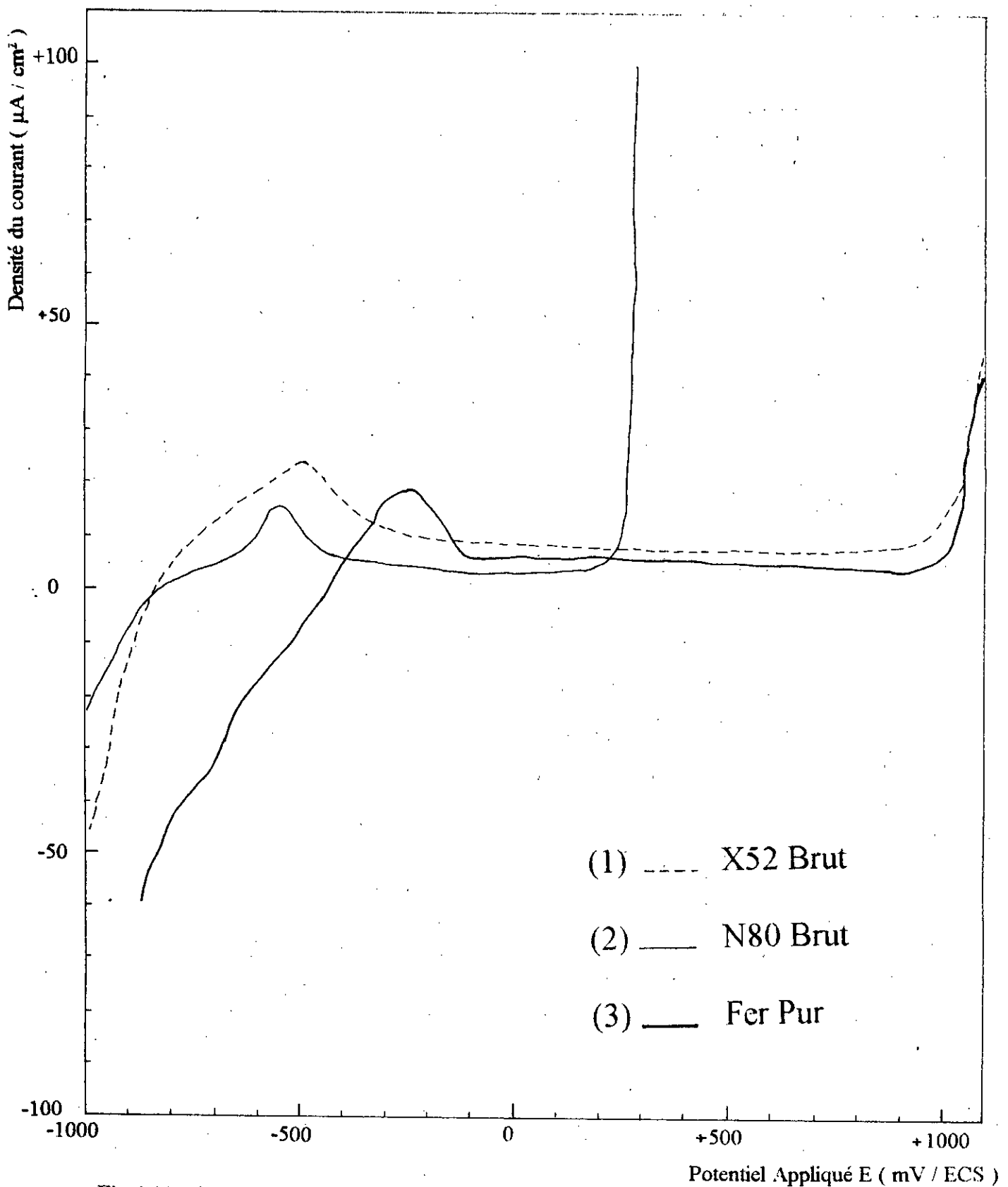


Fig 4.11 - Courbe de polarisation des aciers X52, N80 brut et fer pur dans une solution de borate désaérée.

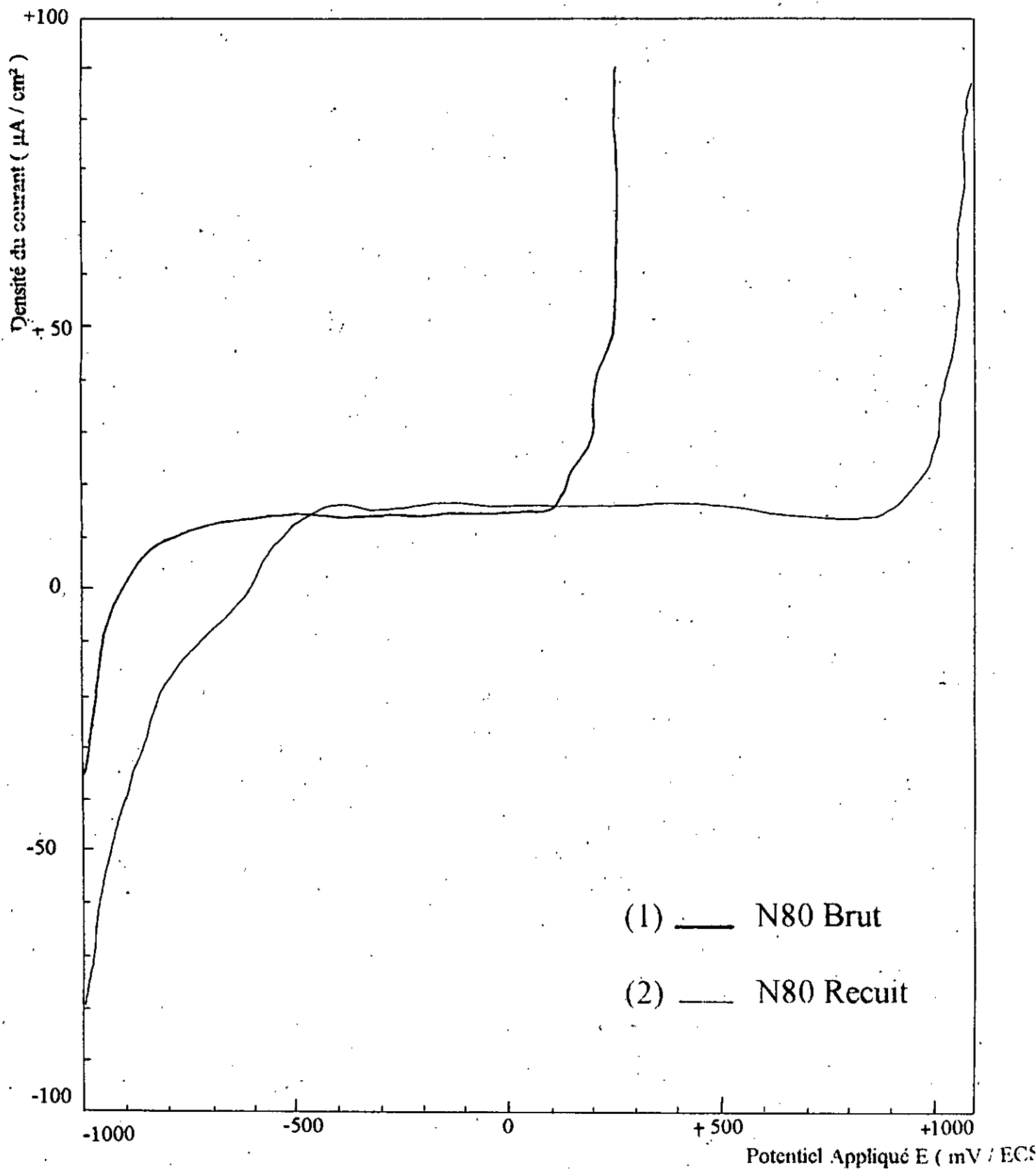


Fig 4.12 - Courbe de polarisation des aciers N80 brut et N80 recuit fer pur dans une solution de borate aérée.

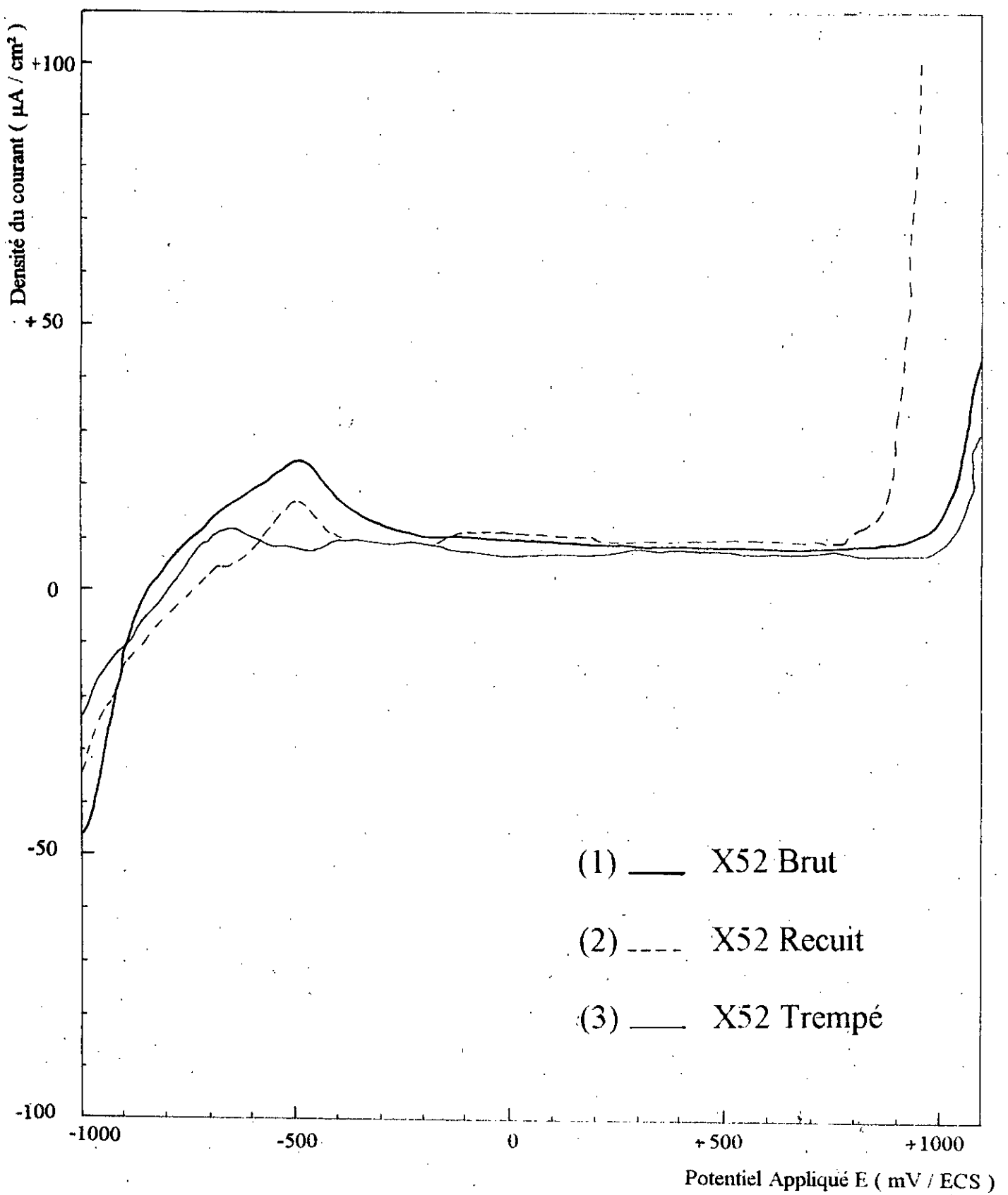


Fig 4.13 - Courbe de polarisation des aciers X52, état recuit, état trempé, état brut dans une solution de borate désaérée.

Les courbes des figures 4.14 ,4.15 et 4.16 représente le comportement electrochimique des aciers X52 et n80 dans un milieu chloruré et disaéré, présentant la meme allure que celles des metaux non passivables.on remarque l'absence du palier de passivation pour toute les courbes ;meme pour une concentration en NaCl de 0.3 g / l.

Afin de voir la difference entre les differents cas etudiés dans le milieu chloruré ,un ~~delectation~~ du courant de corrosion a été effectué .Cela en utilisant la technique de TAFEL.Un exemple a été illustré sur la figure 4.17.

Les autres résultats obtenus sont illustré dans les tableaux 4.2, 4.3, relatif aux aciers bruts X52 et N80 respectivement.

	Concentration de NaCl en g/l			
	0,3	3,5	17,5	30
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	9,67	13,25	14,75	28,35
V_{corr} (mm/an)	0,1	0,15	0,17	0,33
E_{corr} (mV)	-520	-545	-606	-570
$\Delta E/E$	8%	24%	16%	12%

Tableau 4.2 Vitesses de corrosion relatives à l'acier X52 brut dans une solution désaérée de NaCl à différentes concentrations.

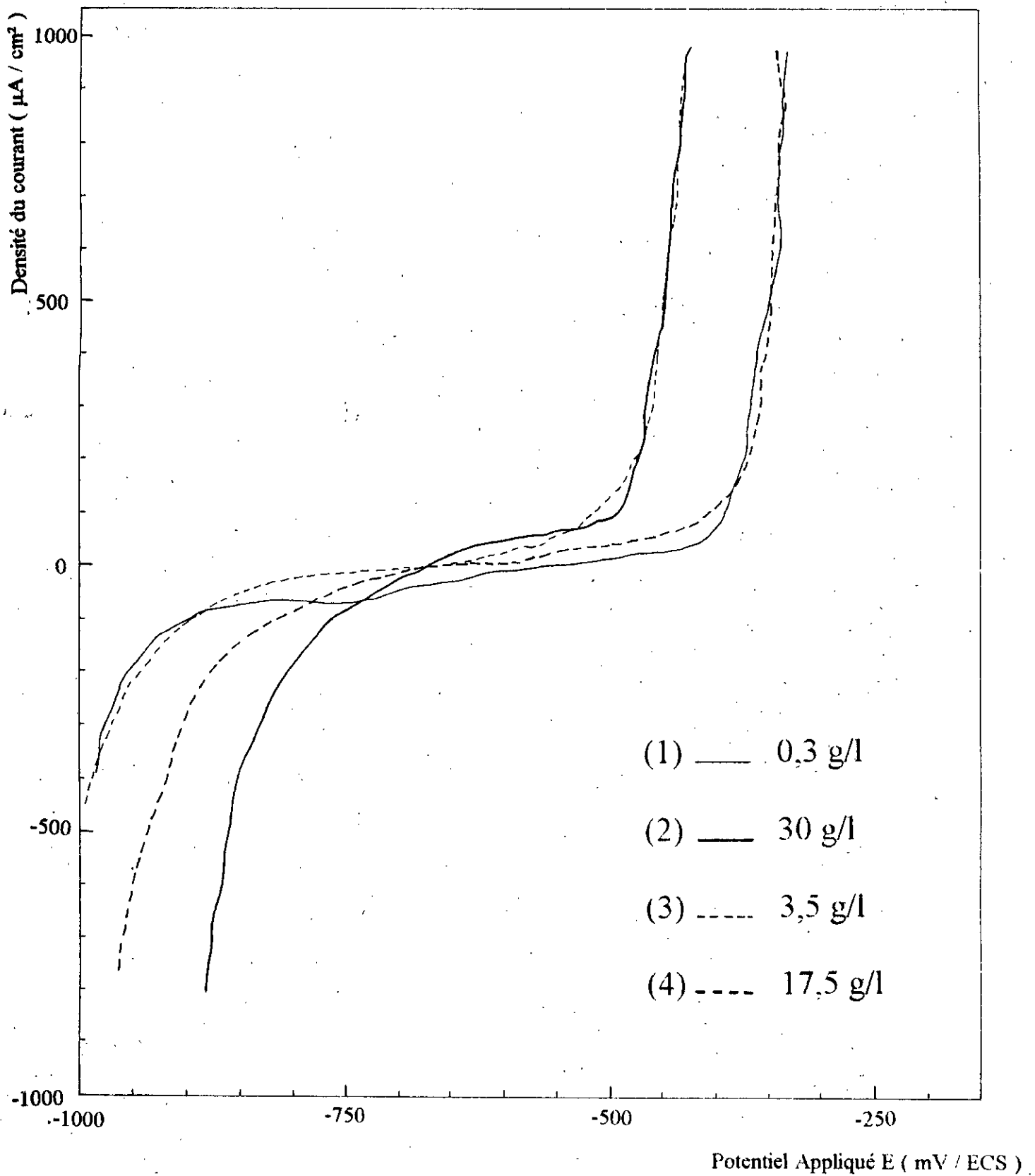


Fig 4.14 - Courbe de polarisation de l'acier X52 brut dans une solution désaérée de NaCl à différentes concentrations.

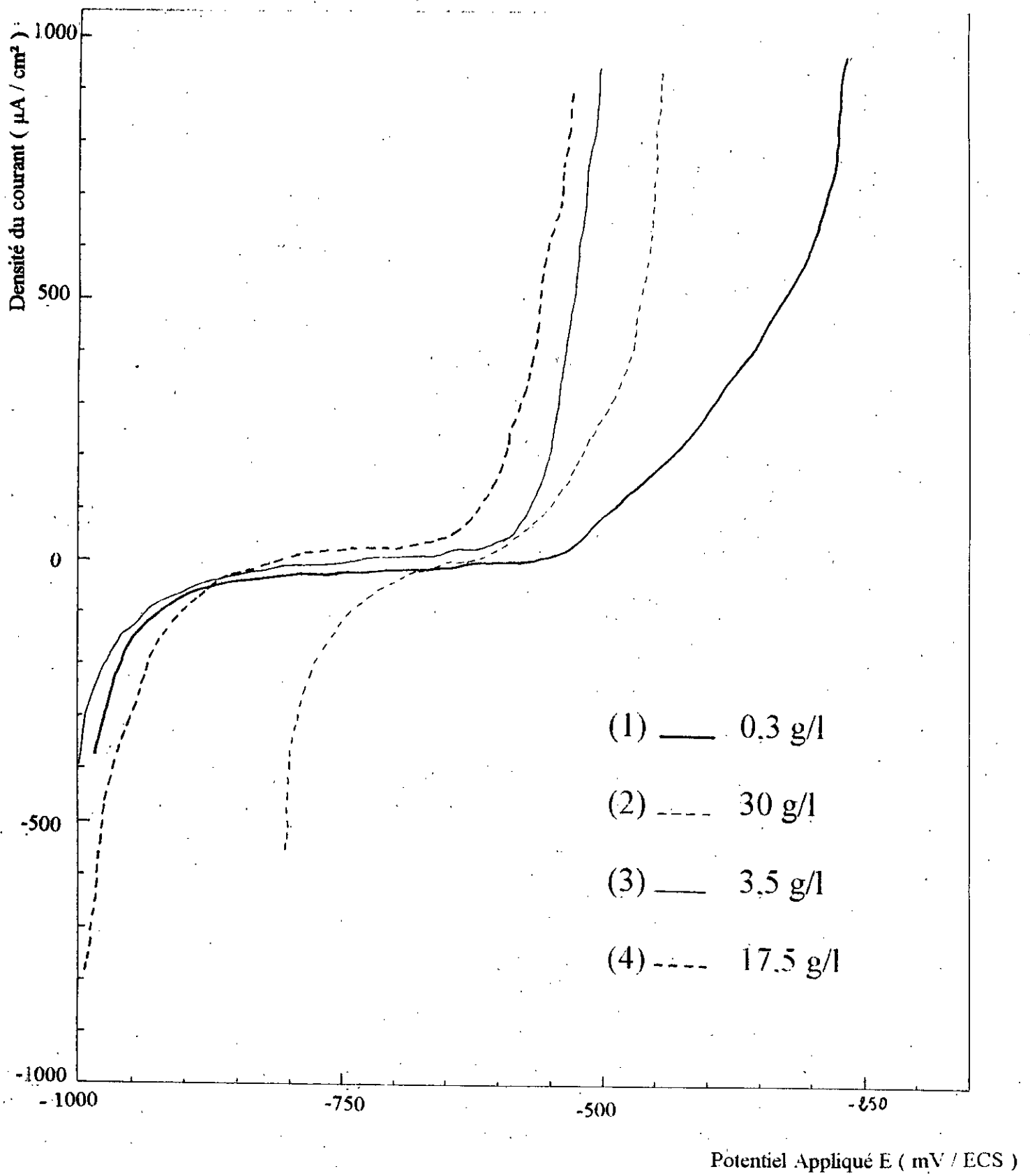


Fig 4.15 - Courbe de polarisation de l'acier N80 brut dans une solution désaérée de NaCl à différentes concentrations.

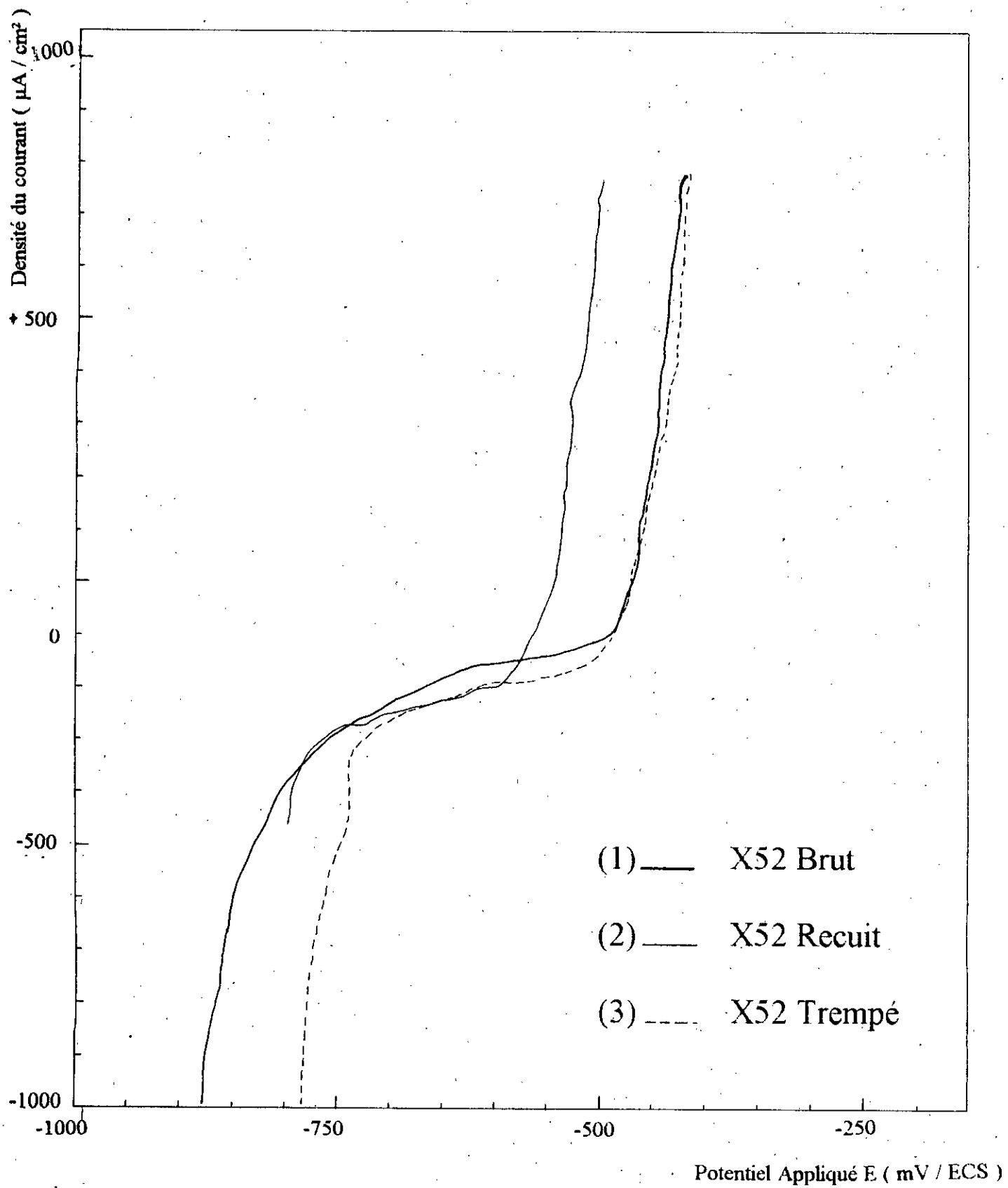


Fig 4.16 - Courbe de polarisation des aciers X52 brut, recuit, trempé dans une solution désaérée de NaCl de 30 g/l.

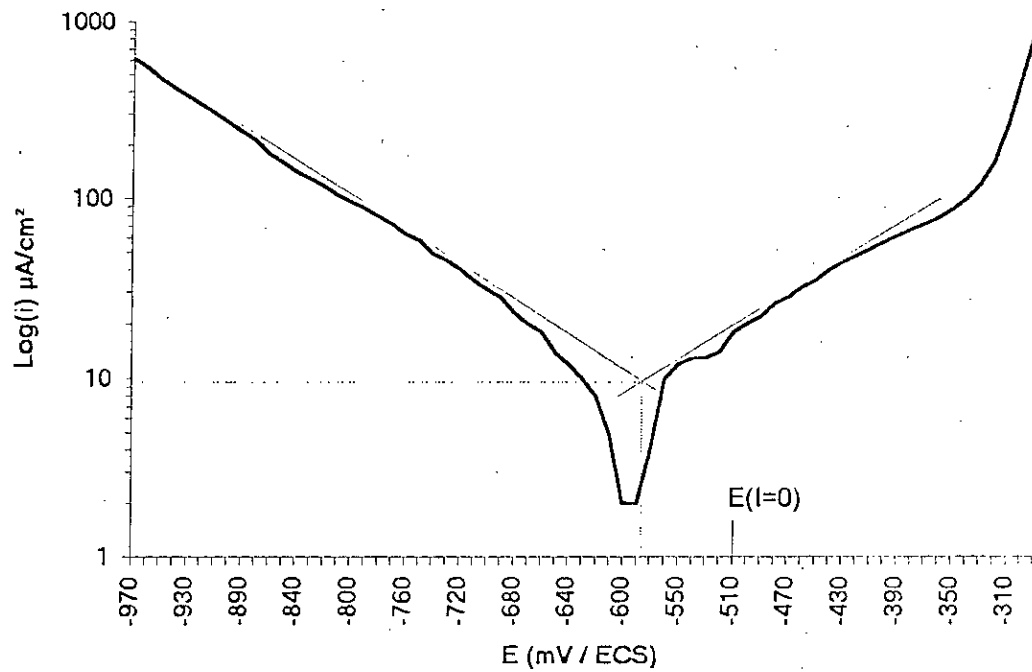


Fig 4.17 - Courbe de polarisation de l'acier X52 brut dans une solution de 0,3 g/l de NaCl désaérée

- Technique de TAFEL -

	Concentration de NaCl en g/l			
	0,3	3,5	17,5	30
i_{corr} ($\mu\text{A cm}^2$)	6,22	9,38	12,33	17,45
V_{corr} (mm/an)	0,07	0,11	0,14	0,20
E_{corr} (mV)	-670	-785	-630	-607
$\Delta E/E$	16%	5%	20%	15%

Tableau 4.3 Vitesses de corrosion relatives à l'acier N80 brut dans une solution désaérée de NaCl à différentes concentrations.

L'erreur sur le potentiel de corrosion est très grande, elle varie de 3% à 24%, cela est dû aux erreurs de lecture sur le milliampèremètre ainsi qu'aux erreurs dues à la méthode elle-même.

4.3.1 effet de la concentration de NaCl

Selon les valeurs de la vitesse de corrosion calculées dans les tableaux 4.2, 4.3 on constate un accroissement de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration en ions chlorure. Ce résultat est en accord avec la théorie. Certains auteurs [23] expliquent cette augmentation de la cinétique de corrosion par l'effet de l'ion Cl^- qui diminue le pouvoir des pillicules recouvrant la surface du métal, ce qui contribue à une accélération de la corrosion. En présence de l'ion Cl^- , la formation des acides qui protègent la surface des aciers se fait à une certaine distance de cette dernière.

SHORK et RAWAI [19], [20] ont expliqué le processus de dissolution du fer sous l'effet de Cl^- uniquement. Ils l'ont attribué à un ensemble de réactions qui peuvent se dérouler simultanément entre la surface du matériau et le milieu corrosif, et ont expliqué le rôle de l'ion Cl^- dans la destruction de l'oxyde qui protège le métal.

La cinétique de corrosion dans un milieu chloruré se produit sous l'influence de l'ion Cl^- à cause de propriétés électrochimiques de ce dernier relativement à l'ion OH^- et qui sont :

- polarisation molaire élevée,
- adsorbabilité élevée,
- faible surtension,
- Corrosivité élevée [21].

4-3-2 Effet de l'oxygène

D'après la figure 4.18 et le tableau 4.4, on remarque une forte augmentation de la vitesse de corrosion dans un milieu aéré. Cela peut être expliqué par le rôle accélérateur de l'oxygène.

L'oxygène réagit avec l'hydrogène qui s'adsorbe sur les cathodes et augmente la vitesse de corrosion.

	Milieu aéré	Milieu Désaéré
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	19,25	9,67
V_{corr} (mm/an)	0,22	0,1
E_{corr} (mV)	-490	-520
$\Delta E/E$	11%	8%

Tableau 4.4 Vitesses de corrosion relatives à l'acier X52 brut dans une solution de NaCl à 0,3 g/l.

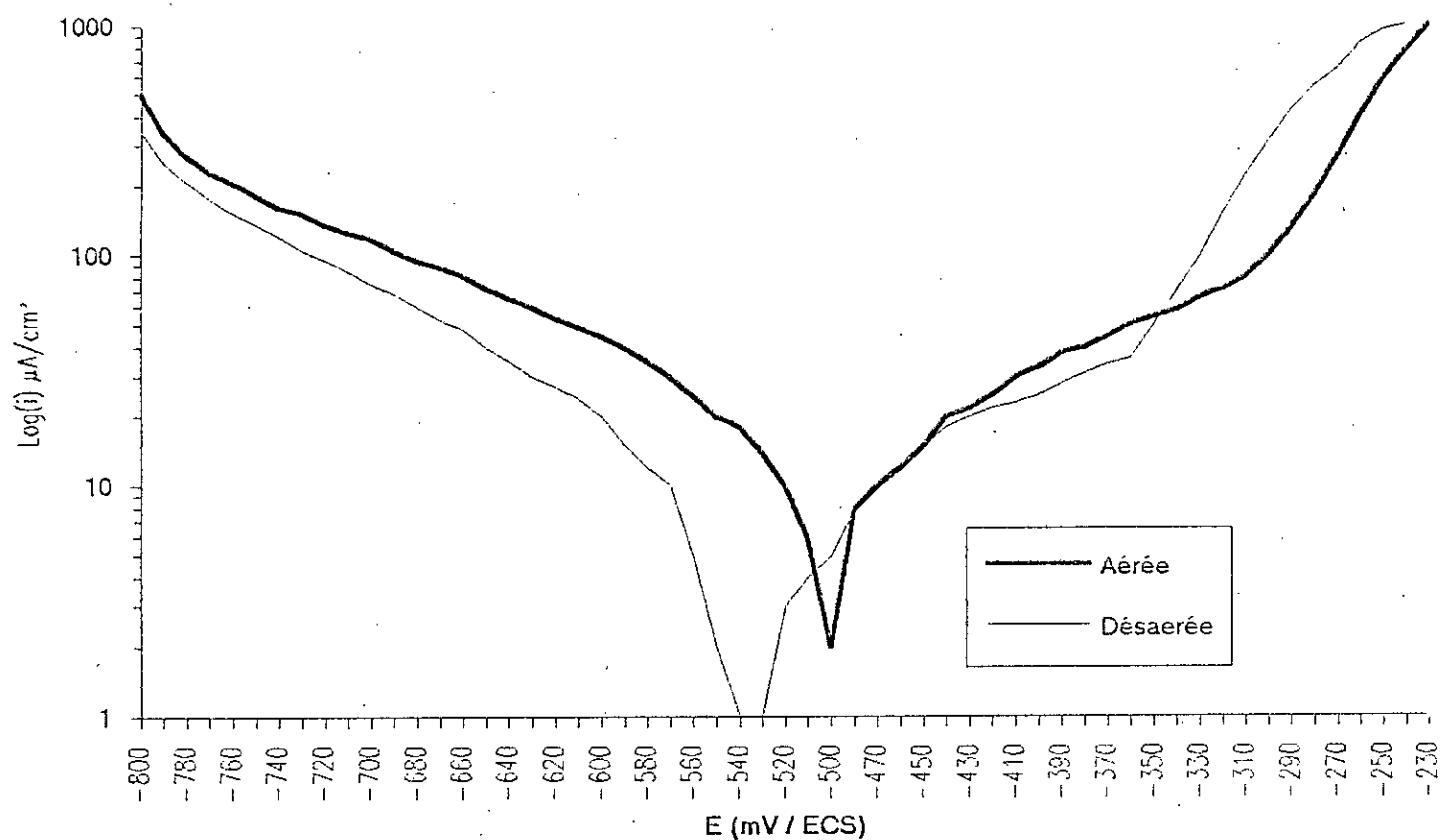


Fig 4.18 - Courbe de polarisation de l'acier X52 brut dans une solution de 300 mg/l de NaCl

4-3-3 Effet de la structure

D'après les résultats des tableaux 4.5, 4.6 et l'allure des courbes de la figure 4.19, on constate que la structure des deux aciers N80, X52 joue un très grand rôle dans les phénomènes de corrosion.

On remarque qu'une structure homogène (état recuit) nous donne une certaine diminution de la vitesse de corrosion soit une perte de 17% environ pour l'acier X52. Par contre nous constatons l'effet contraire en ce qui concerne l'acier N80. Cette influence antagoniste de la structure sur la vitesse de corrosion en relation avec la composition chimique (teneur en carbone), peut être interprétée comme suit :

- Pour l'acier N80, l'augmentation de la vitesse de corrosion, en passant de l'état brut à l'état recuit, peut avoir comme origine la distribution de l'élément carbone dans la matrice. En effet, dans le cas de l'état brut caractérisé par une structure bainitique fig (4.7) et en présence de certaines plages martensitiques, le carbone est concentré en totalité au niveau de certaines régions préférentielles.

Par conséquent la corrosion se propage difficilement d'un site à l'autre. Par contre pour l'état recuit fig (4.9) où on a une structure ferrito-perlitique avec des plages de perlite très proches l'une de l'autre, d'où une distribution du carbone quasi-uniforme. Ce qui fait que la propagation de la corrosion dans une plage soit plus rapide que dans l'autre.

- Pour l'acier X52 : l'état brut fig (4.2) est caractérisé par une structure ferrito-perlitique avec une taille de grain plus ou moins fine et une distribution des plages de perlite plus ou moins uniforme. L'état recuit fig (4.4) présente une structure ferrito-perlitique avec un grossissement de grain remarquable et une augmentation de la taille des plages perlitiques, par conséquent une distribution moins uniforme relativement à l'état brut.

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

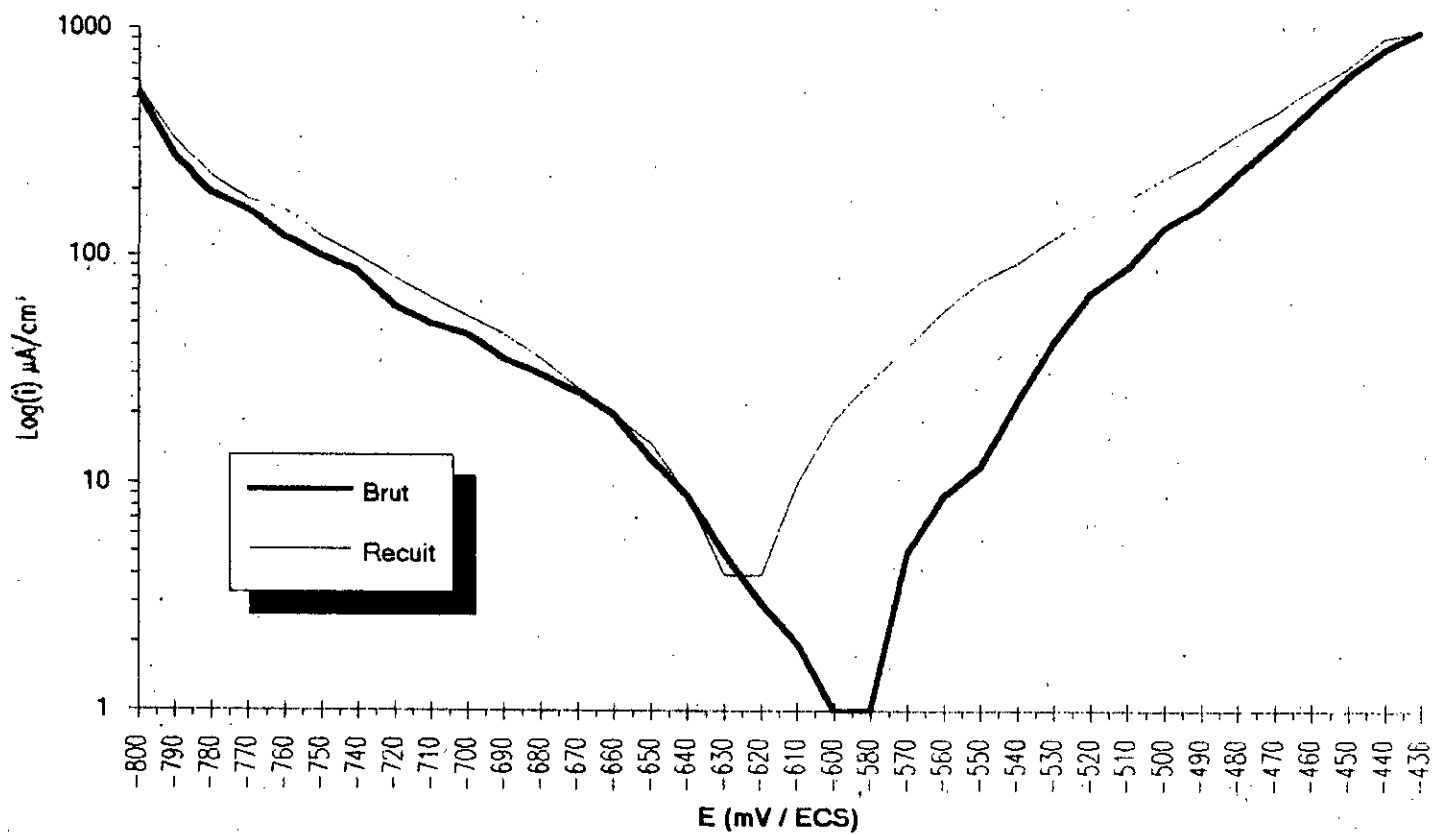


Fig 4.19 - Courbe de polarisation de l'acier N80 dans une solution de 30 g/l de NaCl désaérée

	N80 brut	N80 recuit
i_{corr} ($\mu\text{A cm}^2$)	17,45	21,16
V_{corr} (mm/an)	0,2	0,25
E_{corr} (mV)	-637	-606
$\Delta E/E$	10%	13%

Tableau 4.5 Vitesses de corrosion relatives à l'acier N80 dans une solution désaérée de 30 g/l de NaCl.

	X52 brut	X52 recuit
i_{corr} ($\mu\text{A cm}^2$)	28,35	23,42
V_{corr} (mm/an)	0,33	0,27
E_{corr} (mV)	-550	-570
$\Delta E/E$	12%	5%

Tableau 4.6 Vitesses de corrosion relatives à l'acier X52 dans une solution désaérée de 30 g/l de NaCl.

Conclusion

A la lumière de l'analyse des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

- ♣ L'acier N80 brut présente une meilleure résistance à la corrosion, relativement à l'acier X52 brut.
- ♣ Les structures des deux aciers ont une influence prépondérante sur la sensibilité à la corrosion dans un milieu désaéré.
- ♣ L'augmentation de la concentration en ions chlorurés ainsi que la présence de l'oxygène accroît la cinétique de dégradation des deux aciers.
- ♣ La passivation apparaît dans le cas d'une solution neutre et disparaît lorsque la solution agressive contient plus de 0,3 g/l de NaCl.
- ♣ L'étude de la corrosion à partir des courbes de polarisation doit être complétée par des analyses métallographiques afin de mieux comprendre la nature et le degrés de dégradation subi par le métal.

Les recommandations qui peuvent être portées sur le sujet sont les suivantes :

- ♣ L'étude de l'influence des distances entre les lamelles de la perlite sur la corrosion.
- ♣ L'étude de l'influence de la structure sur la corrosion par piqûre.

Annexe

Composition Chimique des eaux qui accompagnent le pétrole brut dans différents puits de pétrole.

Elements	Concentration en mg / l			
	P1	P2	P3	P4
Ca^{2+}	98	2645	34068	2255
Mg^{2+}	68	934	7101	1070
K^+	48	240	1500	570
Na^+	90	14000	42700	7000
Cl^-	190	27713	152181	21274
HCO_3^-	109	107	0	31,7
SO_4^{2-}	399	1694	0	277,7
	pH = 8,05	pH = 8,38	pH = 0,94	pH = 6,27

Références Bibliographiques

- [1] H.Uhlig
Corrosion et Protection, Dunod, Paris, 1970.
- [2] J.Benard
Metallurgie Générale, Masson and Cie, Paris, 1965.
- [3] H.E.Hömig
Metal + Eau, La breviare de la corrosion, ESSEN, 1965.
- [4] J.Barralis & G.Maeder
Precis de Métallurgie, 1990.
- [5] C.Chaussin & G.Hilly
Métallurgie Tome1, Dixième édition Dunod, 1984.
- [6] J.Marie, J.Paul & J.Masouane
Des Matériaux, 2 ème édition 1985 Ecole Polytechnique de Montreal
- [7] Metals HandBook ; Ninth Edition Vol. 13, 1986 page 32
- [8] L.Felloni, P.Cammarota, G.Palombarini & Cr.Poli
British Corrosion Journal, Vol. 13, N°4, Page 167, 1978.
- [9] G.P.Ray, R.A.Jarman & J.G.Thomas
Corrosion SCI, Vol. 25, N°3, Page 171-184, 1985.
- [10] Sedricks
Corrosion of Stainless Steels, 1979.
- [11] R.Burstein, B.Kabanov
Discussion FARADAY S.O.C, Vol. 1, page 250, 1979.
- [12] M.Pourbaix
Atlas d'Équilibre Electrochimique, 1963.
- [13] Techniques de l'Ingénieur. M152, M150.

[14] **N. Bouaouadja**

Matériaux Métalliques, O.P.U, 1992.

[15] **J. Besson**

Précis de Thermodynamique et cinétique électrochimique,
Edition Marketing, 1984.

[16] **S. Mark Wilhelm & Norman Hacker**, J. Electrochem. Soc.

Vol 166 8, P 128, 1981.

[17] Spécification API, Trente quatrième édition, 1984.

[18] **G.V. Akimov**

Théorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux, Dunod, 1957.

[19] **A. Shork & K. Vijn**

A possible interpretation of the influence of chloride ions on the anodic behaviour of some metals, Corrosion Science, Vol 11 p 167, 1971.

[20] **N.S. Rawai, G. Udayabha & R.K. Arora**

Studies on the effect of chlorid ions on the inhibition of compound in sulfuric acid medium, Transaction Of The SAEST, Vol 20 N° 2-3 p 63, 1985.

[21] Corrosion Sciences, Volume 14 N°15 p331 à 349, 1974.

[22] **J. Pokorny**

Album de métallographie, 1971.

[23] **N. Chermat**

Etude du comportement d'un assemblage soudé vis à vis de la corrosion et de son inhibition, Thèse de Magistère, Juin 1992.

[24] **N. Kadoum**

Comportement d'un acier au carbone en milieu piqûrant : Influence d'un inhibiteur minéral, Thèse de Magistère, Octobre 1989.

Magister