

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie Civil et Hydraulique
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم:
المرجع:

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du titre de

MAGISTER

En Hydraulique

Option : Hydraulique urbaine et Ouvrages

**DÉTÉRIORATION DES CANALISATIONS SOUS
L'EFFETS DES DIFFÉRENTS FACTEURS DE LA
CORROSION**

Présenté par :

KHELIFA Mohamed Lakhdar

*Ingénieur d'Etat en Hydraulique
de l'Université de Biskra*

Soutenu publiquement le/...../2014

Devant le jury composé de :

Président :	ACHOUR Bachir	Professeur	Université de Biskra
Rapporteur :	BEN SAADA Saïd	Professeur	Université de Biskra
Examineur :	BOUZIANE M ^{ed} Toufik	Professeur	Université de Biskra
Examineur :	DEBABECHE Mahmoud	Professeur	Université de Biskra

REMERCIEMENTS

Au début, il est de clair voyance et avant tous de remercier Dieu. C'est en réalité par sa miséricorde que j'ai pu parvenir au bout de mes espérance tant sur le plan académique que personnel en ne donnant puissance, confiance et courage.

Ce travail à été réalisé dans laboratoire de métallurgie à l'université de Biskra.

Mes remerciements particuliers s'adressent à Monsieur BENZAADA Saïd, Professeur et chef d'équipe de recherche au laboratoire LARHYSS (Université de Biskra), qui a assuré l'encadrement avec compétence et responsabilité.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur BOUZIANE Mohamed Toufik, Professeur et chef département de Génie Civil et Hydraulique (Université de Biskra) en acceptant de jury ce modeste travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur ACHOUR Bachir, Professeur et directeur du laboratoire de recherche LARHYSS (Université de Biskra) pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également remercier Monsieur DEBABECHE Mahmoud, Professeur (Université de Biskra) d'avoir accepté d'être examinateur de ce modeste travail.

Il est impossible d'oublie remercier Messieurs GERAH Salim et BENTRAH Hamza Docteur à Génie Mécanique, de m'avoir accueillie au sein de laboratoire de métallurgie (Université de Biskra) et leur accompagnement au cours de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur GENDOUZE Abderrahmane ancien responsable technique de protection cathodique à l'ENICAB, pour leurs aides précieuses.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

En fin, je remercie très fortement mes parents, ma famille et mes amis.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère pour leur soutien moral pendant toutes mes années d'étude.

A mon père pour leur soutien moral et matériel pour toutes mes années d'étude.

A mes frères et mes sœurs.

A toute ma famille.

A mes amis : AMARA Lyes pour leur soutien moral et documentaires, KASSOUSSI Nabil pour leur soutien documentaires de l'Université Cornell USA, BOUDINA Aziz pour leur soutien moral,

A SAOUDI Chafik, AMRAOUI Aziz, KHELIFA Hani et RAHMAOUI Mourad pour leurs aide de préparation des échantillons et RMAZNIA Badr Eddine pour leur soutien documentaire,

A FARRAH Salah et à HOUHOU Badr Eddine.

A toutes les amis : ISSAOUI Lakhdar, KHELIFA Sofiane, ACHOUR Abderaouf, CID Mohamed, CHAFEI Djamel, HEMIR Laid, CHARIF Salim, ZEKRI Kamal, RMAZNIA Adel, LAMKAK Saïd....., à tous les amis.

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Partie Bibliographique

Chapitre I : Corrosion des métaux

Introduction.....	03
I.1. Corrosion des aciers.....	03
I.1.1. Nature électrochimique de la corrosion.....	03
I.1.1.1. Thermodynamique de la corrosion.....	04
I.1.1.1.1. Notion de Potentiel.....	04
I.1.1.1.2. La loi de Nernst.....	06
I.1.1.1.3. Diagramme de Pourbaix.....	07
I.1.1.2. Cinétique de la corrosion.....	09
I.1.1.2.1. Vitesse des réactions de corrosion.....	09
I.1.1.2.1.1. Le transfert de masse.....	10
I.1.1.2.1.2. Le transfert de charge.....	13
I.1.2. Caractérisation de la couche passive de l'acier N80.....	13
I.1.2.1. La passivité des aciers.....	14
I.1.2.2. Caractérisation des produits de corrosion de l'acier N80.....	15
I.1.3. Influence du milieu corrosif.....	17
I.1.3.1. Influence d'ions chlorures (Cl ⁻).....	17
I.1.3.2. Influence du pH.....	18
I.1.3.3. Influence de la température du milieu.....	20
I.1.3.4. Influence de l'hydrodynamique du milieu.....	21
I.1.3.5. Influence des cations de Calcium.....	21
I.1.3.6. Influence de H ₂ S et le CO ₂	21
I.1.4. Influence du chrome sur la corrosion de l'acier N80.....	22
I.1.5. Influence du micro - organismes sur la corrosion.....	26
I.1.6. Les type de corrosion.....	27
I.1.6.1. Corrosion chimique (sèche).....	27
I.1.6.2. Corrosion électrochimique (humide).....	27
I.1.6.3. Corrosion biochimique.....	27
I.1.6.4. Corrosion accompagnée d'érosion et usure (mécanique).....	27
I.1.7. Les forme de corrosion des aciers.....	27
I.1.7.1. La corrosion uniforme ou généralisée.....	28
I.1.7.2. La corrosion localisée.....	28
I.1.7.2.1. Corrosion par piqûres.....	30
I.1.7.2.2. Corrosion intergranulaire.....	35
I.1.7.2.3. Corrosion érosion.....	35
I.1.7.2.4. Corrosion galvanique.....	36
I.1.7.2.5. Corrosion sélective.....	36
I.1.7.2.6. Corrosion par crevasses (caverneuse).....	36
I.1.7.2.7. Corrosion sous contrainte.....	36
I.1.7.2.8. Fragilisation par l'hydrogène.....	36

I.2. Evaluation de la corrosion des aciers.....	37
I.2.1. Perte de matière.....	37
I.2.2. Courbes de polarisation.....	38
I.2.3. Analyse critique des méthodes de mesure.....	40
I.3. Protection contre la corrosion.....	40
I.3.1. Mesures préventives.....	40
I.3.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	41
I.3.1.2. Prévention par une forme adaptée des pièces.....	41
I.3.2. Les moyens de protection contre la corrosion.....	41

Partie Expérimentale

Chapitre II : Matériaux et Méthodes expérimentales

II.1. Matériaux.....	43
II.1.1. Structure métallographique et dureté.....	46
II.2. Evaluation de la corrosion.....	47
II.2.1. Préparation des milieux.....	47
II.2.2. Mesures électrochimiques.....	48
II.2.3. Test d'immersion.....	51
II.2.3.1. Déroulement d'essai.....	53
II.3. Examen de surface.....	55
II.3.1. le Microscopie optique.....	55
II.3.2. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	56
II.3.3. La diffraction des rayons X.....	57

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Influence de pH sur la passivité de l'acier N80.....	58
III.1.1. Milieu acide chlorhydrique HCl (1 mol/l) (M1).....	58
III.1.2. Milieu neutre solution chlore de sodium NaCl (90 gr/l) (M4).....	61
III.1.3. Test d'immersion de l'acier N80 en présence de NaCl (M5) et HCl (M1)..	65
III.2. Influence des anions Cl ⁻	71
III.2.1. Influence de la concentration des ions Cl ⁻ sur le comportement électrochimique de l'acier N80 dans un milieu neutre (NaCl).....	71
III.2.2. Influence de la concentration des ions Cl ⁻ sur le comportement électrochimique de l'acier N80 dans un milieu acide (HCl) de différent pH.....	79
III.3. Influence de la température.....	88

Conclusion générale	91
----------------------------------	----

Références bibliographiques	93
--	----

LISTE DES SYMBOLES

<i>Symboles</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
E°	Potentiel électrochimiques standards	V
E_{rev}	potentiel réversible	V
R	Constante des gaz parfaits (8.314)	J/K°
F	Constante de Faraday (96487)	Coulombs
T	Température absolue	C°
n	Nombre d'électrons libérés par la réaction	/
Π_{cox}	Somme des espèces oxydées (réactif)	/
Π_{cred}	Somme des espèces réduites (produit)	/
Q	Charge électrique proportionnelle	C
ni	Nombre des moles d'une substance	/
$I=dQ/dt$	Intensité du courant électrique	A
dni/dt	Vitesse de réaction	mol/seconde
$C_{B,b}$	Concentration d'espèces ionique à l'intérieur de la solution	mol.l ⁻¹
$C_{B,s}$	Concentration d'espèces à la surface de l'électrode	mol.l ⁻¹
N_B	Flux perpendiculaire à la surface	mol/m ² s
D_B	Coefficient de diffusion	m ² /s
δ	L'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst	
i	Densité de courant	A/cm ²
i_0	Densité de courant à l'équilibre	A/cm ²
i_a, i_c	Densité de courant partiel anodique et cathodique	A/cm ²
i_{corr}	Courant de corrosion	A/cm ²
β_a, β_c	Coefficients de Tafel anodique et cathodique	mV
η	Surtension de polarisation	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V
E_p	Potentiel de passivation	V
E_b, E_{pit}	Potentiel de transpassivation (potentiel de piqûre)	V
\acute{n}	Nombre d'oxydation	/
ρ	La masse volumique	g/cm ³
M	La masse molaire	g/mol
dV/dt	L'évolution du volume de métal dissous en fonction du temps	cm ³ /s
R_p	La résistance de polarisation	Ω/cm^2
ΔE	La résistance à la corrosion par piqûre	V

LISTE DES FIGURES

Figure. I.1: <i>Diagramme de Pourbaix potentiel – pH du fer</i>	08
Figure. I.2: <i>Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique</i>	10
Figure. I.3: <i>Courbes de polarisation cathodique du fer dans des solutions désaérées 4% NaCl de différents pH</i>	12
Figure. I.4: <i>Courbe de polarisation anodique de la dissolution du fer dans un électrolyte binaire 3M FeCl₂ mesurées sur une électrode à disque tournant pour différentes vitesses de rotation</i>	12
Figure. I.5: <i>Variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant en fonction du potentiel</i>	14
Figure. I.6: <i>Profil transversal de microstructure du produit de corrosion de l'acier N80. (1) la surface de la couche ; (2) la sous surface de la couche</i>	16
Figure. I.7: <i>Spectre des rayons X de la surface de couche de produit de corrosion de l'acier N80</i>	16
Figure. I. 8: <i>L'attaque de l'acier par les ions chlore</i>	18
Figure. I.9: <i>Corrosion de cuivre a rotation de disque à l'air saturé 0,1 n H₂SO₄, à température variable (d'après Zembura)</i>	20
Figure. I.10: <i>Courbe de polarisation typique du fer en milieu acide désaéré</i>	22
Figure. I.11: <i>Influence des éléments d'alliage des aciers sur la position du potentiel de piqûre</i>	23
Figure. I.12: <i>Micrographie (MEB) de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 (a) et l'acier N80 4%Cr (b)</i>	24
Figure. I.13: <i>Diffraction de rayon X de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 (a) et l'acier N80 4%Cr (b)</i>	25
Figure. I.14: <i>Morphologie de corrosion de l'acier N80 (a) et l'acier N80 4%Cr (b) dans un milieu chloruré saturé par CO₂</i>	25
Figure. I.15: <i>(a) et (b) Exemple de la corrosion localisée par une goutte de solution NaCl sur la surface d'acier</i>	29
Figure. I.16 : <i>Les différentes formes de la corrosion localisée</i>	29
Figure. I.17: <i>Principales formes de corrosion localisée : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphérique (c)</i>	30
Figure. I.18: <i>Amorçage des piqûres par pénétration d'ions agressifs (a), rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c)</i>	31
Figure. I.19: <i>Processus de propagation d'une piqûre</i>	32
Figure. I.20: <i>Morphologie des piqûres après la corrosion par piqûres de l'acier dans un milieu chloruré contenant le CO₂</i>	33
Figure. I.21: <i>Morphologie du profil longitudinal de l'acier N80 après immersion 70 heures (a) et 87.5 heures (b) dans NaCl 3% saturé par CO₂</i>	34
Figure. I.22: <i>Corrosion intergranulaire</i>	35

Figure. I.23: <i>Attaque progressive par corrosion érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque</i>	35
Figure. I.24: <i>Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière</i>	39
Figure. I.25: <i>Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce</i>	39
Figure. I.26: <i>Les moyens de protection contre la corrosion</i>	42
Figure. II.1: <i>Cylindres découpés aux pipelines</i>	43
Figure. II.2: <i>L'échantillon préparé pour le microscope optique</i>	44
Figure. II.3: <i>Structure métallographie de l'acier N80</i>	45
Figure. II.4: <i>structure métallographie de l'acier N80 par MEB</i>	45
Figure. II.5: <i>Montage de la cellule du test de polarisation</i>	47
Figure. II.6: <i>L'échantillon préparé pour le test de polarisation</i>	48
Figure. II.7: <i>Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue</i>	51
Figure. II.8: <i>L'échantillon préparé pour le test d'immersion</i>	51
Figure. II.9: <i>Les échantillons préparées pour mesure le nouveau poids après le test d'immersion</i>	53
Figure. II.10: <i>Balance très sensible marque sartorius LE225D</i>	54
Figure. II.11: <i>Le microscope optique</i>	55
Figure. II.12: <i>MEB marque JEOL (JSM-6390LV)</i>	56
Figure. II.13: <i>Diffractomètre de rayons X (BRUKER D8 ADVANCE)</i>	57
Figure. III.1: <i>Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M1) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c)</i>	60
Figure. III.2: <i>Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M4) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c)</i>	63
Figure. III.3: <i>Courbe de polarisation à l'échelle logarithmique de l'acier N80 dans l'acide chlorhydrique M1 et solution chlore de sodium M4 de différentes valeurs de pH</i>	65
Figure. III.4: <i>Courbe de Variation de la vitesse de corrosion de l'acier N80 en fonction de temps d'immersion</i>	67
Figure. III.5: <i>L'état de surface de l'acier N80 au MEB avant l'immersion (a), après l'immersion de 5 jours dans NaCl 30mg/l (b) et après l'immersion de 5 jours dans HCl 1 mol/l (c)</i>	69
Figure. III.6: <i>Diffraction des rayons X de l'acier N80 avant l'immersion (a) et des produits de corrosion de l'acier N80 après l'immersion en milieu M4 (b)</i>	70
Figure. III.7: <i>Aspect macroscopique des produits de corrosion de l'acier N80 après l'immersion en milieu NaCl 30 mg/l</i>	70

Figure. III.8: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M5) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).....	73
Figure. III.9: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M6) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).....	74
Figure. III.10: Courbe de polarisation de l'acier N80 sans l'échelle logarithmique, 1 dans (M6), 2 dans (M5) et 3 dans (M4).....	75
Figure. III.11: Courbe de polarisation de l'acier N80 à l'échelle logarithmique, 1 dans (M6), 2 dans (M5) et 3 dans (M4).....	75
Figure. III.12: évolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en NaCl.....	77
Figure. III.13: évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en NaCl.....	78
Figure. III.14: évolution du potentiel de piqûres en fonction de la concentration en NaCl.....	78
Figure. III.15: évolution de la résistance à la corrosion par piqûres en fonction de la concentration en NaCl.....	79
Figure. III.16: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M2) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).....	81
Figure. III.17: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M3) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).....	83
Figure. III.18: Courbe de polarisation de l'acier N80 sans l'échelle logarithmique, 1 dans (M1), 2 dans (M2) et 3 dans (M3).....	83
Figure. III.19: Courbe de polarisation de l'acier N80 à l'échelle logarithmique, 1 dans (M1), 2 dans (M2) et 3 dans (M3).....	84
Figure. III.20: évolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en HCl.....	86
Figure. III.21: évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en HCl.....	86
Figure. III.22: évolution du potentiel de piqûres en fonction de la concentration en HCl.....	87
Figure. III.23: évolution de la résistance à la corrosion par piqûres en fonction de la concentration en HCl.....	87
Figure. III.24: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M7) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).....	89

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: <i>Potentiel de quelques électrodes de référence</i>	05
Tableau I.2: <i>Potentiel électrochimiques standards</i>	06
Tableau I.3: <i>Densité de courant et potentiel de corrosion du zinc et du fer dans différents milieux</i>	19
Tableau I.4 : <i>Correspondance de quelques unités de vitesse de corrosion</i>	28
Tableau II.1: <i>Les caractéristiques des cylindres découpés</i>	44
Tableau II.2: <i>La composition chimique de l'acier N80 (en % massique)</i>	44
Tableau II.3: <i>Milieux de polarisation</i>	46
Tableau II.4: <i>les électrodes de travail</i>	49
Tableau II.5: <i>Poids et surface des échantillons</i>	50
Tableau II.6: <i>Temps d'immersion des échantillons</i>	52
Tableau III.1: <i>Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans HCl 1 mol/l</i>	60
Tableau III.2: <i>Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans NaCl 90gr/l</i>	63
Tableau III.3: <i>Résultats du test d'immersion pour la corrosion de l'acier N80 dans les milieux HCl (M1) et NaCl (M4)</i>	66
Tableau III.4: <i>Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans les milieux M4, M5 et M6</i>	76
Tableau III.5: <i>Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans les milieux M4, M5 et M6</i>	84
Tableau III.6: <i>Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans les milieux M4 et M7</i>	90

Introduction générale

L'acier est très largement utilisé dans l'industrie des canalisations qui est destiné aux grands ouvrages de transport des fluides en générale (gazoduc, aqueduc,...). Pour ces applications importantes, il est nécessaire de connaître et de prévoir les évolutions électrochimiques dans le temps de ce matériau afin de prévenir tout risque délétère lié à la dégradation de ces ouvrages.

Le phénomène de corrosion des canalisations et autres constructions métalliques souterraines ou immergées provoque chaque année la perte de valeurs économiques considérables. Malgré l'amélioration de la protection passive contre la corrosion au cours des dernières années, la corrosion des conduites métalliques est souvent à l'origine de la formation des trous et entraîne ainsi souvent des pertes d'eau, on pourrait citer en exemple le fait qu'aux États-Unis, en 1978, les pertes d'eau liées à la corrosion étaient estimées à 380 millions de dollars, ces pertes aurait pu être évitées avec 30 millions de dollars [1].

Sur le plan économique, toute augmentation de la durabilité des matériaux métalliques entraîne un gain financier important, ce qui explique la quantité importante de travaux de recherche consacrés pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les alliages métalliques, les céramiques, les polymères et les composites ...etc.

Les métaux et les alliages se distinguent par un ensemble de propriétés avantageuses, mais ils possèdent des inconvénients dus à leur instabilité au contact de certains milieux, conduisant à la diminution de leur résistance à la corrosion et dont les coûts imputables à ses conséquences sont énormes, surtout dans les pays industrialisés.

La durabilité des canalisations d'eau dépend principalement de la tenue à la corrosion du matériau. Le responsable principale de la corrosion par piqûres de ces canalisations est les ions chlorures, ce dernier trouvé comme des substances minérales solubles surtout dans les terrains aquifères qui sont considérés des milieux ont une corrosivité importante naturellement. Aussi les caractéristiques thermodynamiques du sol sont un facteur principal de la corrosivité d'un terrain tel que le pH et la température.

C'est ainsi dans ce contexte que nous entreprîmes le présent travail où la présente thèse traite le cas de l'acier N80. La première partie portée en un chapitre présente l'état des connaissances sur son comportement en environnement salin, en prenant en compte tant l'aspect électrochimique de la corrosion que l'influence des facteurs métallurgiques et microstructuraux sur sa dégradation. Les moyens d'évaluation de la corrosion et de protection des matériaux font également l'objet de cette synthèse bibliographique. Les perspectives d'étude seront définies à partir d'une analyse critique des résultats présentés.

La seconde partie, expérimentale, comporte quant à elle deux chapitres :

Dans le chapitre II, sont décrites toutes les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses utilisées dans le présent travail. Une description du matériau, de l'électrolyte et des montages effectués est également donnée.

Le chapitre III regroupe les résultats obtenus à partir des tests de polarisation, d'immersion et l'examen de la surface, aussi l'analyse du phénomène de corrosion et certains de leurs facteurs comme les ions chlorure, pH et la température.

Finalement, le manuscrit se termine par une conclusion générale.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Corrosion des métaux

INTRODUCTION :

La corrosion résulte d'interactions physico-chimiques entre le métal et l'environnement provoquant des modifications de ses propriétés accompagnées d'une dégradation du métal. EVANS [2] est le premier à avoir défini la corrosion comme un processus électrochimique, en présence de phase liquide.

En général, l'origine de la corrosion est la formation d'une pile électrochimique, qui se forme lorsqu'il y a une différence de potentiel entre deux parties à la surface du métal. Ainsi, la surface de l'acier dans l'environnement est constituée d'une multitude de micro-piles constituées de zones anodiques et de zones cathodiques. Il est nécessaire de connaître le mécanisme de corrosion des aciers, de connaître les techniques d'évaluation leur état, et de décrire les différentes techniques de protection contre la corrosion.

Ce premier chapitre, consacré à la revue bibliographique, a été organisé en trois volets :

- 1. Corrosion des aciers.
- 2. Evaluation de la corrosion des aciers (maintenance).
- 3. Techniques plus utilisées de protection contre la corrosion.

I.1. CORROSION DES ACIERS :

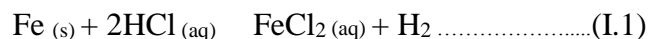
I.1.1.NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION :

D'une manière générale, La nature de la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement conduisant à une modification des propriétés du métal, une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement.

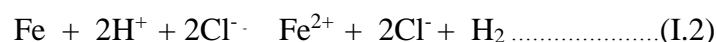
Précisément, la corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



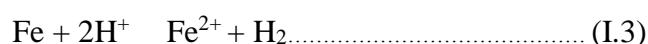
Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction (I.1)



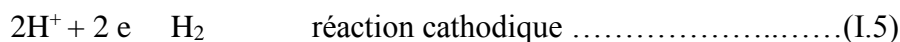
Dans cette équation les indices (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse et gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



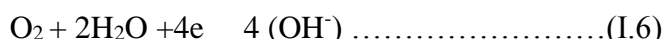
L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, H^{+} . Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté, Fe^{2+} et l'hydrogène gazeux H_{2} . Comme les ions chlorures ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (I.2) :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou *réaction partielle anodique*, et la réaction partielle de réduction ou *réaction partielle cathodique*. Ainsi pour la réaction (I.3) :



La réaction (I.5) est la réaction de réduction dans un milieu acide. Dans un milieu neutre ou alcalin, la réaction de réduction ou la réaction cathodique est :



En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont :

- Les protons solvatés.
- L'oxygène dissous.

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

- Des cations métalliques oxydants : par exemple Fe^{3+} , et la réaction de réduction est :



- Des anions oxydants : par exemple OCl^- .
- Des gaz oxydants : par exemple O_3 et Cl_2 .

Comme toute réaction chimique, une réaction de corrosion doit être envisagée sous deux aspects :

- Thermodynamique
- Cinétique

I.1.1.1. Thermodynamique de la corrosion :

I.1.1.1.1. Notion de Potentiel :

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution liquide conductrice, c'est-à-dire susceptible de se dissocier spontanément en ions, il se trouve porté à un potentiel correspondant à l'équilibre de dissolution, par exemple Fe :



Ce potentiel de dissolution dépend :

- de la nature du métal, de son état métallurgique et de son état de surface ;
- de la nature de la solution, et en particulier de la concentration du soluté ;
- de la température.

Le potentiel de corrosion qui prend un métal dans un milieu, se mesure par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder (un potentiel de corrosion élevé correspond à un métal noble et inversement).

La mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion, elle permet uniquement de classer les métaux en série galvanique. Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion [3].

- **Potentiel d'équilibre :**

Le potentiel d'équilibre ou le potentiel réversible est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels). Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst.

Pour mesurer le potentiel d'équilibre d'un métal quelconque qui s'ionise jusqu'à l'équilibre, par rapport à la solution de son sel, il est nécessaire de réunir cette demi pile à une autre demi pile de référence (Tableau I.1), telle que l'électrode d'hydrogène ou l'électrode au calomel saturé.

Une pile complète est alors formée, dont la force électromotrice se mesure au moyen d'un potentiomètre ou d'un voltmètre à haute résistance. Les potentiels standards sont des constantes parfaitement définies pour chaque métal (Tableau I.2).

Tableau I.1: *Potentiel de quelques électrodes de référence [3].*

Electrode	Désignation	Électrolyte	$E_{\text{éq}}$ à 25C° (V/ENH)
Au calomel	ECS	KCl, saturé	+0,241
A sulfate mercurieux	ESS	K ₂ SO ₄ , saturé	+0,658
A oxyde mercurique	Hg/HgO	NaOH, 1M	+0,098
A chlorure d'argent	Ag/AgCl	KCl, saturé	+0,195
A sulfate de cuivre	CuSO ₄	CuSO ₄ , saturé	+0,316

Tableau I.2: *Potentiel électrochimiques standards [4].*

Electrodes	E° en V	Electrodes	E° en V
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,125
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,84	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Mo} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,114
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,356	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,340
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,67	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cr} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,326
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,63	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4 \text{OH}^-$	0,401
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,18	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0,520
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,90	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,796
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,74	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,76	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	0,915
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,44	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,188
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	-0,403	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,257	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,52
$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	-0,20	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1,83
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,136		

I.1.1.1.2. La loi de Nernst :

L'équation de Nernst (I.8) s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités et de la température [5].

$$E_{rev} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox}}{\prod a_{red}} \quad (\text{I.8})$$

L'activité des ions n'est pas mesurable, en pratique, on évite ce problème par une simplification : on remplace l'activité par la concentration. En prenant le logarithme en base dix, l'équation de Nernst devient :

$$E_{rev} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{\prod c_{ox}}{\prod c_{red}} \quad (I.9)$$

Où

$\prod c_{ox}$ la somme des espèces oxydées (réactif) et $\prod c_{red}$ la somme des espèces réduites (produit) dans le cas où la réaction électrochimique est écrite dans le sens de réduction.

E° est le potentiel standard d'électrode à l'anode,

R la constante des gaz parfaits, ($R = 8.314 \text{ J/K}^{\circ}$),

F la constante de Faraday ($F = 96487 \text{ coulombs}$),

T la température absolue,

n le nombre d'électrons libérés par la réaction.

I.1.1.1.3. Diagramme de Pourbaix :

L'équation (I.9) c'est l'équation de Nernst la plus pratique. Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes *potentiel - pH*, aussi appelés *diagrammes de pourbaix*, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst, en fonction des pH [2].

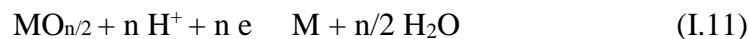
Le diagramme de pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non, connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu [3].

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles :

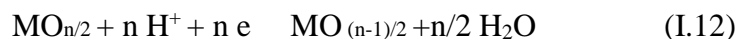
- Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions.



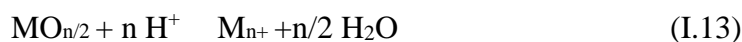
- Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde.



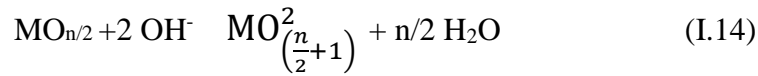
- Equilibre électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents.



- Equilibre électrochimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous.



- Equilibre électrochimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous.



La figure (I.1) présente le diagramme potentiel - pH du fer pour le system Fe-H₂O-O₂. Le potentiel est porté sur l'axe des ordonnées et le pH sur l'axe des abscisses. Dans ce type de représentation, la partie gauche correspond à un milieu acide, et la partie droite à un milieu alcalin. La partie haute indique un milieu oxydant et la partie basse un milieu réducteur

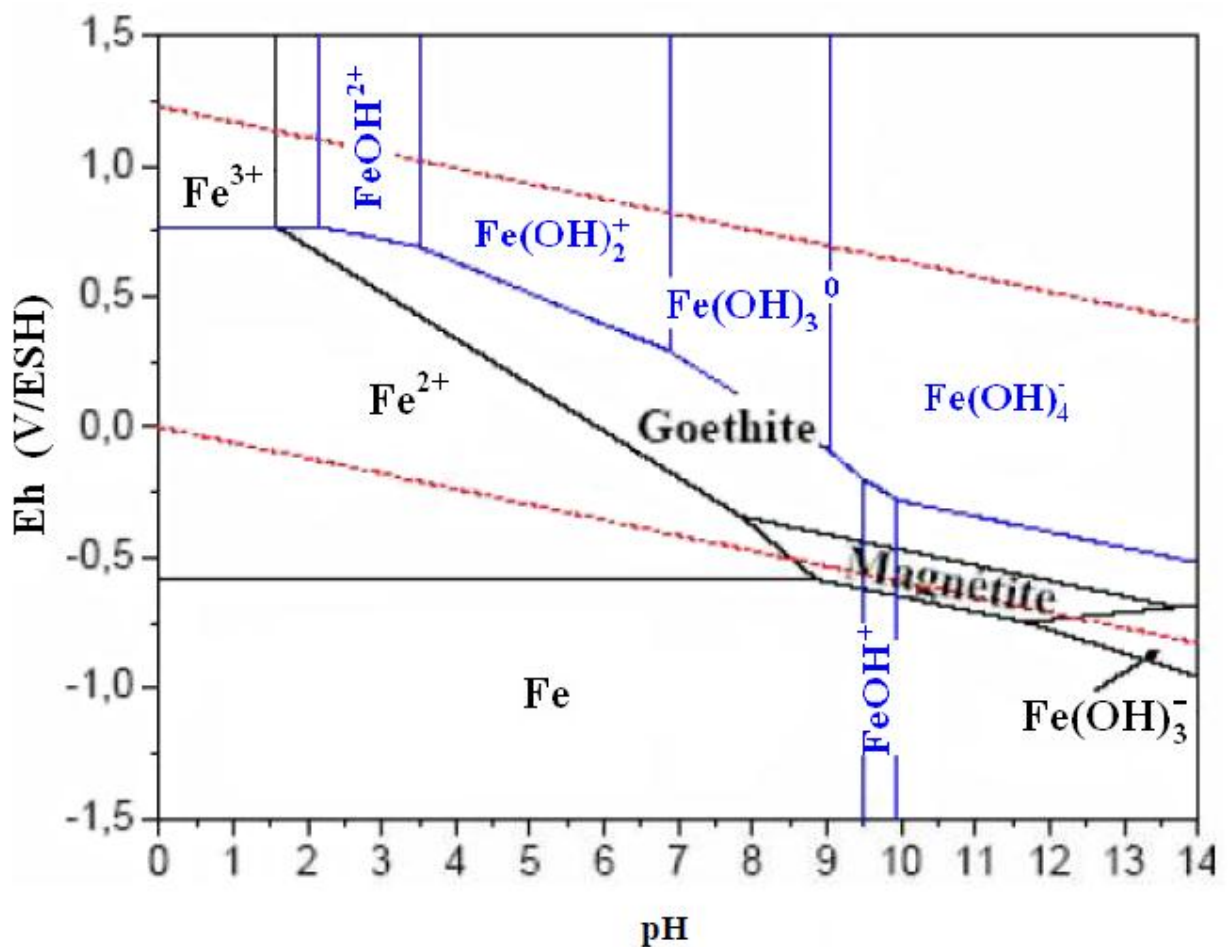


Fig. I.1: Diagramme de Pourbaix potentiel – pH du fer [2].

- Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est représenté par droites en pointillés rouges.
- Les domaines de stabilité des corps solides sont représentés par des lignes continues noires.
- Les domaines de prédominance des espèces dissoutes sont représentés par des lignes en pointillés bleu.

Le diagramme de pourbaix montre la façon de protéger le métal :

- On peut diminuer le potentiel (protection cathodique)
- On peut augmenter le potentiel (passivation : protection anodique)
- On peut augmenter le pH (domaine de passivation : protection basique) [3].

La thermodynamique permet de prévoir dans quelles conditions (de pH par exemple) tel métal peut être attaqué par tel réactif et dans les conditions où une telle attaque n'est pas permise par la thermodynamique, on est assuré qu'elle ne se produira pas. Par contre, même si la réaction est thermodynamiquement possible, rien ne prouve qu'elle se produira effectivement avec une vitesse mesurable. C'est l'étude cinétique seule qui permettra d'en décider [6].

I.1.1.2.Cinétique de la corrosion :

I.1.1.2.1.Vitesse des réactions de corrosion :

Selon la loi de Faraday, lorsque ni moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle Q, passe à travers l'interface électrode – électrolyte :

$$Q = n F n_i \dots\dots\dots (I.15)$$

Ici, F désigne une constante universelle, appelé la *constante de Faraday* : $F = 96485$ C/mol. Le nombre de charges n pour la réaction (I.4) de dissolution du fer est $n = 2$. En dérivant l'équation (I.15) par rapport au temps, on obtient *la loi de Faraday* sous sa forme la plus utilisée :

$$I = nF \frac{dn_i}{dt} \dots\dots\dots (I.16)$$

Où $dQ/dt = I$ représente l'intensité du courant électrique, en ampères, dn_i/dt représente une vitesse de réaction, en moles par secondes. La loi de Faraday exprime donc que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité du courant électrique à travers l'interface électrode – électrolyte.

On peut mesurer la vitesse de corrosion en :

- Masse par unités de surface et de temps.
- Nombre de moles par unités de surface et de temps.
- Epaisseur corrodée par unité de temps.
- Densité de courant.

Les différents types d'étape qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés dans le schéma de la figure I.2.

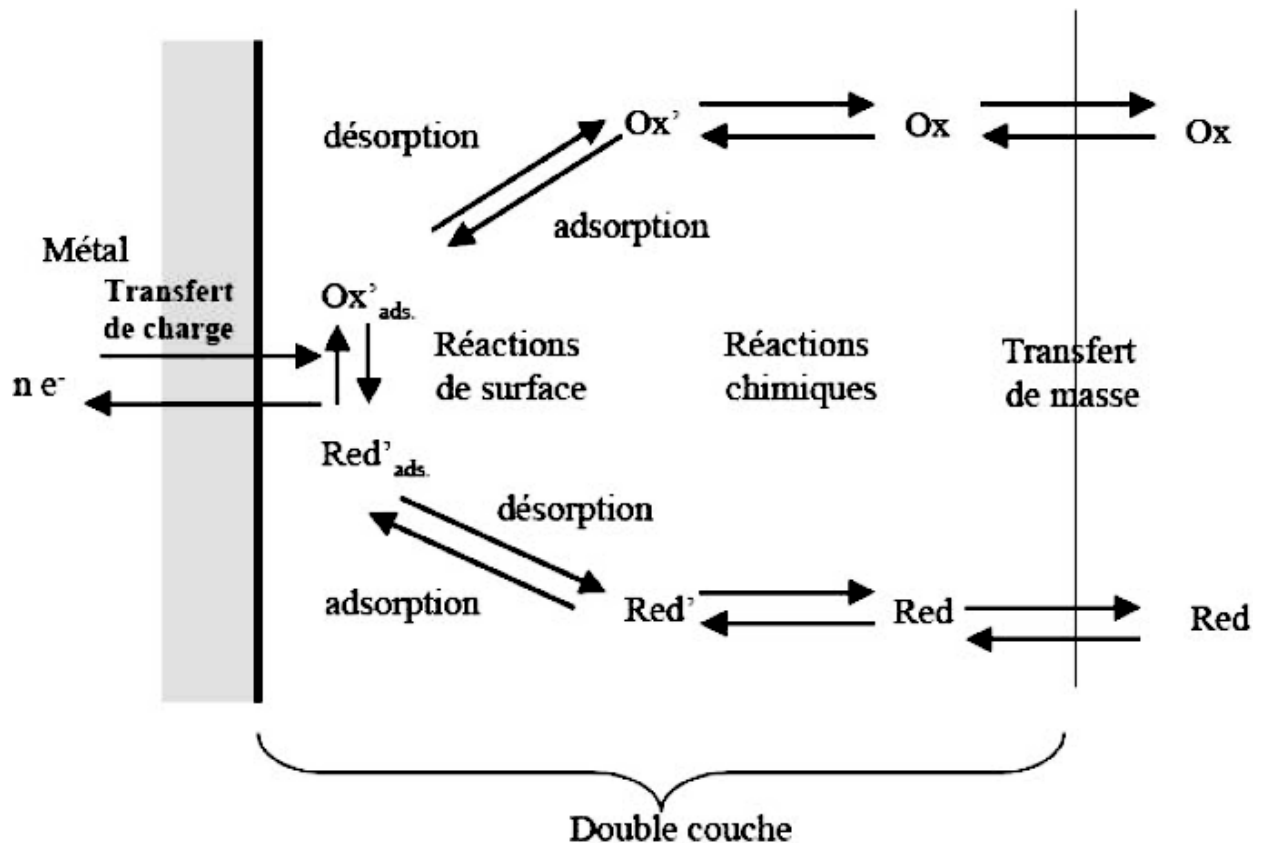


Fig. I.2: Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique [5].

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal. C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre.

Les processus d'une réaction d'oxydoréduction sont [5] :

- le transfert de charge.
- le transfert de masse.
- des réactions chimiques.
- des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

On s'intéresse beaucoup plus au transfert de masse et transfert de charge.

I.1.1.2.1.1. Le transfert de masse :

C'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection. Fréquemment, il existe une différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le sein de l'électrolyte. Cela provoque une surtension qui dépend, entre autres, de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte.

La convection désigne le mouvement macroscopique d'un fluide sous l'effet d'une force mécanique ou de la gravitation.

Le fluide adjacent à une surface solide ne subit aucun mouvement de convection. Par conséquent, à la surface d'électrode, seule la diffusion contribue au flux, ce qui permet d'écrire pour une espèce ionique B, la formule (I.21) qui décrit le flux des espèces à la surface électrode /électrolyte [7].

$$N_B = -D_B \frac{C_{B,b} - C_{B,s}}{\delta} \dots\dots\dots(I.21)$$

Où N_B désigne le flux perpendiculaire à la surface, $C_{B,b}$ représente la concentration de B à l'intérieur de la solution, $C_{B,s}$ désigne la concentration de B à la surface de l'électrode et δ exprime l'épaisseur de la couche de diffusion.

La densité de courant limite correspond à la densité de courant maximum d'une réaction. D'après (I.21), la réaction atteint une vitesse limite lorsque la concentration d'un *réactif* B devient nulle à l'interface (I.22) ou quand la concentration d'un *produit* B atteint la saturation, $C_{B,sat}$ à l'interface (I.23).

$$i_l = \pm n F D_B \frac{C_{B,b}}{\delta} \dots\dots\dots(I.22)$$

$$i_l = \pm n F D_B \frac{C_{B,sat} - C_{B,b}}{\delta} \dots\dots\dots(I.23)$$

En corrosion, l'équation (I.22) décrit normalement la vitesse maximum d'une réaction limitée par le transport d'un oxydant, tel l'oxygène dissous ou le proton solvaté (Fig. I.3), alors que l'expression (I.23) s'applique aux réactions partielles anodiques limitées par le transport des produits de corrosion (Fig. I.4). La preuve qu'il y a une limitation de vitesse de réaction anodique ou cathodique c'est l'apparition d'un plateau de courant

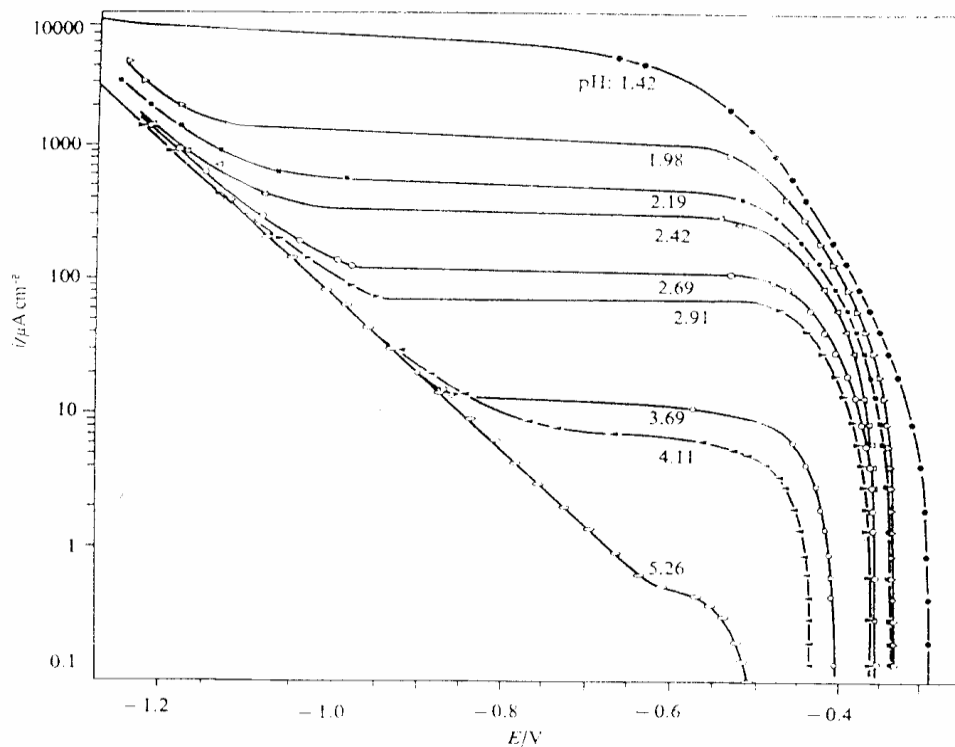


Fig. I.3: Courbes de polarisation cathodique du fer dans des solutions désaérées 4% NaCl de différents pH [7].

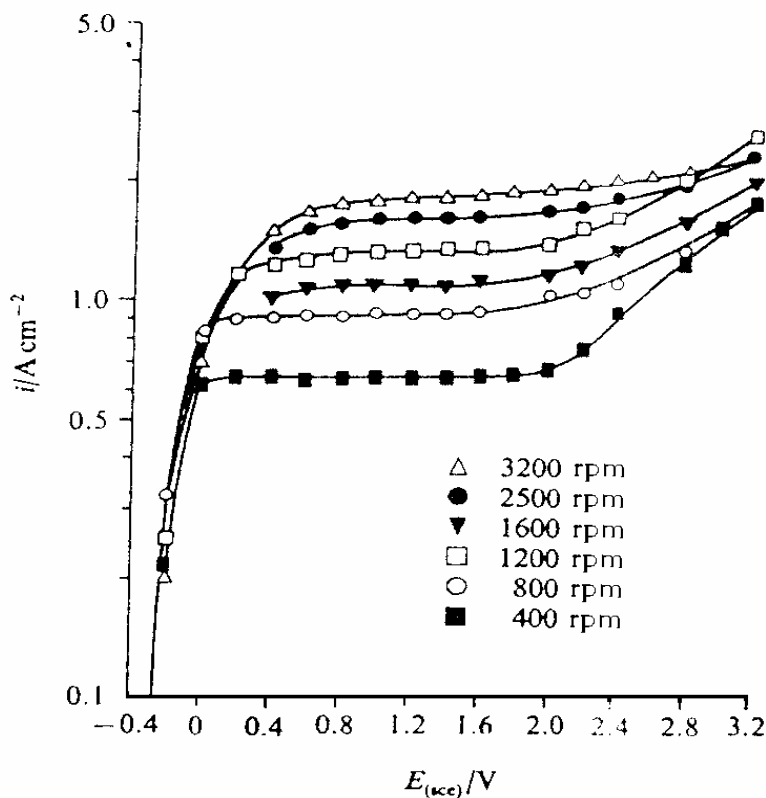


Fig. I.4 : Courbe de polarisation anodique de la dissolution du fer dans un électrolyte binaire 3M FeCl₂ mesurées sur une électrode à disque tournant pour différentes vitesses de rotation [7].

I.1.1.2.1.2. Le transfert de charge :

Il se produit à la surface du métal dans la double couche où les réactions d'électrode sont limitées par la vitesse du transfert de charges. Dans cette situation, l'équation de Butler – Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant. L'équation (I.17) est la forme la plus courante de l'équation de Butler – Volmer, dans le cas d'une électrode simple.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{B_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{B_c}\right) \dots\dots\dots (I.17)$$

Cette équation s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges. La valeur des coefficients de Tafel B_a et B_c dépend du mécanisme des réactions d'électrode. Il n'est cependant pas nécessaire de connaître ce mécanisme pour pouvoir utiliser l'équation de Butler – Volmer. En effet, l'équation (I.17) décrit la cinétique du transfert de charges de façon globale, indépendamment du mécanisme, faisant appel à trois quantités facilement mesurables : i_0 , B_a et B_c . Les formules (I.18) et (I.19) définissent alors les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \dots\dots\dots (I.18)$$

$$\beta_c = \frac{dE}{d \ln i_c} \dots\dots\dots (I.19)$$

L'équation de Butler – Volmer applicable à une électrode mixte est ici développée à partir d'un cas concret : pour la corrosion de fer dans l'acide chlorhydrique, en absence de gradients de concentration des ions dissous entre la surface (métal / électrolyte) et le sein de l'électrolyte, l'équation de Butler – Volmer (I.17) devient [7]:

$$i = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_{a,\text{Fe}}}\right) - i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_{c,\text{H}}}\right) \dots\dots\dots (I.20)$$

Où i_{corr} c'est le courant de corrosion et η la surtension de polarisation ($E - E_{\text{corr}}$) et E_{corr} c'est le potentiel de corrosion.

I.1.2. CARACTERISATION DE LA COUCHE PASSIVE DE L'ACIER N80:

I.1.2.1. La passivité des aciers :

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde appelée couche passive ou film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs, qui conservent un contact direct avec la solution. La plupart des métaux et alliages résistant bien à la corrosion sont à l'état passif.

La dissolution d'un métal actif (dissolution active), implique un transfert de charges à l'interface métal – électrolyte. Des ions solubles, hydratés ou complexés, se forment et passent dans la solution. Par exemple la dissolution de fer dans l'acide chlorhydrique.

La cinétique de la réaction obéit généralement à l'équation de Butler – Volmer. La densité de courant partiel anodique augmente donc de façon monotone avec le potentiel [5].

Lorsqu'un métal passif se dissout (dissolution passive), les cations formés à l'interface métal – film migrent à travers le film passif jusqu'à l'interface film – électrolyte. Là, ils se dissolvent dans la solution, sous forme hydratée.

Grâce à la présence du film passif, la dissolution passive qui correspond à un certain potentiel est plus lente que la dissolution active. Elle dépend, entre autres, des propriétés du film, notamment de sa solubilité dans l'électrolyte. Lors de la passivation, autrement dit durant la transition de l'état actif à l'état passif, la vitesse de dissolution diminue.

La figure I.5 indique la variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant en fonction du potentiel. Elle permet de définir différentes quantités nécessaires pour décrire le comportement à la corrosion des métaux passivants.

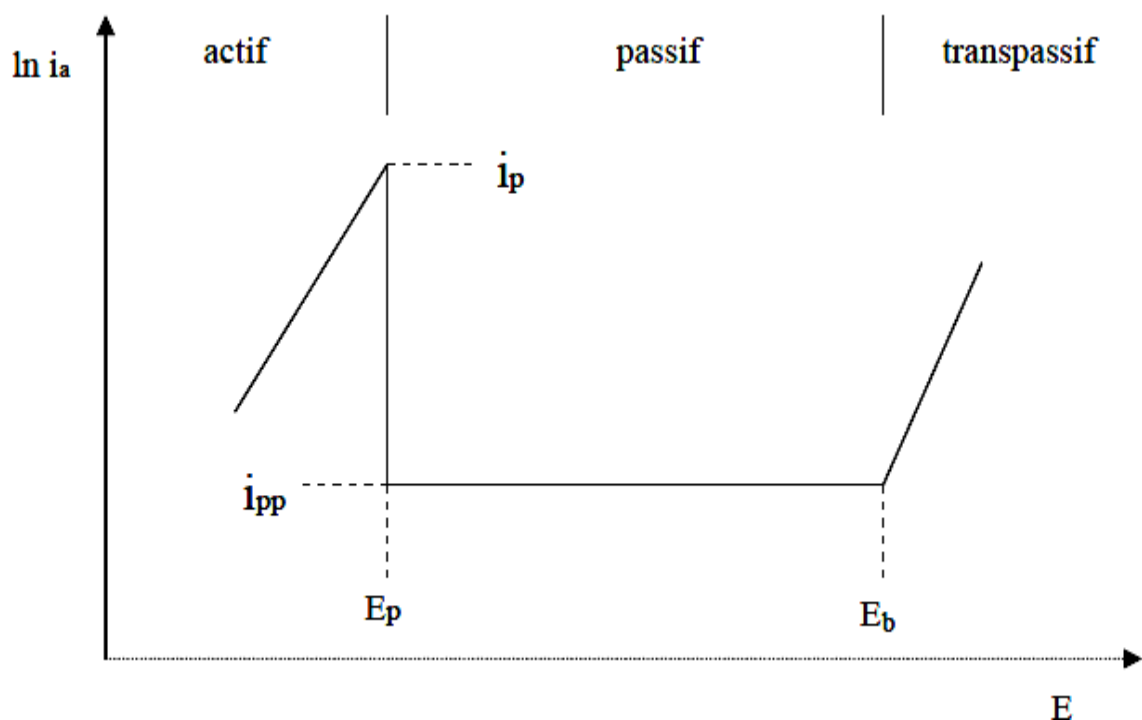


Fig. I.5: Variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant en fonction du potentiel [7].

Au potentiel de passivation E_p , la courbe de polarisation atteint un maximum (pic actif), où se situe la densité de courant de passivation i_p . A ce potentiel, le métal passe de l'état actif à l'état passif. Dans le domaine passif, la densité de courant passif i_{pp} , parfois appelée densité de courant de passivité, caractérise la vitesse de dissolution du métal passivé. Le potentiel de transpassivation E_b indique la fin du palier du courant qui correspond au domaine passif.

Au – delà, la densité de courant partiel anodique augmente en raison de la dissolution transpassive. Souvent, cette dernière n'est pas uniforme et des piqûres se forment. Dans ce cas le potentiel de transpassivation est appelé potentiel de piqûre.

On cherche toujours à développer des alliages qui, dans un milieu donné, ont une densité de courant de passivation et une densité de courant passif faibles, un potentiel de passivation E_p suffisamment négatif et un potentiel de transpassivation E_b aussi positif que possible.

Alors, la passivation d'un métal n'a lieu que si son potentiel dépasse le potentiel de passivation : $E > E_p$. On peut atteindre cette condition de deux façons :

- Par passivation anodique (passivation imposée) : dans ce cas il faut imposer un potentiel $E > E_p$ en le branchant comme anode dans une cellule électrochimique. Ce mode de passivation est appelé passivation imposée ou passivation anodique. Dans ce cas, le métal perd généralement sa passivité dès qu'on déclenche le circuit électrique.

- Par passivation d'un oxydant (passivation spontanée) : dans un milieu oxydant, l'oxydant provoque une passivation spontanée, ou passivation chimique du métal, dès qu'on l'immerge dans l'électrolyte. Le potentiel de corrosion se situe alors dans le domaine passif : $E < E_{corr} < E_p$.

I.1.2.2. Caractérisation des produits de corrosion de l'acier N80 :

Sous certaines conditions, notamment en milieu neutre et alcalin, mais aussi en milieu acide, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou sels. Des films superficiels peu compacts ou poreux se forment. Alors, ils ne protègent pas le métal contre la corrosion, mais provoquent un ralentissement de la réaction [7].

La figure I.6 présente le profil longitudinal de la couche de produit de corrosion de l'acier N80. La composition chimique du milieu corrosif est similaire à celle du puits de pétrole Shenglie. Il est constitué de l'eau non ionisé contenant 15 g/l $CaCl_2$ et 1.1 g/l $NaHCO_3$.

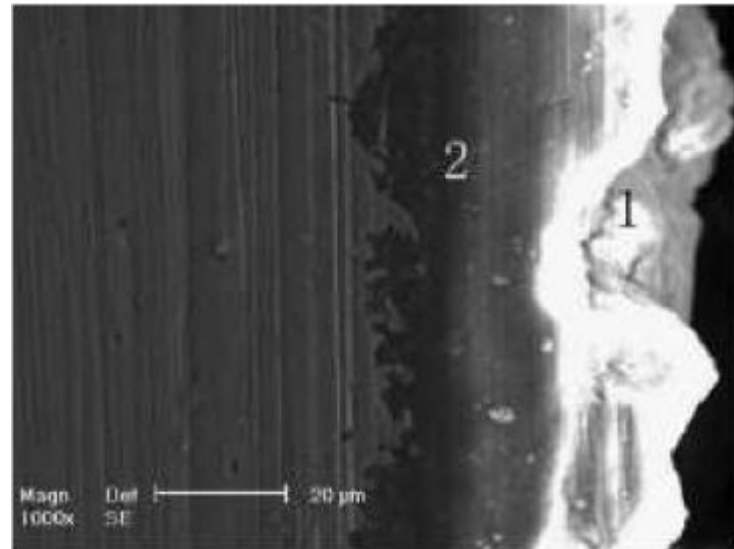


Fig. I.6: Profil transversal de microstructure du produit de corrosion de l'acier N80. (1) la surface de la couche ; (2) la sous surface de la couche [8].

L'examen de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 par les rayons X montre que la surface de la couche et la sous surface de la couche contiennent des phases principales sont : des carbonates complexes comme FeCO_3 et MnCO_3 et le goëthite - FeOOH (Fig. I.7).

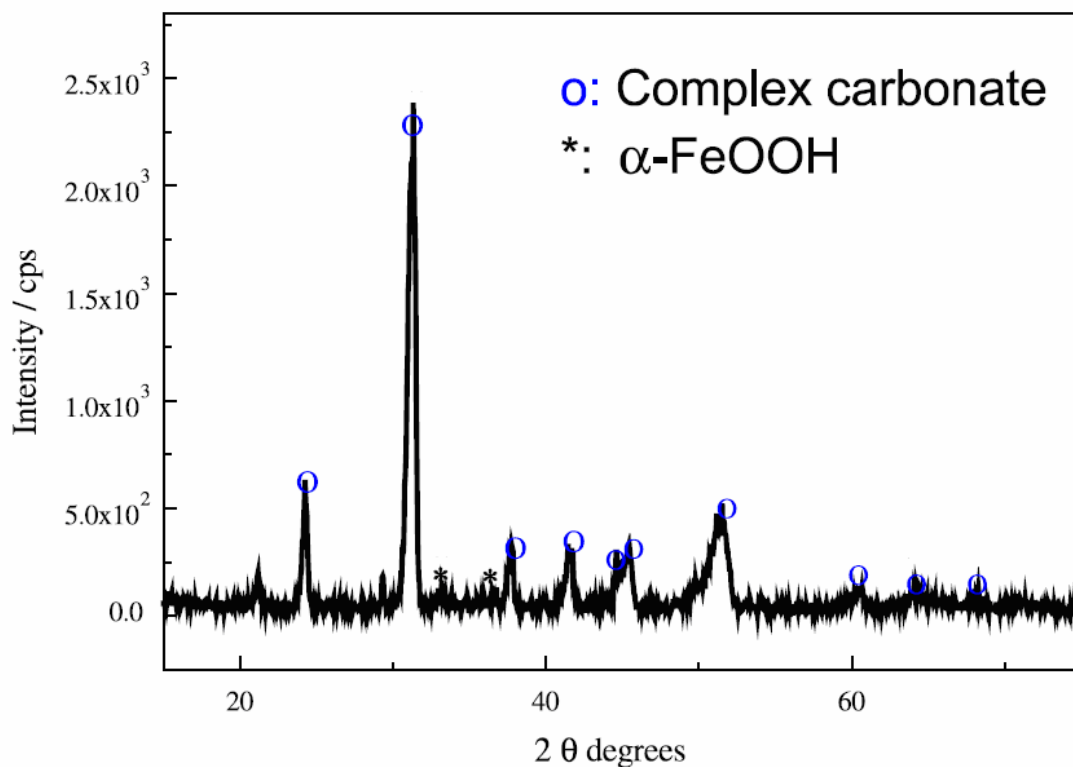


Fig. I.7: Spectre des rayons X de la surface de couche de produit de corrosion de l'acier N80 [8].

La formation d'une couche stable de produit de corrosion comme le goethite et les carbonates complexes stables comme FeCO_3 contribue à améliorer la tenue à la corrosion de l'acier N80 [8].

I.1.3.INFLUENCE DU MILIEU CORROSIF :

Les processus électrochimiques décrits précédemment se produisent au sein de l'électrolyte. Les facteurs inhérents au milieu peuvent donc influencer sur leur déroulement : l'acidité et la salinité du milieu. Des paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique de la solution peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion.

I.1.3.1. Influence d'ions chlorures (Cl^-) :

L'étude du comportement des films passifs en présence d'ions Cl^- est très important. En règle générale, les ions Cl^- tendent à déstabiliser les films passifs, localement ou totalement selon les circonstances. Plusieurs mécanismes sont proposés [5]:

- Un chlorure métallique est plus stable que l'oxyde ou l'hydroxyde correspondant, dans des conditions particulières de potentiel et de pH. La carence en données thermodynamiques sur ces phases et la nécessité pour les ions Cl^- de diffuser vers le métal à travers le film – pas très réaliste en regard des durées d'incubation pour la corrosion par piqûres – rendent cette approche contestable.

- L'adsorption d'ions Cl^- à la surface du film passif sous champ électrique élevé et sa substitution aux molécules d'eau liées aux cations métalliques dans le film s'appuient sur quelques résultats semi – quantitatifs. Les ions Cl^- pourraient s'associer à des lacunes d'oxygène O^{2-} dans le film assimilé à un oxyde pur. La concentration en lacunes cationiques serait accrue.

- Une autre hypothèse concerne le fait qu'à un stade très précoce, les ions Cl^- peuvent accélérer la dissolution des cations à l'interface film – solution, avec formation d'un chlorure MCl_3 complexe transitoire qui se dissout dans le milieu aqueux en libérant Cl^- et les cations M^{3+} .

La Figure I. 8 montre le schéma de la corrosion par les ions chlorure [2].

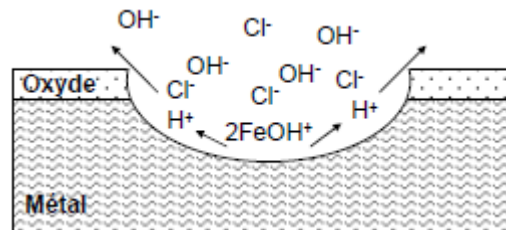


Fig. I. 8: L'attaque de l'acier par les ions chlore.

Plus la concentration en chlorure au niveau des armatures est grande, plus la vitesse de corrosion est élevée [2].

I.1.3.2. Influence du pH :

Hoar et Hurlen en 1959 ont montré une influence du pH sur la réaction de dissolution du fer et ont trouvé que la cinétique de cette réaction était d'ordre 1 par rapport à la concentration en ions hydroxydes.

Le tableau I.3 donne les densités de courants et les potentiels de corrosion pour le fer et le zinc dans différentes solutions acides ou neutres contenant des ions chlorures ou sulfates. Il montre une influence importante du pH et des anions de la solution sur la densité de courant de corrosion [9].

Tableau I.3: *Densité de courant et potentiel de corrosion du zinc et du fer dans différents milieux [9].*

Matériau	Solution	pH	E_{cor} (V/ECS)	J_{cor} mA.cm ⁻²
Zinc	H ₂ SO ₄ 0.5 mol.l ⁻¹	0	- 0.98	3
	0.05 mol.l ⁻¹	1	- 1.07	0.91
Zinc	HCl 1 mol.l ⁻¹	0	- 1	400
	0.1 mol.l ⁻¹	1	- 1.02	1.8
Zinc	Na ₂ SO ₄ 1 mol.l ⁻¹	3.8	- 1.09	0.05
	0.1 mol.l ⁻¹	4	- 1.102	
Zinc	NaCl 1 mol.l ⁻¹	3.08	- 1.1	0.014
	1 mol.l ⁻¹	5.8	- 1.09	0.009
	0.1 mol.l ⁻¹	6.3		0.088
Fer Armco 99,8%	HCl 1 mol.l ⁻¹	0		106.3
Fer Armco	HCl 1 mol.l ⁻¹ 1h	0	- 0.49	0.132
Fer	H ₂ SO ₄ 0.05 mol.l ⁻¹ 20 h	1		0.033
Fer	H ₂ SO ₄ 0.5 mol.l ⁻¹ 20 h, désaéré	0	- 0.525	0.20
	20 h, aéré	0	- 0.500	1.00
Fer	3.5% NaCl (0.6 mol.l ⁻¹) 24 h		- 0.62	0.025
Fer	Na ₂ SO ₄ 0.5 mol.l ⁻¹ 0 h	7	- 0.525	0.5
	2 h	7	- 0.650	0.25
	12 h	7	- 0.825	0.15

Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions électrochimiques. La migration d'ions Cl^- vers les zones fortement concentrées en ions H^+ conduit à une acidification encore plus forte au voisinage des zones cathodiques, qui n'est limitée que par l'équilibre de la réaction d'hydrolyse des cations métalliques. Le diagramme de Pourbaix de fer (figure I.1) indique que le fer devient soluble lorsque le pH s'écarte de la neutralité. L'acidification du milieu au voisinage de la surface du métal ne permet plus à l'acier de rester passif et entraîne donc une dissolution importante du métal. Dans les milieux acides moyens oxydants le risque de la corrosion généralisée augmente, et dans les milieux trop oxydants le risque de dissolution transpassive augmente. Les milieux acides chlorurés où les effets fâcheux des ions H^+ et Cl^- se manifestent en synergie.

La densité du courant de passivation croît et le palier de passivité tend à disparaître aux concentrations les plus fortes. Les milieux neutres non chlorurés sont exempts de risques de corrosion, par contre Les milieux neutres chlorurés sont des solutions dans lesquelles peuvent se développer divers types de corrosion localisée [5].

I.1.3.3. Influence de la température du milieu :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. par exemple le cuivre dans la figure I.9 [10].

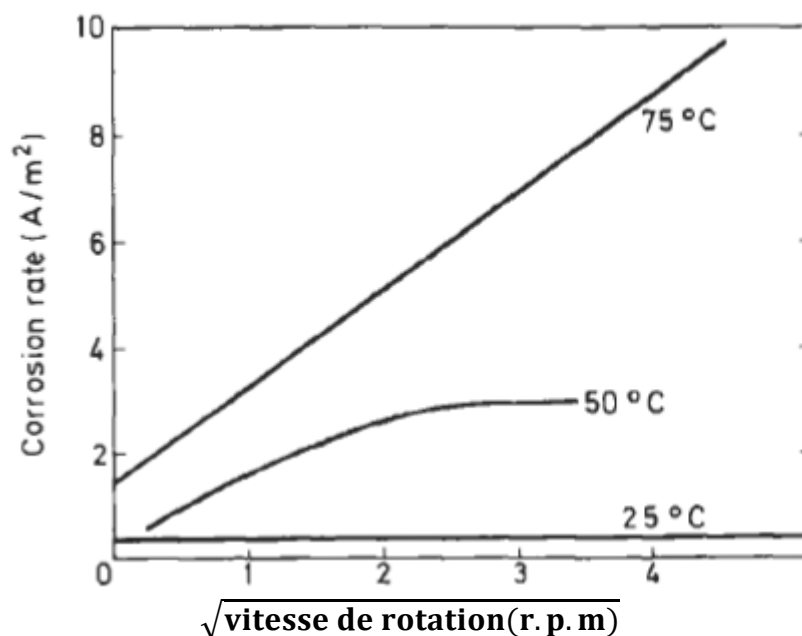


Fig. I.9: Corrosion de cuivre a rotation de disque à l'air saturé 0,1 n H_2SO_4 , à température variable (d'après Zembura) [10].

I.1.3.4. Influence de l'hydrodynamique du milieu :

La migration des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier les cinétiques des réactions électrochimiques en changeant les concentrations des espèces et donc les potentiels d'équilibre.

Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst [5].

I.1.3.5. Influence des cations de Calcium :

La méthode d'impédance et la technique de la résistance de polarisation ont été utilisées pour tester la susceptibilité de l'acier N80 à la corrosion par piqûres sous les conditions stagnantes du milieu et sous les différentes vitesses d'écoulement du milieu, avec et sans précorrosion dans le milieu NaCl 3%, dans le milieu NaCl 3% + CaCl₂ 1.5 % et dans le milieu NaCl 4.6% (équivalent à la solution NaCl 3% + CaCl₂ 1.5% en concentration des ions Cl⁻) saturés par CO₂ à la température 57°C°.

Les résultats montrent que sous la condition stagnante du milieu, la période d'initiation de la corrosion par piqûres diminue avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures, mais à la même concentration d'ions de chlorures, Ca²⁺ peut prolonger la période d'initiation de la corrosion par piqûres. Sous différentes vitesses d'écoulement du milieu, la vitesse de corrosion sans précorrosion dans la solution NaCl 3% est plus grande que celle avec précorrosion, et la vitesse de corrosion avec précorrosion dans la solution NaCl 3% est plus grande que celle dans la solution NaCl 3% + CaCl₂ [5].

L'analyse de la couche de produit de corrosion, montre que cette couche se compose de CaCO₃, FeCO₃ et Fe₃C [5]. Alors les ions Ca²⁺ contribuent à la formation d'une couche de produit de corrosion stable ce qui augmente la tenue à la corrosion.

I.1.3.6. Influence de H₂S et le CO₂ :

Le CO₂ dissous peut produire un type bien spécial de corrosion, il s'agit de la corrosion intergranulaire. Quand le CO₂ se dissout dans l'eau il forme de l'acide carbonique, abaisse le pH de l'eau et augmente la corrosivité, il n'est pas donc si corrosif que l'oxygène, mais habituellement cette corrosivité se caractérise par une attaque par points de même que par crevasse. Plus la pression du CO₂ est grande plus la solubilité sera grande, donc la vitesse de la corrosion s'accroît.

La courbe de polarisation anodique typiquement obtenue dans le cas du fer ou d'un acier faiblement allié en milieu acide désaéré est représentée schématiquement sur la figure I.10 ci-dessous.

Selon certains travaux [11], la présence d'espèces carbonées en solution serait susceptible d'accélérer la dissolution anodique du fer dans la zone active ou la zone prépassive.

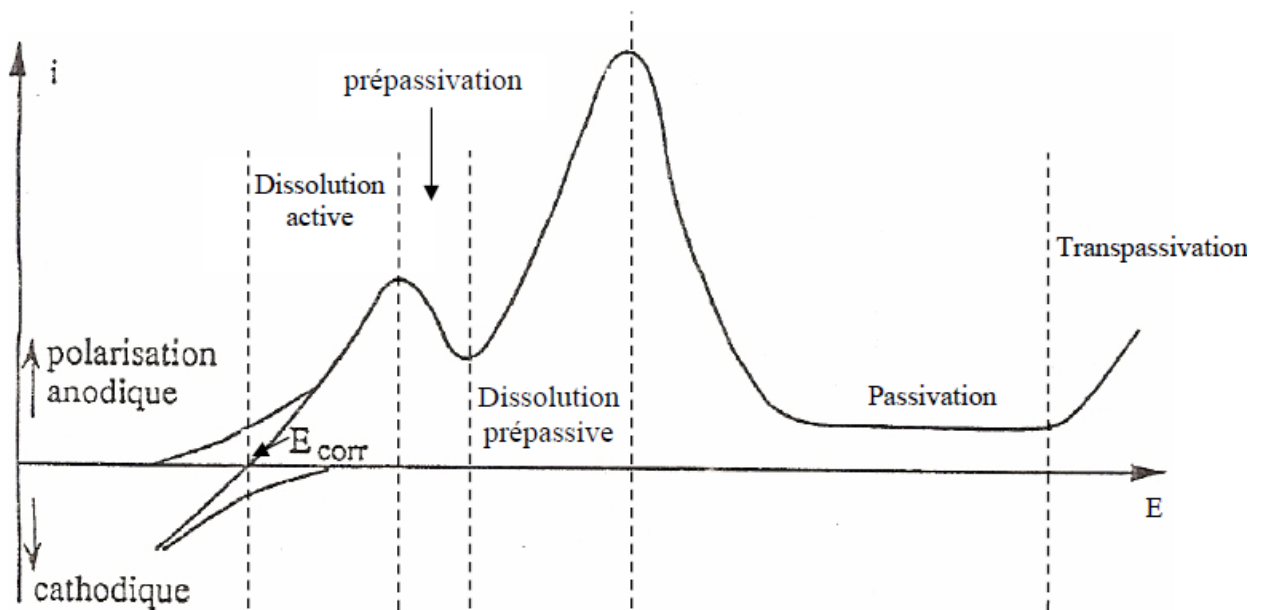


Fig. I.10: Courbe de polarisation typique du fer en milieu acide désaéré [11].

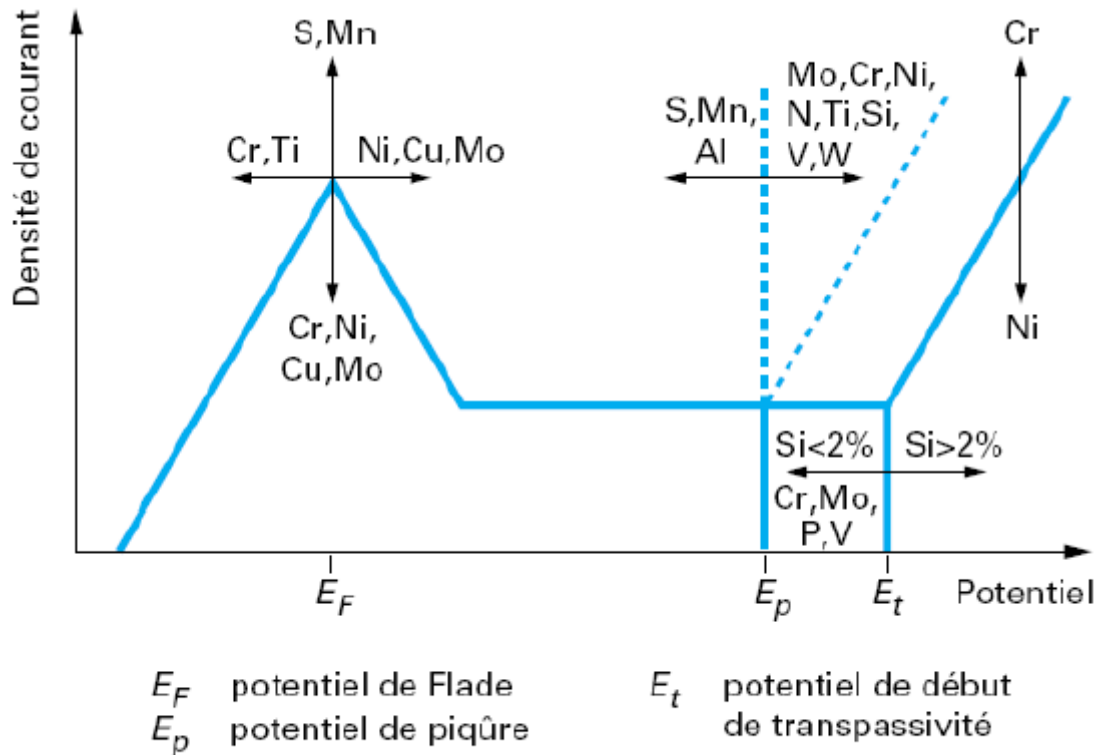
Nesic et coll ; ont constaté une influence de la présence de CO_2 dissous sur la cinétique de dissolution anodique du fer dans la zone active [11].

La sulfure d'hydrogène dans l'eau et quand il est dissout, il devient un acide faible, habituellement il cause une corrosion par piqûres [5].

Les technique de mesures électrochimique, la diffraction des rayons X et l'observation par le microscope électronique à balayage ont été utilisés pour étudier le comportement de la corrosion de l'acier N80 dans un milieu contient le CO_2 et H_2S à la température 100°C . La vitesse de la corrosion généralisé augmente avec l'augmentation de la pression partielle de H_2S jusqu' à 0.010 MPa où elle diminue rapidement, mais plusieurs piqûres apparaissent. L'analyse de la surface de l'acier N80 montre que la couche de produit de corrosion se compose essentiellement d'un sulfure appelé mackinawite (FeS_{1+x}) qui forme une couche très compacte [5].

I.1.4. INFLUENCE DU CHROME SUR LA CORROSION DE L'ACIER N80 :

Dans le cas des aciers, des éléments d'alliages tels que le chrome, le molybdène, l'azote ainsi que le nickel, le titane, le silicium, le vanadium et le tungstène permettent de modifier le potentiel de piqûre favorablement vis-à-vis de la corrosion. La figure I.11 montre l'influence des différents éléments d'alliages sur le potentiel de piqûres.



Potentiel de flade c'est le potentiel critique de passivation.

Les flèches indiquent l'évolution de la courbe en fonction des éléments d'alliage.

Fig. I.11: Influence des éléments d'alliage des aciers sur la position du potentiel de piqûre [5].

A partir de la figure I.11, on peut constater que le chrome a un grand rôle dans la protection des aciers.

La spectroscopie d'impédance, la diffraction des rayons X et l'examen par le microscope électronique à balayage ont été utilisés pour caractériser la couche de produit de corrosion de l'acier N80 et l'acier N80 4% Cr.

La figure I.12 présente une micrographie (MEB) de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 et l'acier N80 4% Cr.

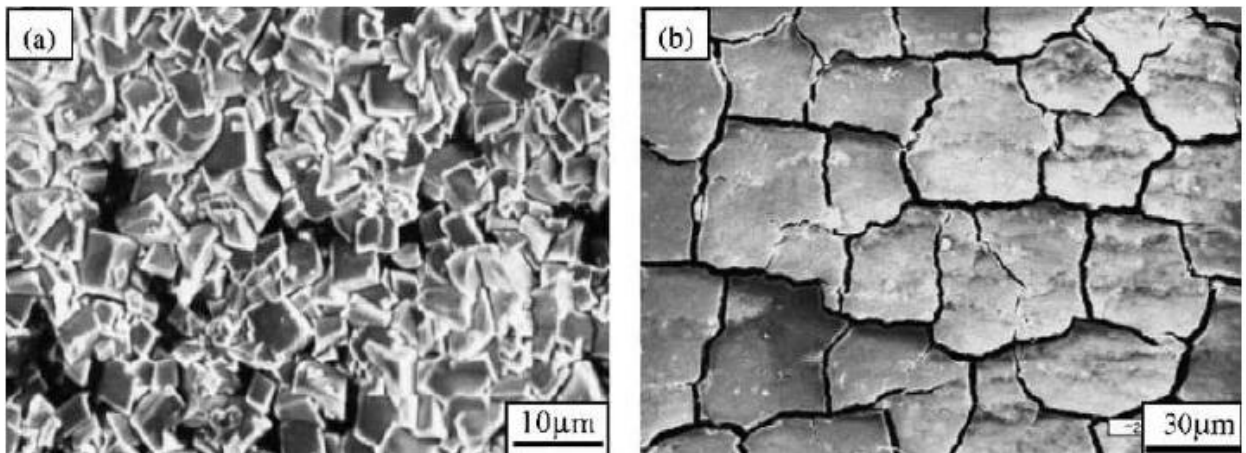
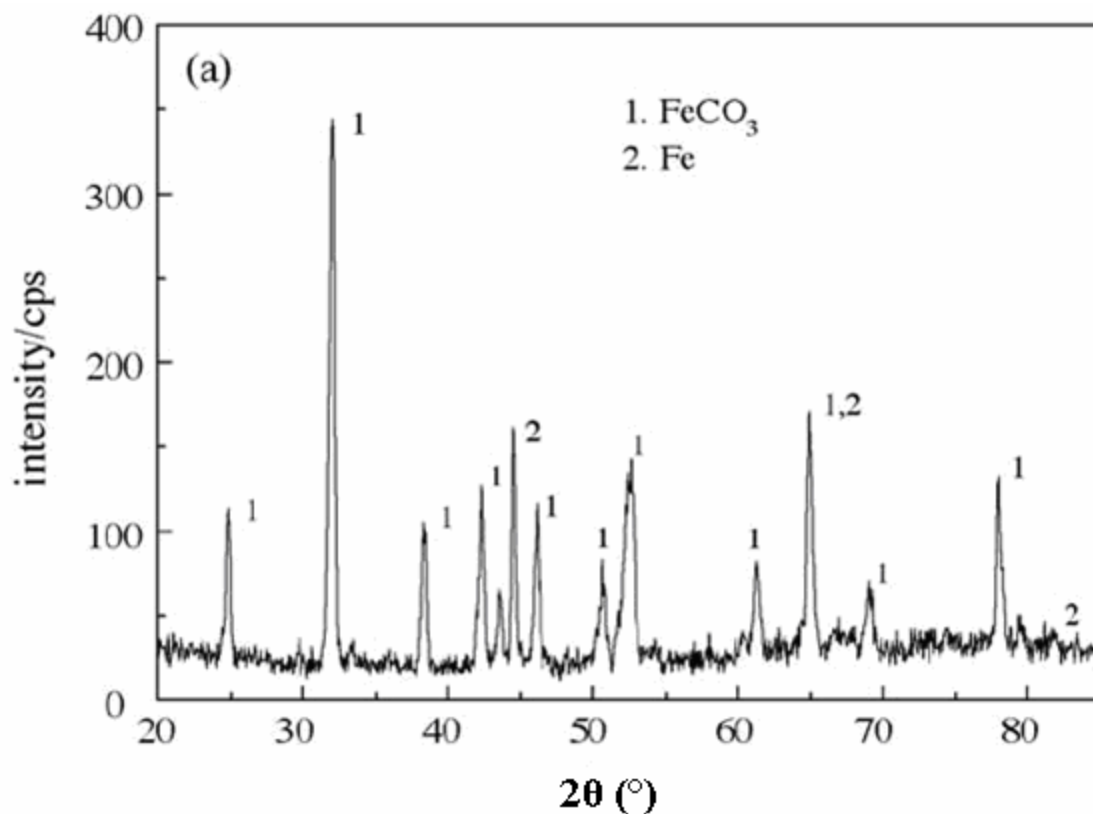


Fig. I.12: Micrographie (MEB) de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 (a) et l'acier N80 4%Cr (b) [5].

On peut observer que la morphologie de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 est significativement différente de celle de l'acier N80 4%Cr. La diffraction des rayons X montre que les cristaux relativement compacts de l'acier N80 se composent de FeCO_3 (Fig. I.13.a). La couche de produit de corrosion de l'acier N80 4%Cr (Fig. I.13.b) présente une structure amorphe qui se compose de plusieurs composés amorphes : petite quantité de Cr_7C_3 , Cr_2O_3 , et FeCO_3 , et ces types de composés amorphes sont identifiés d'être $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [5].



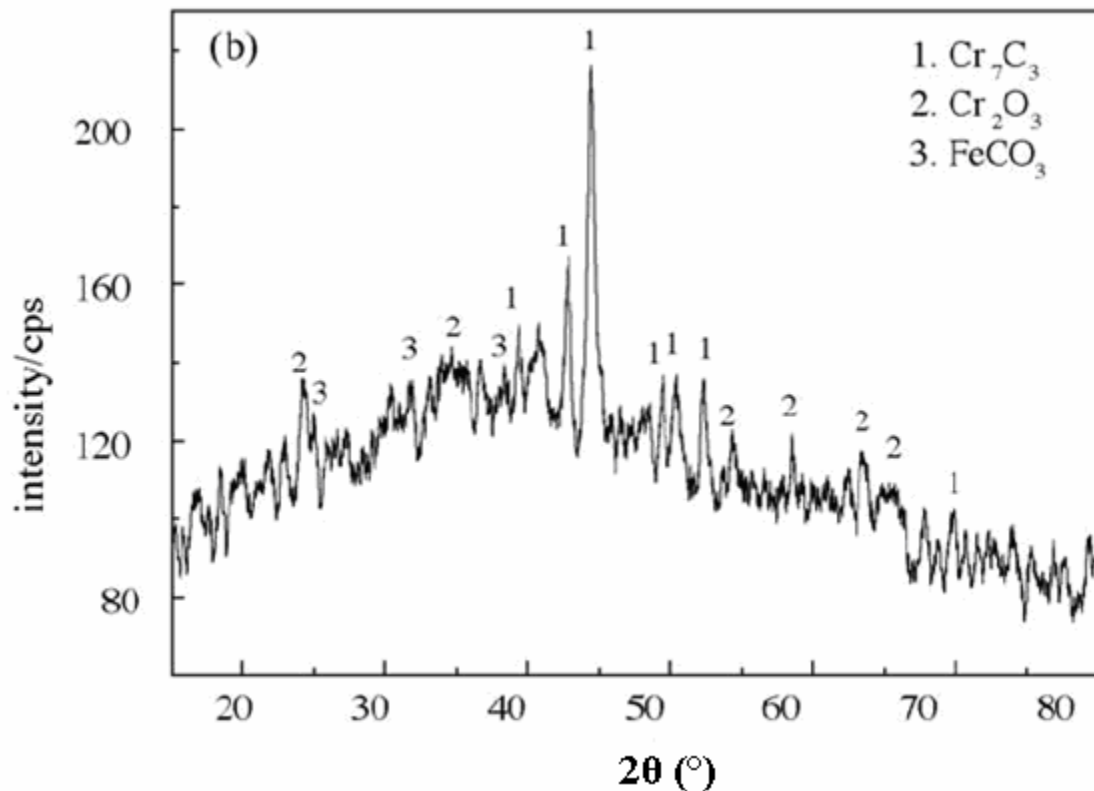


Fig. I.13: *Diffraction de rayon X de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 (a) et l'acier N80 4%Cr (b) [5].*

Après le test de corrosion, quelques piqûres apparaissent sur la surface de l'acier N80 (Fig. I.14.a), mais il n'y a pas de phénomène de piqûration sur la surface de l'acier N80 4%Cr. Et une corrosion uniforme apparaît (Fig. I.14.b). Ce résultat est en accord avec celle de Takabe et Ueda [5].

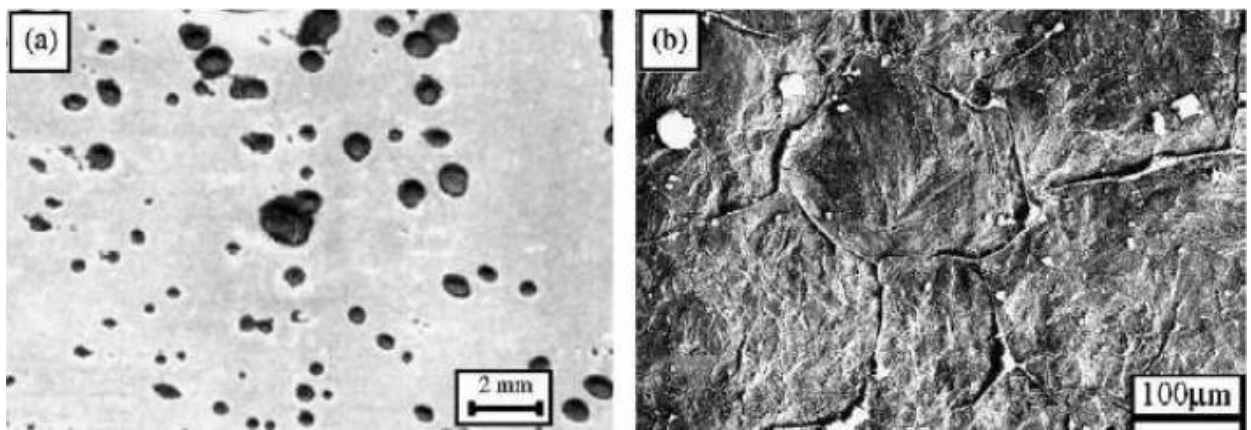


Fig. I.14: *Morphologie de corrosion de l'acier N80 (a) et l'acier N80 4%Cr (b) dans un milieu chloruré saturé par CO₂ [5].*

On peut constater que le pouvoir de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 4%Cr est mieux que celui de l'acier N80.

I.1.5. INFLUENCE DU MICRO - ORGANISMES SUR LA CORROSION :

Biodétérioration des matériaux métalliques, biocorrosion, corrosion microbienne, corrosion bactérienne, corrosion biochimique, corrosion influencée ou induite par les micro – organisme ou CIM (traduction littérale de l'anglophone MIC, Microbiologically Induced or Influenced Corrosion)... tous ces termes traduisent la même réalité : les micro – organismes, les champignons, les bactéries, s'ils sont présents, peuvent jouer un rôle décisif dans les phénomènes de corrosion.

Historiquement, Chantereau le premier en France a proposé : « la corrosion bactérienne rassemble tous les phénomènes de corrosion où les bactéries agissent directement, ou par l'intermédiaire de leur métabolisme, jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. » [9].

Que chacun se rassure cependant : les micro – organismes ne « mangent » pas le métal ; les bactéries n'attaquent pas directement les alliages. La biocorrosion n'est pas une nouvelle forme de corrosion, mais résulte de la conjonction défavorable de trois facteurs :

- Un milieu aqueux, généralement jugé peu agressif.
- Un matériau réputé compatible avec les conditions d'exposition.
- Des micro – organismes dont la présence est le plus souvent inattendue.

S'il est évident que la biocorrosion ne peut exister sans micro – organismes, par contre, la présence de micro – organismes ne conduit pas nécessairement à des phénomènes de biodégradation. Les micro – organismes ne viennent pas modifier la nature électrochimique de la corrosion aqueuse : la réaction globale de corrosion est composée de deux réactions partielles. La réaction partielle anodique et cathodique. C'est la réaction partielle la plus lente qui impose sa cinétique. Si la présence de micro – organisme vient accélérer directement ou indirectement la réaction partielle la plus lente (réaction partielle anodique ou cathodique), alors le phénomène de corrosion sera accéléré [9].

L'acier au carbone est d'utilisation courante dans les industries pétrolières, chimiques et nucléaires. De multiples cas de CIM ont été répertoriés faisant intervenir des bactéries. La corrosion de ces aciers peut apparaître selon les cas en quelques mois ou en quelques années. Elle s'effectue soit par une piqûration sous forme de tunnels, soit par piqûration, les produits qui se déposent sur les sites de corrosion sont de diverses natures : goethite, lepicrocite, magnétite et sulfure de fer FeS [19].

I.1.6. LES TYPES DE CORROSION :

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion.

I.1.6.1. Corrosion chimique (sèche) :

Il s'agit d'une réaction hétérogène purement chimique entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse ou liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

I.1.6.2. Corrosion électrochimique (humide) :

C'est le phénomène de corrosion le plus important, c'est une réaction électrochimique entre la surface d'une phase solide (métal) et une phase liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique.

Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales.

I.1.6.3. Corrosion biochimique :

C'est l'attaque bactérienne de des métaux, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

I.1.6.4. Corrosion accompagnée d'érosion et usure (mécanique) :

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu sur la surface du métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par usure (abrasive ou érosive). Il y a alors accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu.

I.1.7. LES FORMES DE CORROSION DES ACIERS :

Il y a plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal [12], on distingue :

- La corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.

I.1.7.1. La corrosion uniforme ou généralisée :

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. Ce type d'attaque est responsable de la perte la plus élevée en tonnage d'acier [13].

On ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques. La surface entière, du métal est simultanément cathode et anode. C'est la forme la plus classique de corrosion, donc la plus visible et souvent la plus spectaculaire, mais pas toujours la plus importante en termes d'économie ou de sécurité. Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques élémentaires qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps ou en perte de masse par unité de surface et par unité de temps si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. D'autres grandeurs et/ou unités sont parfois utilisées, liées par exemple à la technique de mesure choisie pour quantifier la dégradation.

Les méthodes électrochimiques font appel par exemple aux A/cm^2 (ou des valeurs dérivées), voir aux dans le cas de détermination par mesure de la résistance de polarisation ou par spectroscopie d'impédance. Le tableau I.4 donne une table de conversion de quelques unités de vitesse de corrosion référencées par rapport à 1mm/an pour le fer [14].

Tableau I.4 : *Correspondance de quelques unités de vitesse de corrosion [14].*

	mm/an	A/m^2	mA/cm^2	$g/m^2.h$	$.cm^2$	mdd*	mpy**
Fe	1	0.859	0.086	0.9	# 200	215	39.4

* mg par dm^2 par jour ; **millimètre de pouce par an

Pour le seuil critique usuel de 0.1 mm/an, les valeurs approchées pour l'acier ordinaire sont :

0.1 A/m^2 , 10 A/cm^2 , 0.1 $g/m^2.h$, 2000. cm^2 , 23 mdd et 4 mpy.

I.1.7.2. La corrosion localisée :

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes.

La perte de masse est relativement faible, mais ce forme de corrosion est dangereux dans le cas de perforation de conduite [4], les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- Surface de métal chimiquement
- Différence de potentiel dans les différentes zones du métal créée par la déformation.
- Endommagement local de la couche passive.

La figure I.15 représente la formation des zones différences de potentiel par différences d'aération formé par la géométrie de la goutte de solution NaCl sur la surface d'acier [10].

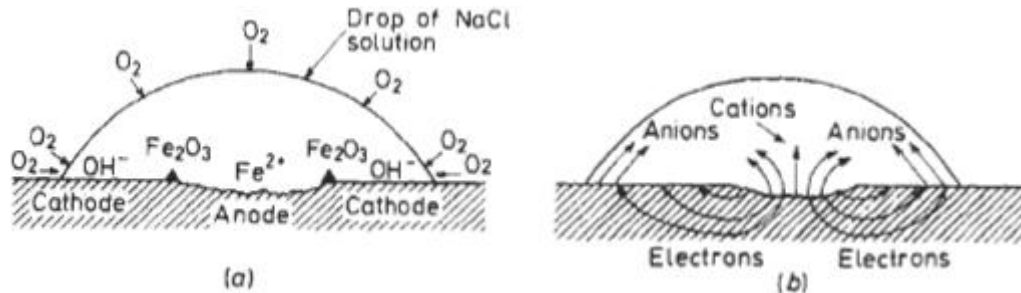


Fig. I.15: (a) et (b) Exemple de la corrosion localisée par une goutte de solution NaCl sur la surface d'acier [10].

On distingue plusieurs formes de corrosion localisée que nous pouvons schématiser dans la figure I.16 :

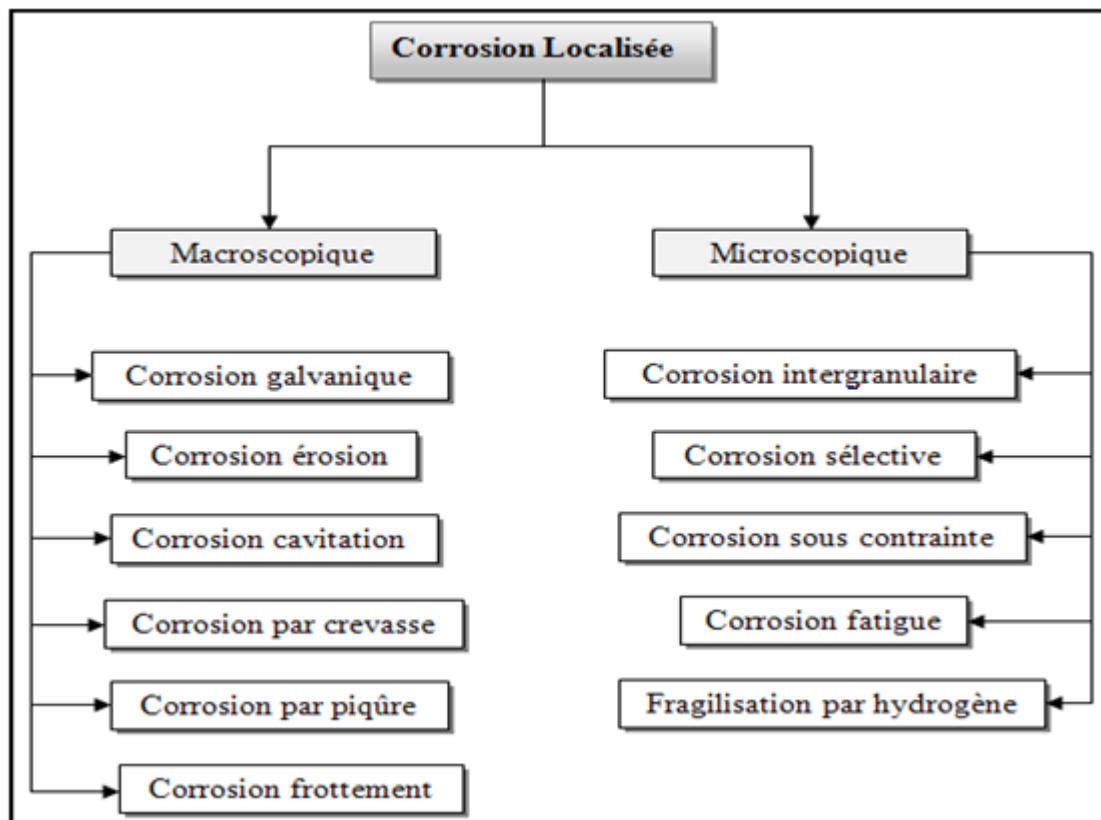


Fig. I.16 : Les différentes formes de la corrosion localisée [3].

I.1.7.2.1. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres désigne une attaque locale d'une surface passive, elle nécessite la présence d'anions agressifs, notamment les ions Cl^- , et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres). La corrosion par piqûres se produit lorsque le potentiel de corrosion dépasse le potentiel de piqûres E_b , qui limite le domaine de passivité stable du côté anodique (voir Fig. I.5) [5]. La valeur du potentiel de piqûres ne correspond pas à un paramètre thermodynamique ou cinétique bien défini. Elle dépend aussi bien des processus d'amorçage que de la cinétique de croissance et de repassivation. En plus, les mesures du potentiel de piqûres sur des alliages industriels ne sont souvent pas très reproductibles et nécessitent une évaluation statistique. On évalue la probabilité de piqûration qui correspond à un certain potentiel. Malgré ces restrictions, le potentiel de piqûres reste une grandeur utile en pratique qui permet de caractériser la résistance à la corrosion par piqûres d'un métal par des méthodes simples, le potentiel de piqûres étant une propriété du système métal environnement, il dépend de différents facteurs :

- La nature chimique et la microstructure du métal.
- L'état de surface, notamment la présence d'inclusion.
- La composition chimique de l'électrolyte, notamment la concentration des anions agressifs et non agressifs.
- La température.
- Les conditions de convection.

La figure I.17 [7] présente les principales formes de corrosion localisée répertoriées dans la littérature ; elles sont associées à une dégradation locale de la couche de passivation formée à la surface du métal et elles conduisent à une séparation physique des sites anodiques et cathodiques.

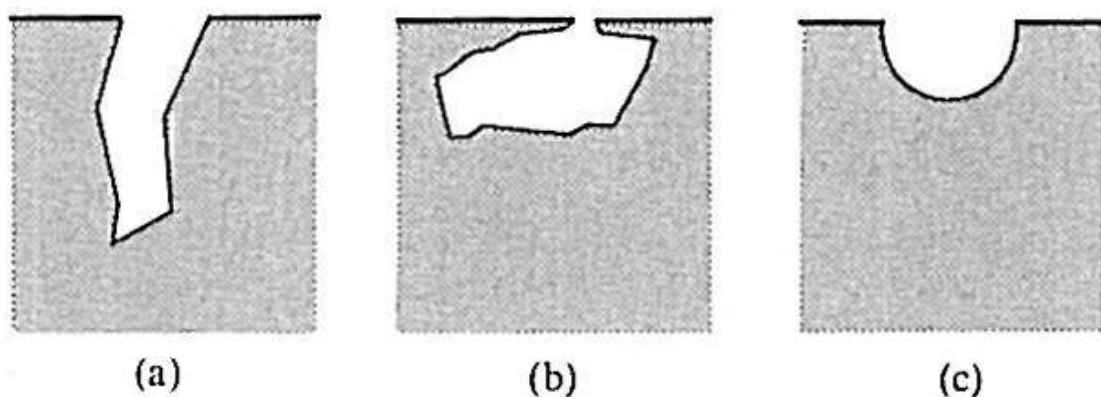


Fig. I.17: Principales formes de corrosion localisée : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphérique (c)

La figure I.18 présente les trois mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer l'amorçage des piqûres :

- la pénétration d'ions agressifs tels que les chlorures dans la couche de passivation jusqu'à l'interface métal/couche où la corrosion se produit (figure I.18.a),
- la rupture de la couche mettant à nu le métal (l'équilibre entre la rupture et la restauration de la couche est rompu en présence d'ions tels que les chlorures) (figure I.18.b),
- l'adsorption d'ions agressifs sur la couche qui accélère sa dissolution par une augmentation du champ électrique local (figure I.18.c),

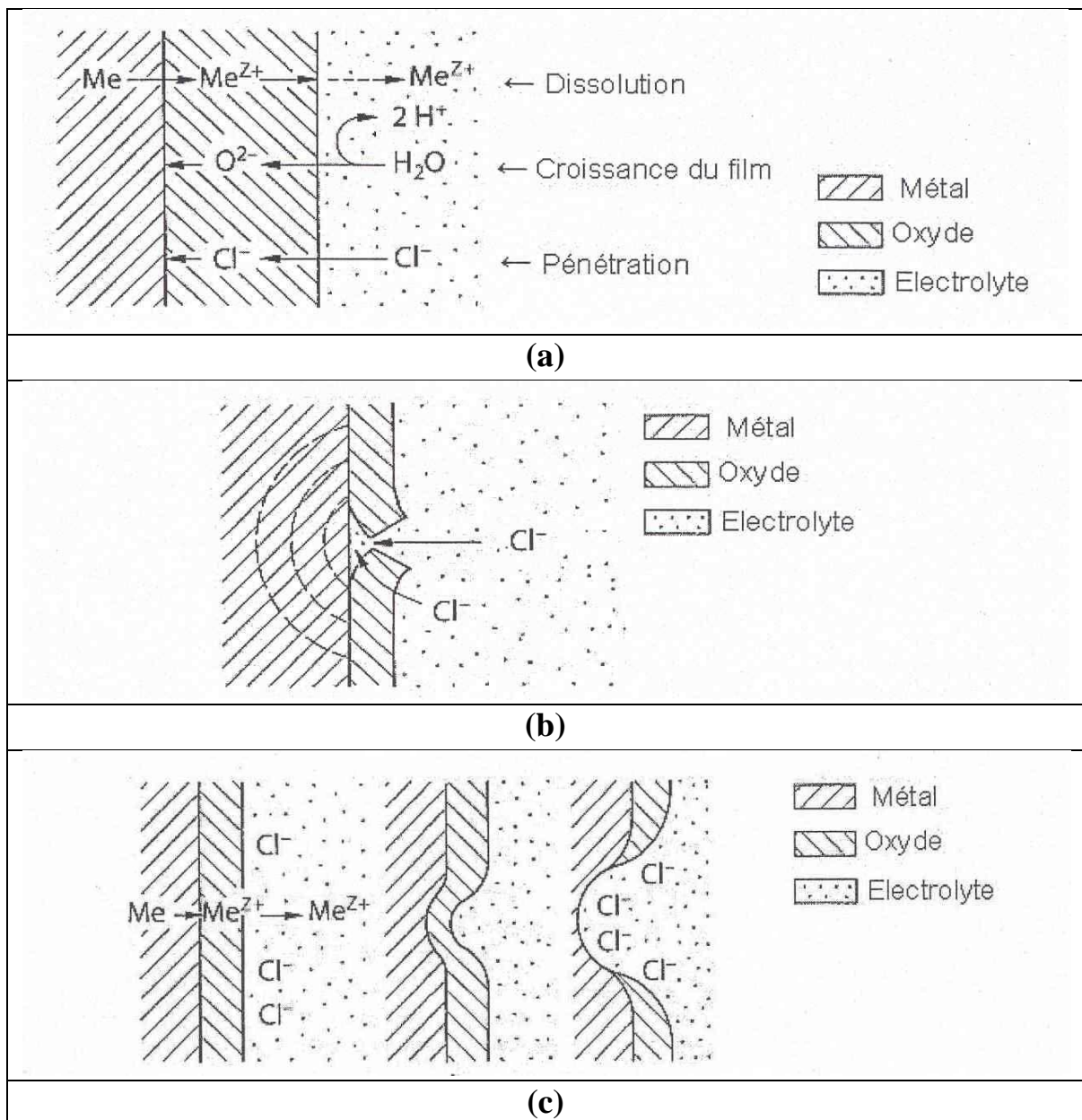


Fig. I.18: Amorçage des piqûres par pénétration d'ions agressifs (a), rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c) [10].

Cette hydrolyse conduit à la libération de protons qui rendent le pH de la solution à l'intérieur du défaut acide. Cette acidité interdit la précipitation des produits de corrosion sous forme d'hydroxydes ou oxydes sur le métal et permet donc la poursuite de l'attaque du métal, comme le montre la figure I.19 [10], ce qui conduit à attribuer le terme de processus autocatalytique à la croissance d'une piqûre.

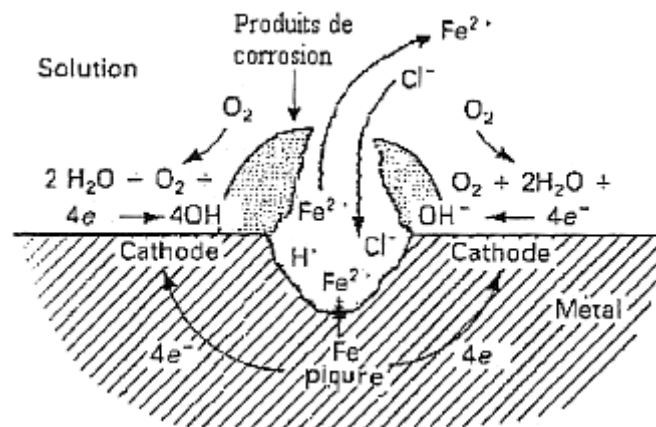


Fig. I.19: *Processus de propagation d'une piqûre.*

Le mécanisme de la formation des piqûres est comme suit :

Les produits de corrosion forment graduellement un film qui devient épais, mais pas parfaitement intact et uniforme. A cause de l'adsorption des ions de chlorures, un couple galvanique peut apparaître entre les surfaces découvertes (anode) et celles couvertes par les produits de corrosion (cathode), ou entre les surfaces recouvertes par les produits de corrosion poreux (anode) et les surfaces plus épaisses en produits de corrosion (cathode), C'est le premier stade de la corrosion par piqûres. Il est évident que ce couple galvanique peut conduire à la formation des pores ou piqûres comme suit :

Dissolution active et rapide du métal apparaît à l'intérieur du pore où l'autre surface extérieure reste passive. D'une part, il y a une difficulté pour les ions Fe^{+2} à migrer en dehors du pore et d'autre part, Fe^{+2} a tendance à former $Fe(OH)$. Il se produit que la concentration des ions H^+ à l'intérieur du pore augmente. Les charges positives excessives (Fe^{+2} et H^+) à l'intérieur du pore excitent la migration des ions Cl^- à l'intérieur du pore pour maintenir l'électroneutralité, de cette façon il y a une concentration élevée des ions Cl^- et H^+ à l'intérieur du pore c'est-à-dire le pH diminue graduellement à l'intérieur du pore. Le couple H^+ et Cl^- aide à l'augmentation de dissolution du métal à l'intérieur du pore, et le processus de corrosion à l'intérieur du pore s'accélère avec le temps. Ce stade est appelé la propagation de corrosion par piqûres.

L'augmentation de l'acidité à l'intérieur du pore, et en plus, la concentration différente entre l'anolyte (l'électrolyte à côté de l'anode) et l'électrolyte en dehors du pore conduit à la dissolution de dépôt au dessus du pore et la production de différence pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur du pore. Par conséquent, l'agrandissement supplémentaire de l'ouverture dans la couverture aide l'expansion et la rupture de la couverture du pore à cause de la dilution de la solution à l'intérieur du pore en dessous de la concentration agressive critique, il en résulte la repassivation. Plusieurs études ont été réalisées autour de l'initiation et la propagation de corrosion par piqûres mais le mécanisme de repassivation de la corrosion par piqûres a été rarement rapporté [5].

La figure I.20 représente la morphologie des piqûres après la corrosion de l'acier N80 dans un milieu chloruré qui contient du CO_2 .

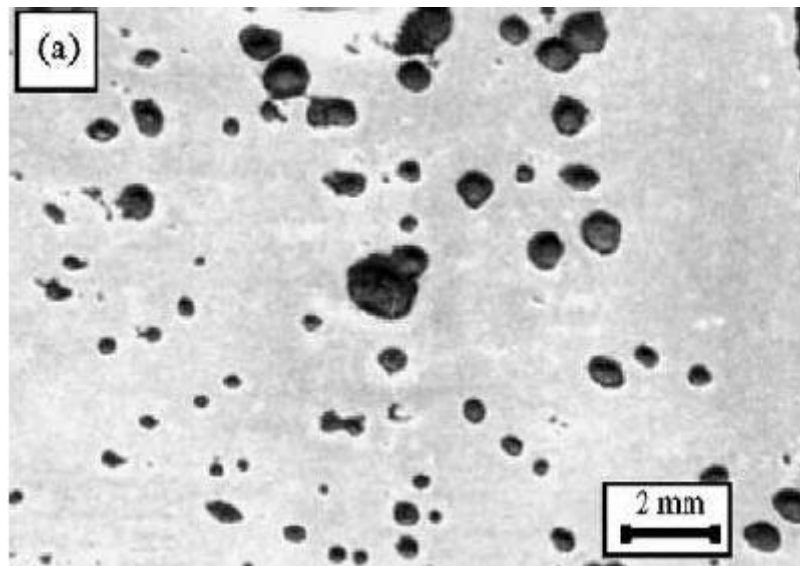


Fig. I.20: Morphologie des piqûres après la corrosion par piqûres de l'acier dans un milieu chloruré contenant le CO_2 [5].

La figure I.21 représente la morphologie du profil longitudinal de l'acier N80 après l'immersion 70 heures (a) et 87.5 heures (b) dans NaCl 3% saturé par CO_2 .

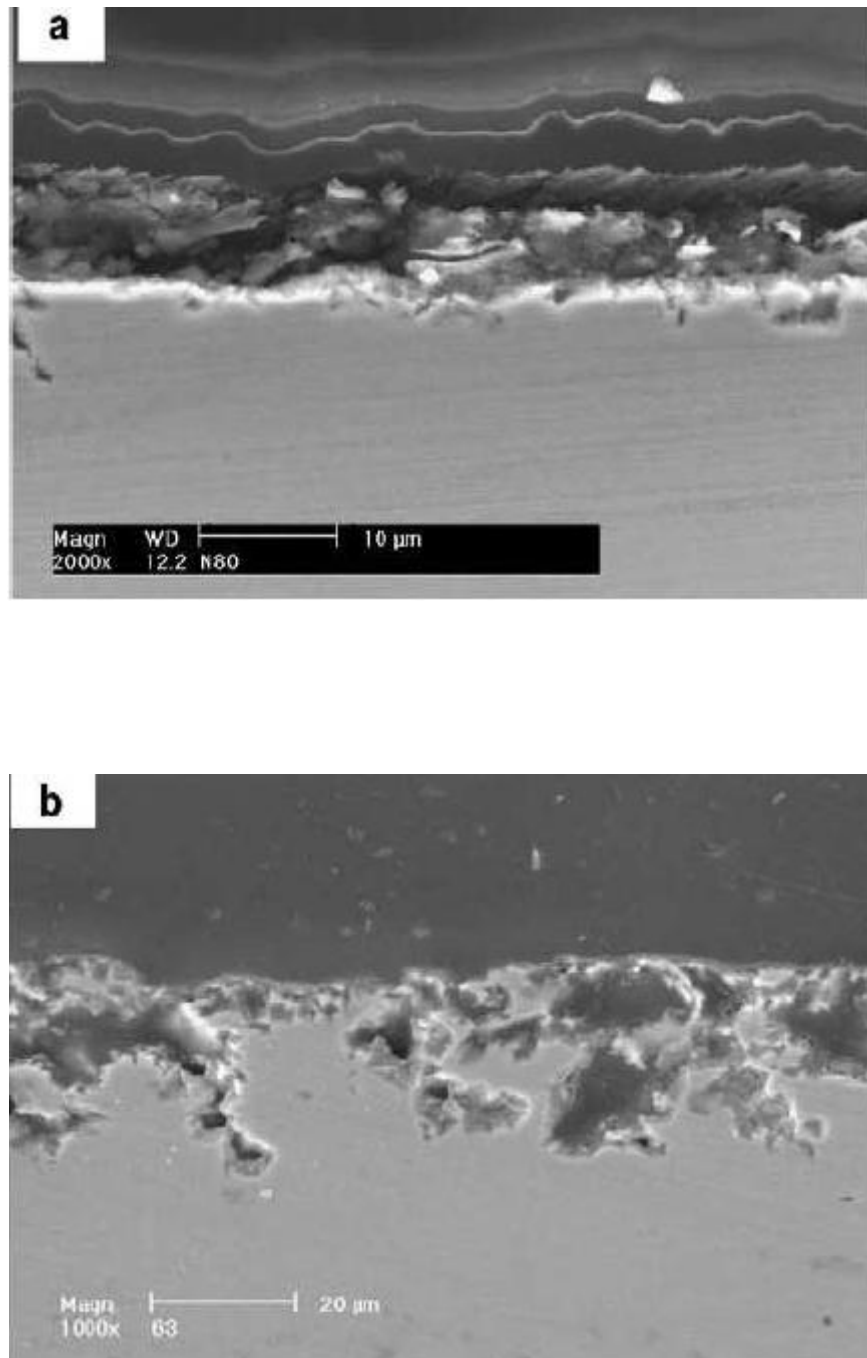


Fig. I.21: Morphologie du profil longitudinal de l'acier N80 après immersion 70 heures (a) et 87.5 heures (b) dans NaCl 3% saturé par CO₂ [5].

On ne peut pas observer la corrosion par piqûres après 70 heures d'immersion (Fig. I.21.a), mais elle commence à apparaître après 87.5 heures d'immersion (I.21.b).

I.1.7.2.2. Corrosion intergranulaire :

Cette forme de corrosion se manifeste aux joints des grains, les impuretés d'un alliage peuvent migrer aux limites de grains ou celles-ci peuvent s'appauvrir d'un élément passif comme le chrome. Ces régions demeurent alors moins résistantes à la corrosion. L'exemple le plus connu consiste en l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique. Les limites de grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des limites de grains [13]. La figure I.22 représente la corrosion intergranulaire.

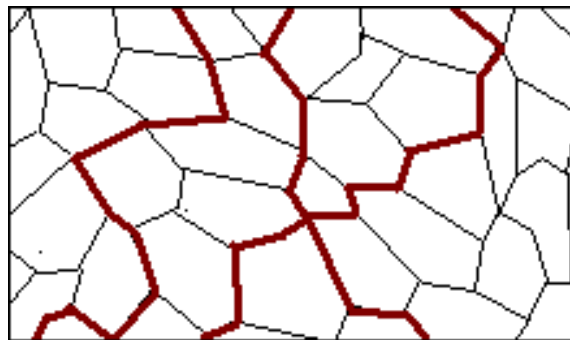


Fig. I.22: Corrosion intergranulaire

I.1.7.2.3. Corrosion érosion :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide (figure I.23) [4].

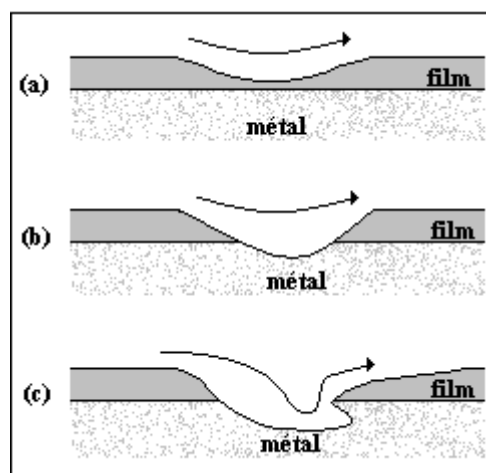


Fig. I.23: Attaque progressive par corrosion érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque [13].

I.1.7.2.4. Corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents.

La corrosion galvanique apparaît lorsque deux métaux différents sont en contact dans un milieu aqueux. La différence de potentiel qui existe entre eux initie l'attaque sur le métal le moins noble des deux, à une vitesse qui dépend beaucoup des réactions à la surface des deux métaux [15].

I.1.7.2.5. Corrosion sélective :

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [4].

I.1.7.2.6. Corrosion par crevasses (caverneuse) :

Est due à différence d'accessibilité de l'oxydation entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective de métal dans les tentes et autres endroits peu accessible à l'oxygène [7].

I.1.7.2.7. Corrosion sous contrainte :

Les actions simultanées de contraintes d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont intergranulaires ou transgranulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée.

Les contraintes ont diverses origines : thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion. Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement. Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses [16].

I.1.7.2.8. Fragilisation par l'hydrogène :

L'hydrogène est un élément qui peut aisément diffuser dans les métaux et altérer leurs propriétés mécaniques. Ce phénomène a des conséquences pratiques considérables car il a de multiples occasions de pénétrer dans les aciers (élaboration, décapage, soudage, dépôts galvaniques, utilisation en milieu humide, hydrogène sulfuré, ...etc.) et il résulte parfois, des ruptures catastrophiques immédiates ou différées selon les moyens de s'en prémunir.

I.2. EVALUATION DE LA CORROSION DES ACIERS:

I.2.1. PERTE DE MATIERE :

La cinétique de la corrosion des aciers est liée au volume de matière formée ou perdue durant les réactions cathodique et anodique, par la loi de Faraday.

$$I_{\text{corr}} = \frac{\dot{n}\rho F}{M} \frac{dV}{dt} \dots\dots\dots(I.24)$$

Où I_{corr} : est le courant de corrosion ;

\dot{n} : le nombre d'oxydation ;

ρ : la masse volumique ;

F : le nombre de Faraday ;

M : la masse molaire ;

dV/dt : l'évolution du volume de métal dissous en fonction du temps.

La densité de courant de corrosion est un paramètre de choix pour comparer la tenue à la corrosion des matériaux puisqu'elle ramène le courant à une unité de surface. Comme la vitesse de formation des produits est proportionnelle à l'intensité du courant qui circule dans la cellule électrochimique, la quantification des produits de corrosion permet d'estimer la cinétique de dégradation du matériau. De ce fait, des techniques de mesures expérimentales et des études théoriques sont mises en œuvre pour déterminer et prévoir cette vitesse de corrosion.

Deux techniques principales sont mises en œuvre :

- la mesure du volume d'hydrogène dégagé durant un essai en immersion.
- la perte de masse d'échantillon.

Le dégagement d'hydrogène correspond à la réaction cathodique de réduction des protons H^+ . Il est directement proportionnel à la réaction de dissolution d'acier en milieu désaéré. La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion:

L'échantillon est pesé avant et après essai, permettant ainsi l'estimation du volume de métal dissous lors de la réaction anodique, durant l'immersion.

L'inconvénient de cette technique de mesure est qu'elle nécessite un nettoyage minutieux du matériau après essai, afin d'ôter les précipités accrochés à la surface. Un protocole de nettoyage à base d'acide chlorhydrique et d'hexaméthylène tétramine est utilisable pour les aciers [5].

Les mesures expérimentales globales de perte de matière ne sont pas appropriées à la nature localisée de la corrosion des aciers. La profondeur de l'attaque, et la dégradation réelle ne peut être déterminée par la mesure globale du volume de métal dissous, par exemple, puisque celle-ci ne rend pas compte du niveau de localisation de la corrosion. Cette méthode n'est donc pas prédictive pour la corrosion localisée.

I.2.2.COURBES DE POLARISATION :

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$, ou $\log i = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Sur la représentation (Fig.I.24), les branches anodique et cathodique de la courbe liées aux réactions associées indiquent, à leur intersection, le potentiel et le courant de corrosion du matériau.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitant [5] :

- le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation).
- le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right)$$

Où i : est la densité de courant ;

i_0 : la densité de courant d'échange ;

η : la surtension à l'électrode ($E - E_{CORR}$).

Leur tracé en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équations $\log i = \log i_0 \pm B\eta$ qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante (Fig. I.24). Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel B_A et B_C , et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal [7].

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante (Fig. I.25). Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction d'oxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

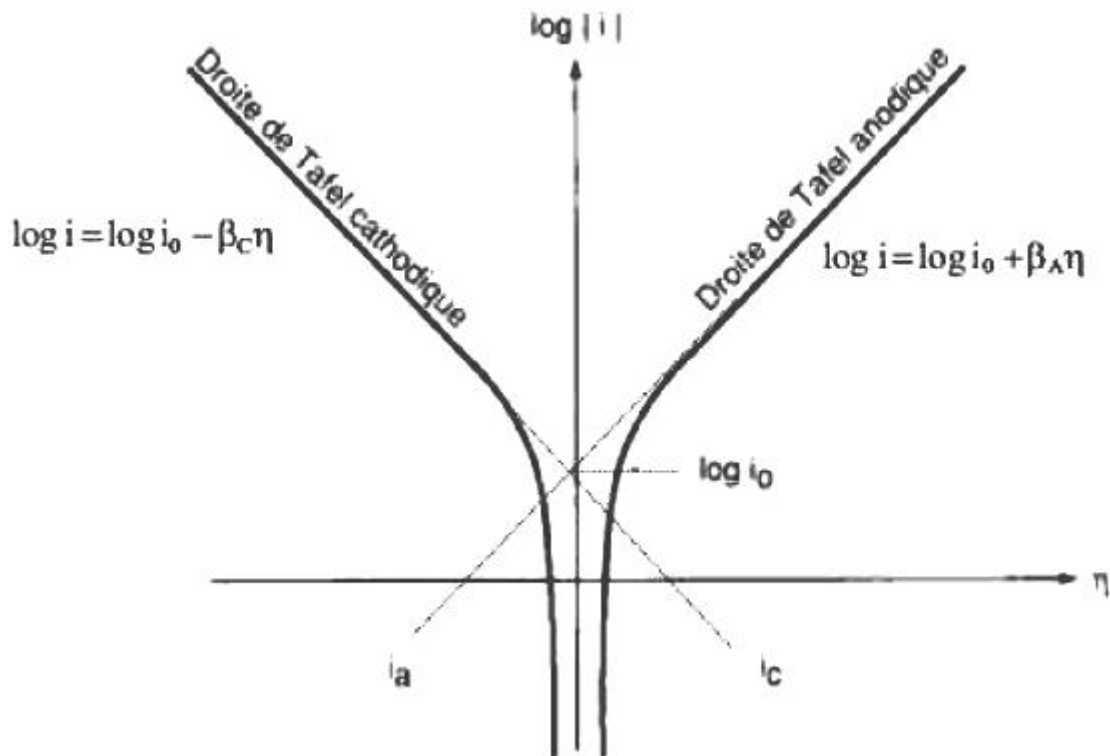


Fig. I.24: Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière [5].

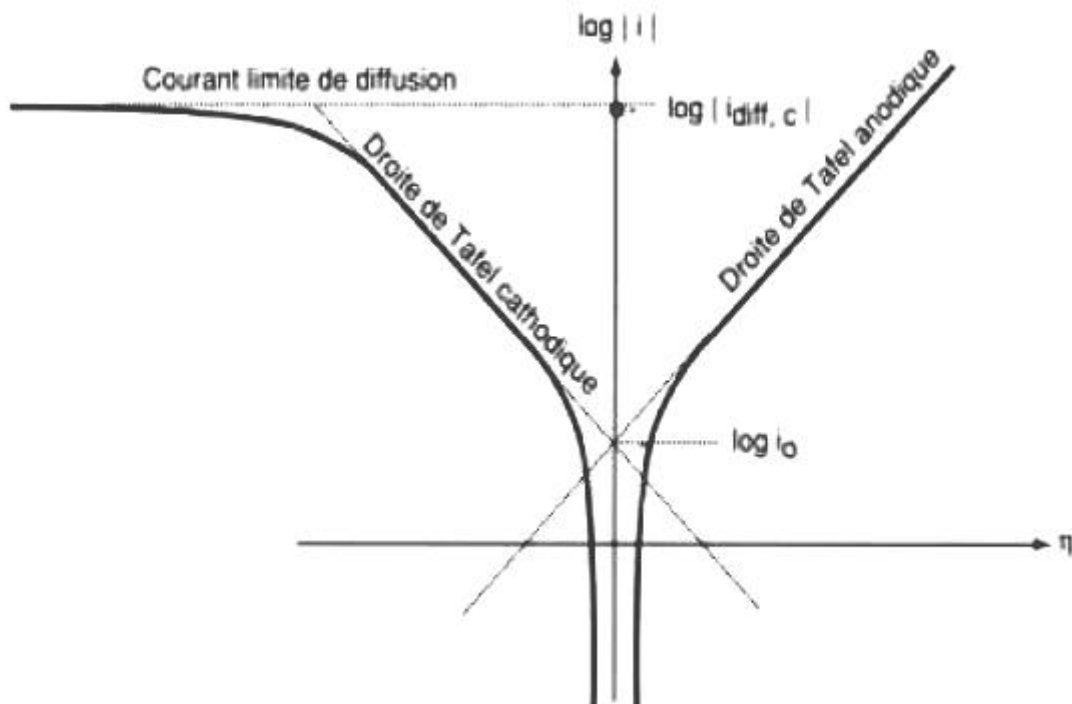


Fig. I.25: Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce [5].

I.2.3. ANALYSE CRITIQUE DES METHODES DE MESURE :

La détermination du courant de corrosion par les mesures de perte de matière, le tracé de courbes de polarisation ou la mesure d'impédance sont actuellement les principaux moyens permettant de comparer les vitesses et potentielles de corrosion.

Les résultats des mesures électrochimiques et des mesures de quantité de matière, sont exploités avec la loi de Faraday pour déterminer la cinétique de corrosion. Cette loi relie le volume de matière corrodée au courant de corrosion i_{corr} , mais elle ne peut être appliquée en toute rigueur que dans le cas d'une corrosion uniforme, pour pouvoir corrélérer cette vitesse de dissolution à une dégradation réelle du matériau (diminution d'épaisseur, par exemple). La corrosion localisée conduit en effet à une dégradation plus rapide des matériaux que la corrosion généralisée, à volume de matière dissoute équivalent.

Ces méthodes d'évaluation de la cinétique de corrosion ne donnent ensuite pas d'informations sur la morphologie des défauts engendrés, susceptibles de modifier notablement le comportement d'acier au voisinage de son surface, ni sur le niveau de localisation de la corrosion. Les mesures électrochimiques (courbes de polarisation), en particulier, ne prennent pas en compte l'architecture d'acier, comme la formation d'interphases lors de l'élaboration.

De manière générale, la comparaison des valeurs de courants galvaniques obtenus par ces différentes méthodes est difficile à faire car les essais présentés dans la littérature diffèrent par la nature des aciers étudiés, leur mode d'élaboration ou de préparation, ou bien tout simplement la nature de l'environnement choisi (température, salinité, ...). Toutefois, même dans des conditions expérimentales identiques, les valeurs de densité de courant varient suivant les méthodes de mesures employées.

I.3. PROTECTION CONTRE LA CORROSION :

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même : enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [3].

I.3.1. MESURES PREVENTIVES :

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [7].

I.3.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux :

Il sera possible de lutte contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- Domaine d'utilisation ;
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques ;
- Traitements sélectionnés ;
- Prix et disponibilité des matériaux [7].

I.3.1.2. Prévention par une forme adaptée des pièces :

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie.

I.3.2. LES MOYENS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION :

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- Protection par revêtements ;
- Protection électrochimique ;
- Protection par inhibiteurs de corrosion [7].

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure I.26 indique quels sont ces moyens :

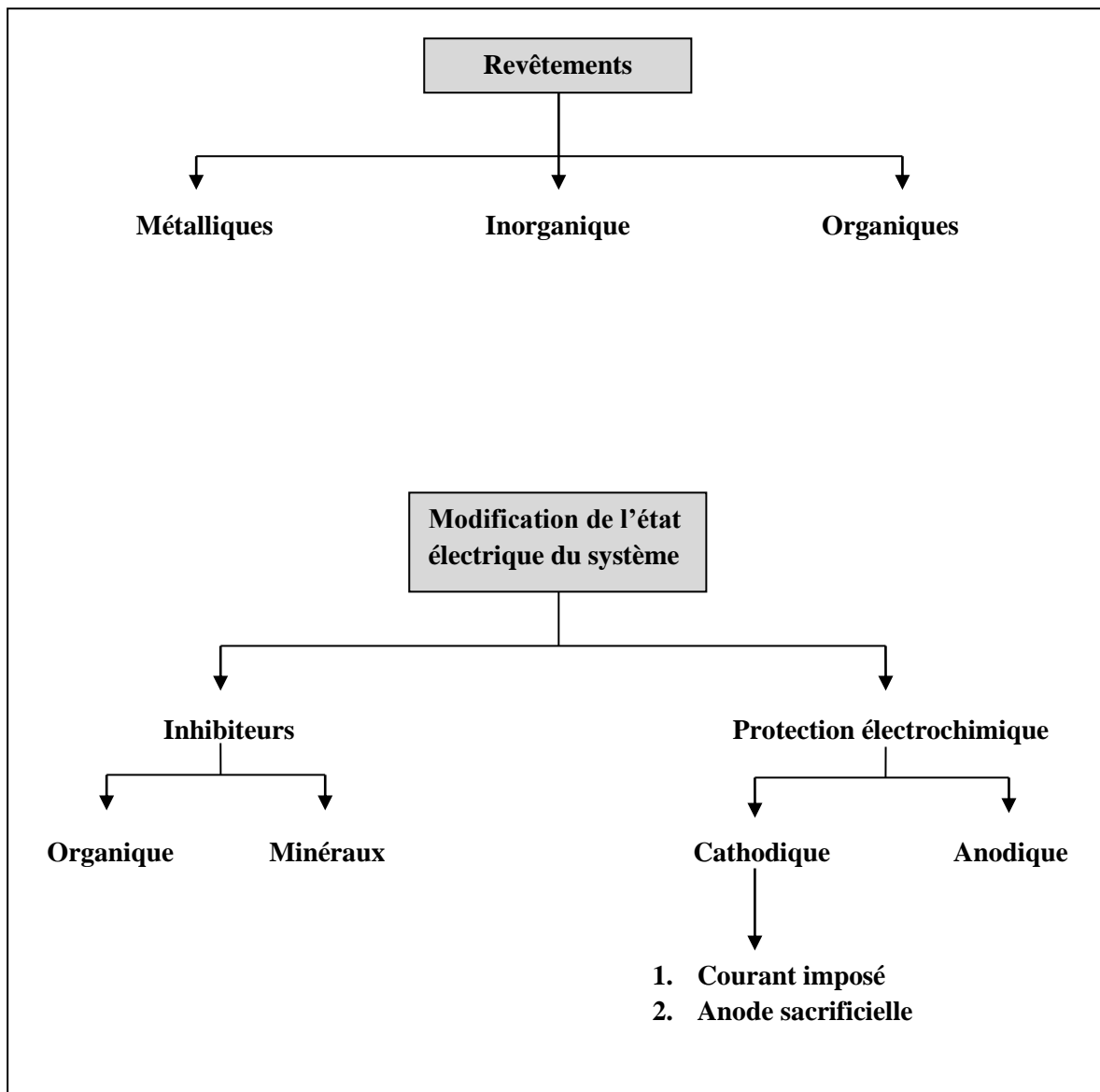


Fig. I.26: Les moyens de protection contre la corrosion [3].

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I

Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses, utilisées dans ce mémoire. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués est également donnée.

II.1.MATERIAUX:

Dans le cadre de ce travail nous avons préparé des échantillons à partir des cylindres découpés aux différents pipelines d'acier N80 (Fig. II.1), ces échantillons ont pris d'aqueduc de la région de Biskra le tableau (Tab II.1) explique les caractéristiques aux cylindres découpés.



Fig. II.1: *Cylindres découpés aux pipelines.*

Tableau II.1: *Les caractéristiques des cylindres découpés.*

	Lieu	Diamètre externe (mm)	Diamètre interne (mm)	épaisseur (mm)
Cylindre (1)	Lioua	150	145	5
Cylindre (2)	Zribet Eloued	80	77	3
Cylindre (3)	Chaaiba	200	194	6
Cylindre (4)	Loutaya	300	292	8

Les échantillons de notre étude pris des pipelines de même acier c'est N80, la composition chimique de cet acier est présentée dans le tableau suivant :

Tableau II.2: *La composition chimique de l'acier N80 (en % massique)*

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu
Acier N80	0,24	0,22	1,19	0,01 3	0,00 4	0,03 6	0,02 1	0,02 8	0,00 6	0,01 7	0,01 1	0,01 9

II.1.1. STRUCTURE METALLOGRAPHIQUE ET DURETE :

Pour obtenir une image de la structure métallographique par microscope optique, il faut d'abord préparer l'échantillon par le polissage sur une polisseuse mécanique, avec papiers abrasifs de différentes granulométries du 180, 220, 400, 600,800, en suite sur tissus feutré avec addition du lubrifiant et de la patte diamantée comme dans la figure II.2. Après chaque polissage l'échantillon est nettoyé à l'eau distillée, séché puis attaqué chimiquement par le réactif approprié (nital 4%), durée d'attaque 1à3 secondes.

**Fig. II.2:** *L'échantillon préparé pour le microscope optique.*

La structure métallographique montre que notre acier a une structure austéno-ferrique comme dans la figure II.3.

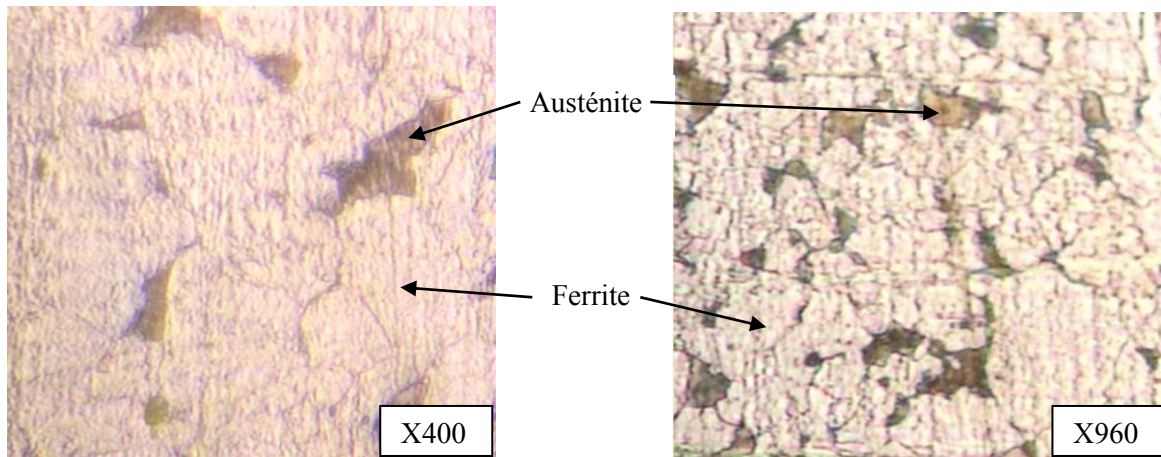


Fig. II.3: Structure métallographie de l'acier N80.

La mesure de la dureté Vickers d'un échantillon de l'acier N80 à l'état de réception donne une valeur moyenne égale à 252,27.

La structure métallographique par Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) avant l'attaque chimique par (nital 4%), montre que l'acier N80 a une structure austéno-ferrique comme dans la figure II.4.

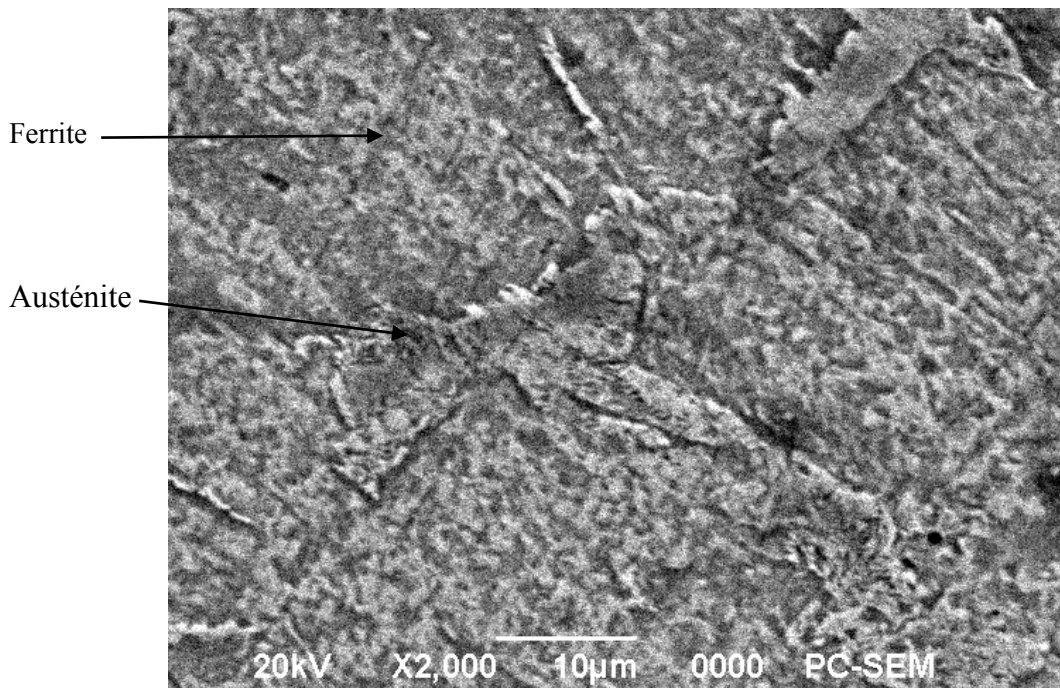


Fig. II.4: structure métallographie de l'acier N80 par MEB.

Dans notre étude les échantillons des pipelines malheureusement sans annuaire pour l'analyse d'évolution de corrosion, on a trouvé quelques analyses physico-chimiques du (sol, eau) ou les échantillons ainsi la composition chimique des pipelines (acier N80) mais l'annuaire des pipelines pour suivre les développements du phénomène de corrosion pas trouvé, donc on a passé a les méthodes d'évaluation de corrosion au niveau de laboratoire.

II.2. EVALUATION DE LA CORROSION:

II.2.1. PREPARATION DES MILIEUX:

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers des solutions aqueuses ayant une différence soit en pH, soit en nature chimique ou en température. Pour cela, on a préparé 06 milieux différents pour les tests de polarisation présentés dans le tableau II.3 :

Tableau II.3 : *Milieux de polarisation.*

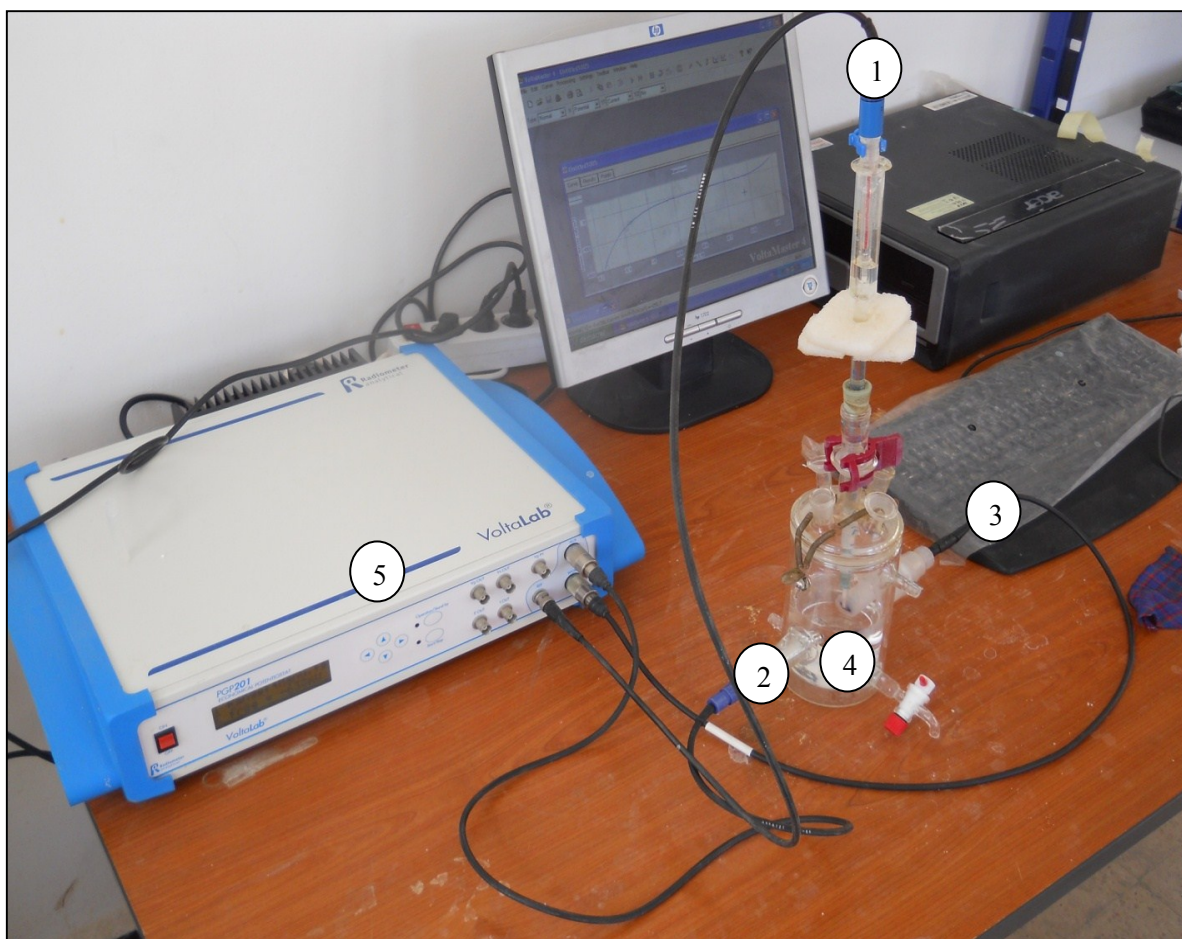
Milieu M	Composition chimique	pH
M1	HCl 1mol/l (21.375 ml HCl + 250 ml eau distillé)	0.83
M2	HCl 10 ⁻¹ mol/l (2.13 ml HCl + 250 ml eau distillé)	1,5
M3	HCl 10 ⁻² mol/l (0.21 ml HCl + 250 ml eau distillé)	1,8
M4	NaCl 90 gr/l (22.5 gr NaCl + 250 ml eau distillé)	7,72
M5	NaCl 30 gr/l (7.5 gr NaCl + 250 ml eau distillé)	neutre
M6	NaCl 3 gr/l (0.75 gr NaCl + 250 ml eau distillé)	neutre
M7	M4 à la température 70 C°	7,72

II.2.2. MESURES ELECTROCHIMIQUES :

La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydoréduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation non stationnaire (non agitation) et la mesure de la réponse en courant nécessitent un appareillage comprenant trois électrodes reliées à un potentiostat: une électrode de travail (matériau étudié), une électrode de référence (au calomel saturé) et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine). Un potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode, le potentiostat équipé par un microordinateur pour tracer les courbes de polarisation à l'aide d'un logiciel (Volta Master 4).

Pour obtenir des courbes $i = f(E)$ dans des conditions identiques pour tous les matériaux, une cellule spécialement conçue pour les mesures électrochimiques est utilisée (Fig. II.5).



- ① électrode de référence, ② électrode inerte, ③ électrode de travail.
④ Cellule électrochimique, ⑤ potentiostat.

Fig. II.5: Montage de la cellule du test de polarisation.

Les électrodes de travail utilisées sont constituées par des morceaux circulaires de diamètre 1.45cm, chaque morceau prend sa place dans un porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est 1 cm². Les électrodes de travail sont polies aux papiers abrasifs 120, 180, 340,600 et 800. On a préparé 07 électrodes de travail pour le test de polarisation sont : éch1 éch07. Les échantillons ainsi préparés avant chaque essai, sont introduits dans la cellule comme a présenté dans la figure II.6. Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées en mode potentiostatique, après stabilisation au potentiel de corrosion.



Fig. II.6: *L'échantillon préparé pour le test de polarisation.*

Le tableau II.4 présente le milieu et la vitesse de balayage du potentiostat pendant le test de polarisation de chaque échantillon.

Tableau II.4: *les électrodes de travail.*

Electrodes de travail	milieu	Vitesse de balayage (mV/sec)	Température (C°)
Ech1	M1	1	29
Ech2	M2	1	25
Ech3	M3	1	28
Ech4	M4	5	27
Ech5	M5	5	27
Ech6	M6	5	30
Ech7	M7	5	70

La mesure de I_{corr} a permis de déterminer la vitesse de corrosion de l'acier, il est très important de signaler que cette mesure a été effectuée en utilisant la mesure de la résistance de polarisation R_p . La résistance de polarisation est définie comme étant la pente de la courbe $E = f(i)$ au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{\text{éq}}} \quad R_p \text{ en } \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \quad (\text{II.1})$$

Lorsque la corrosion est uniforme et si les deux réactions anodique et cathodique sont sous le contrôle du transfert électronique ou du transfert de masse pour la réaction cathodique, R_p est convertie en courant de corrosion I_{corr} par application de la relation de Stern et Geary [18].

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{II.2})$$

Il est très important de signaler aussi que nous avons adopté trois critères pour évaluer la corrosion :

- La vitesse de corrosion I_{corr} .
- Le potentiel de corrosion E_{corr} .
- La résistance à la corrosion par piqûre ΔE [19], l'équation mathématique peut être exprimée par (II.3) :

$$\Delta E = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}} \quad (\text{II.3})$$

E_{pit} est le potentiel de piqûre

II.2.3. TEST D'IMMERSION :

Le test d'immersion a pour but d'étudier l'influence de corrosion par les ions chlorure en différent milieux (acide et alcalin) on a prend HCl et NaCl sur toujours notre acier N80. Il permet d'estimer la vitesse de corrosion en :

- Masse par unités de surface et de temps $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{j}$.

Nos échantillons n'ont pas les mêmes dimensions (épaisseur et diamètre). On a préparé dix échantillons polis aux papiers abrasifs 120, 180, 320, 600 et 800, on a couvert chaque échantillon par le vernis sauf la surface polie (Fig.II.8). La mesure des poids et des surfaces des échantillons sont résumés dans le Tableau II.5 et les outils de l'essai schématisé sur la figure II.7.

Tableau II.5: Poids et surface des échantillons.

Echantillons	Poids (mg)	Surfaces (dm²)
A₁	7,9983	$2,0925 \cdot 10^{-2}$
A₂	8 ,0202	$2,072 \cdot 10^{-2}$
A₃	8,2535	$2,03 \cdot 10^{-2}$
A₄	8,7708	$2,10 \cdot 10^{-2}$
A₅	8,8052	$1,974 \cdot 10^{-2}$
B₁	8,2215	$2,28 \cdot 10^{-2}$
B₂	7,6470	$1,9575 \cdot 10^{-2}$
B₃	8,2349	$2,114 \cdot 10^{-2}$
B₄	7,9234	$2,1316 \cdot 10^{-2}$
B₅	9,3055	$2,03 \cdot 10^{-2}$

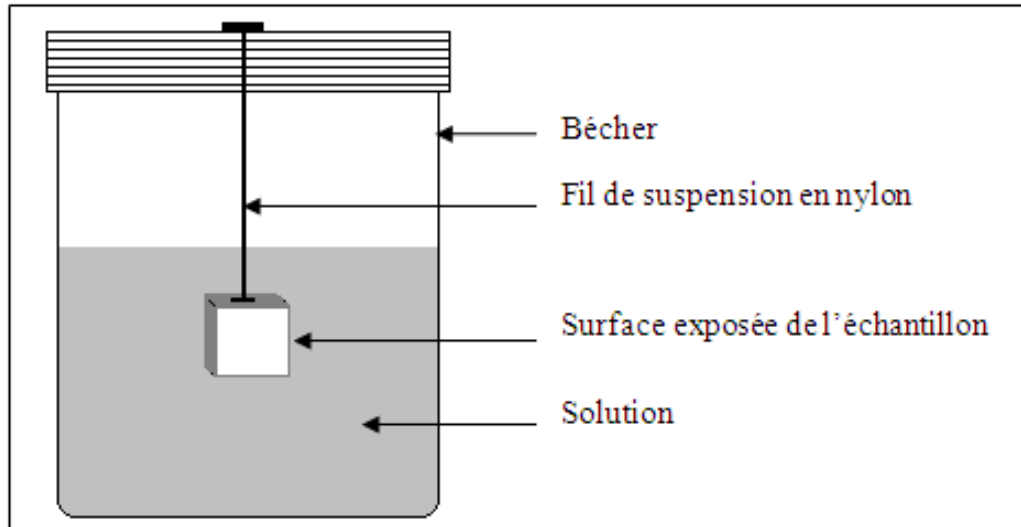


Fig. II.7: Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue.

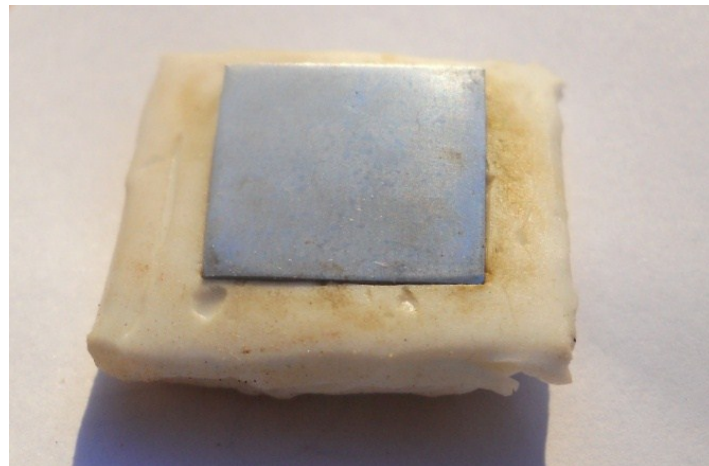


Fig. II.8: L'échantillon préparé pour le test d'immersion.

II.2.3.1. Déroulement d'essai :

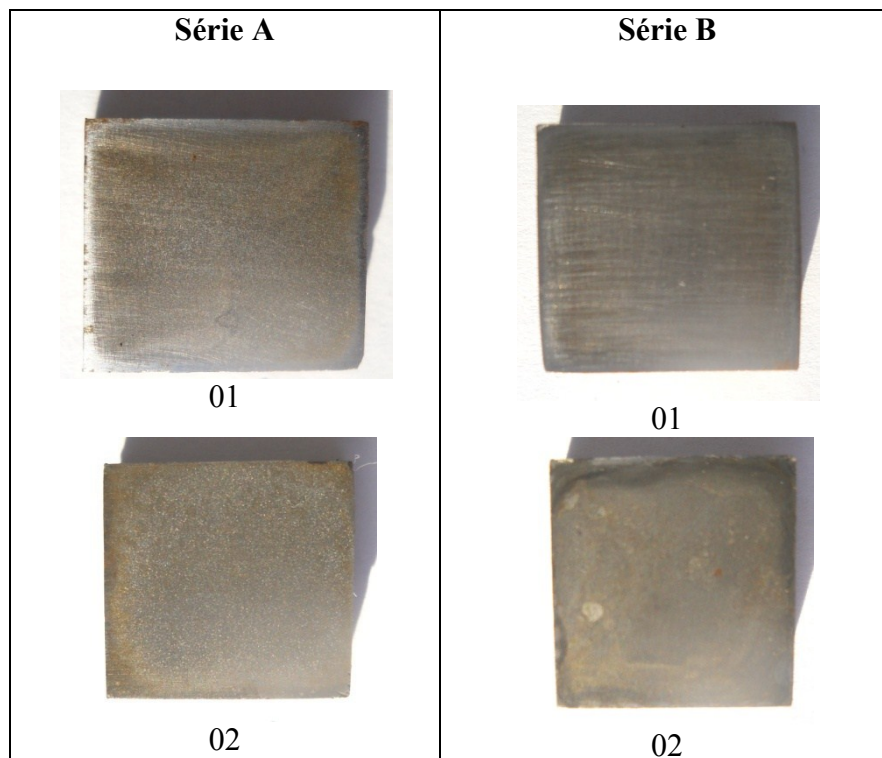
Deux séries d'échantillons (A et B) sont préparées. Chaque série contient cinq échantillons, le milieu d'immersion de la série A est une solution HCl 1mol/l de pH =1, et celui de la série B est une solution NaCl 30 gr/l, où on a remarqué que le pH de la solution NaCl 30 gr/l a été de 7,48.

Le temps d'immersion des échantillons est présenté dans le tableau II.6.

Tableau II.6: *Temps d'immersion des échantillons.*

Temps d'immersion Séries	T₁= 120 heures	T₂= 240 heures	T₃= 360 heures	T₄= 480 heures	T₅= 600 heures
Série A	A₁	A₂	A₃	A₄	A₅
Série B	B₁	B₂	B₃	B₄	B₅

Après chaque temps d'immersion **T₁**, **T₂**, **T₃**, **T₄** et **T₅** on enlève l'isolant (silicone) qui recouvre les échantillons, puis on procède à un polissage à l'alumine pendant 10 secondes pour éliminer les produits de corrosion (Fig. II.9), en fin on mesure le nouveau poids des échantillons par le sensible balance (Fig. II.10).



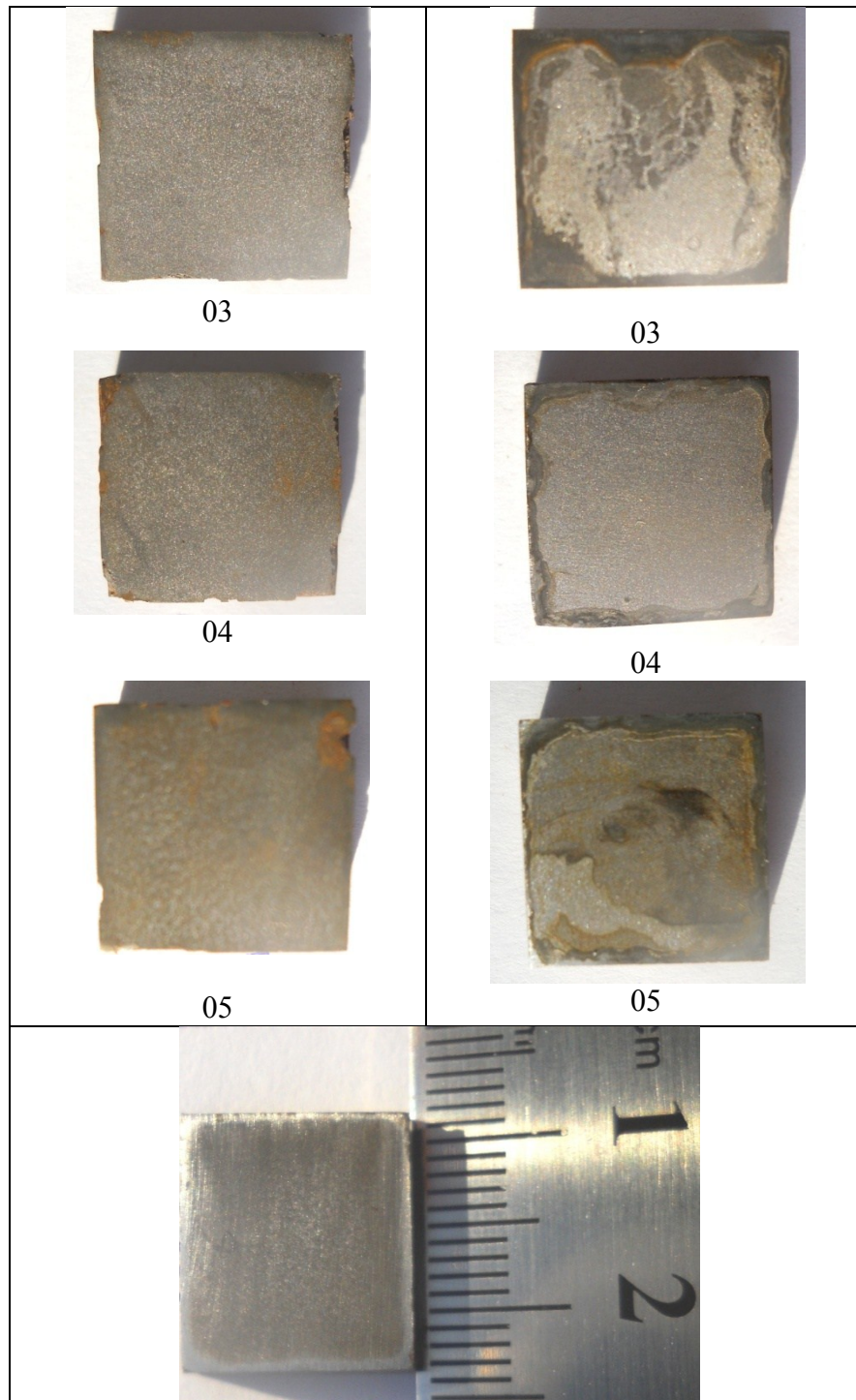


Fig. II.9: *Les échantillons préparées pour mesure le nouveau poids après le test d'immersion.*



Fig.II.10: Balance très sensible marque sartorius LE225D.

II.3. EXAMEN DE SURFACE :

La connaissance de la structure métallurgique du matériau étudié est un essentiel pour la compréhension des phénomènes intervenant en corrosion. Les techniques utilisées pour notre étude sont le microscope optique pour l'observation et la diffraction des rayons X pour la caractérisation des produits de corrosion.

II.3.1. le Microscopie optique :

Le microscope optique est utilisée de déterminer la structure métallographique d'une part, et d'autre part, de caractériser l'état de dégradation des échantillons tel que les piqûres qui apparaissent après les tests de corrosion (polarisation ou immersion). Le microscope utilisé dans cette étude est un microscope équipé d'un appareil photo numérique (Fig.II.11).



Fig. II.11: *Le microscope optique.*

II.3.2. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Les photos réalisées par un MEB de marque JEOL (JSM-6390LV) du laboratoire des RX à l'université de Biskra (Fig.II.12).

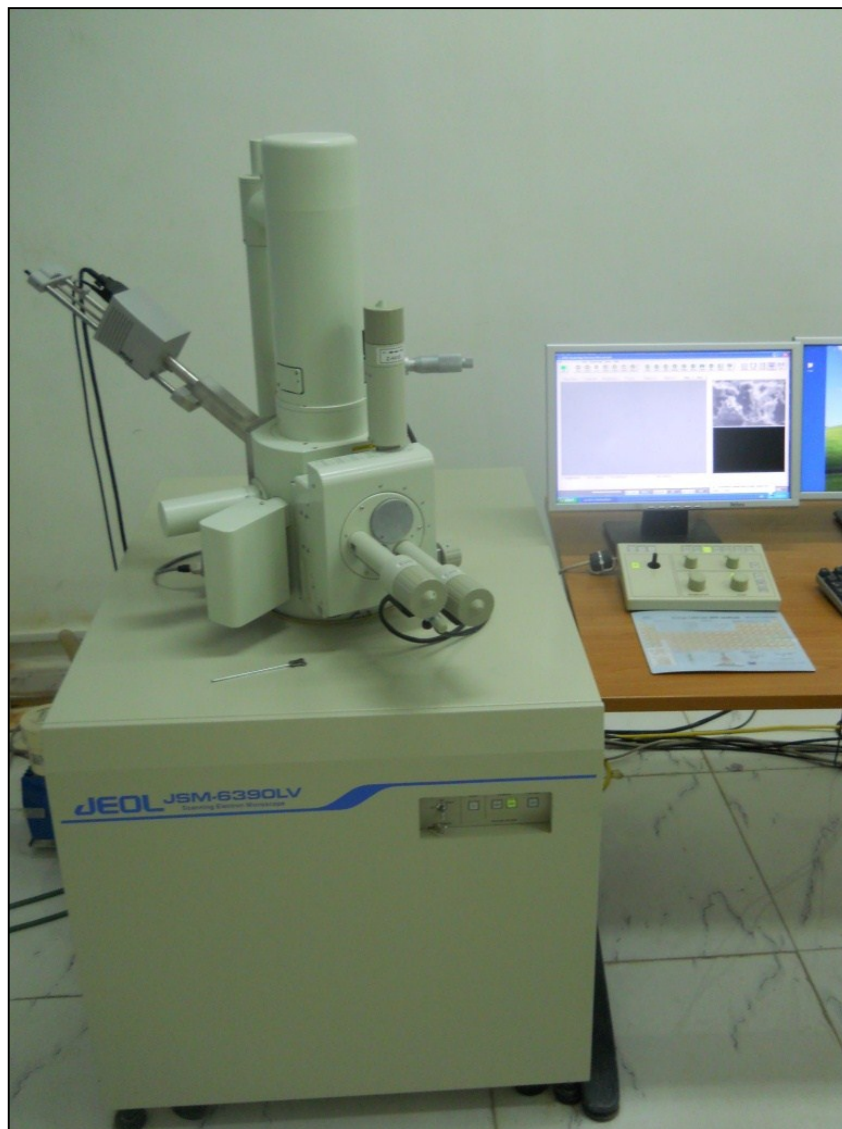


Fig. II.12: MEB marque JEOL (JSM-6390LV).

II.3.3. La diffraction des rayons X :

Afin de déterminer la nature des composés formés après le test de polarisation, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE du laboratoire des RX à l'université de Biskra (Fig. II.13).



Fig. II.13: *Diffractomètre de rayons X (BRUKER D8 ADVANCE).*

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce travail on s'intéresse beaucoup plus à l'influence du milieu sur le comportement électrochimique de notre acier. Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. À partir de cette définition et selon la finalité industriel de notre acier, on a basé dans notre étude sur :

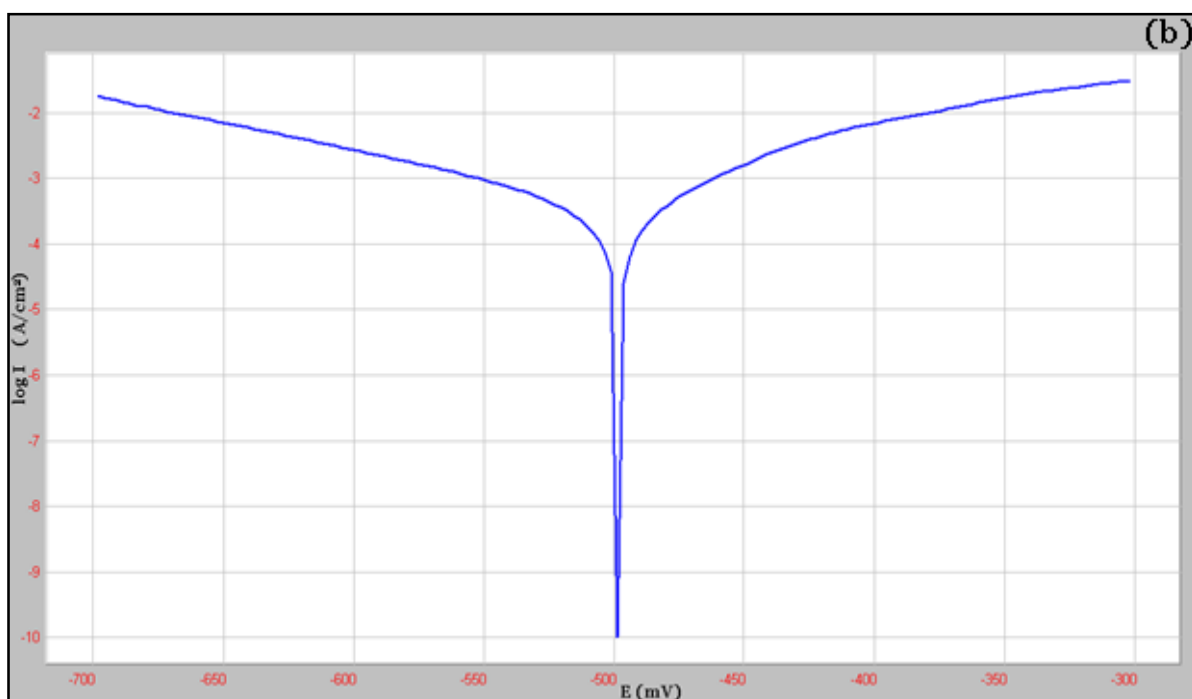
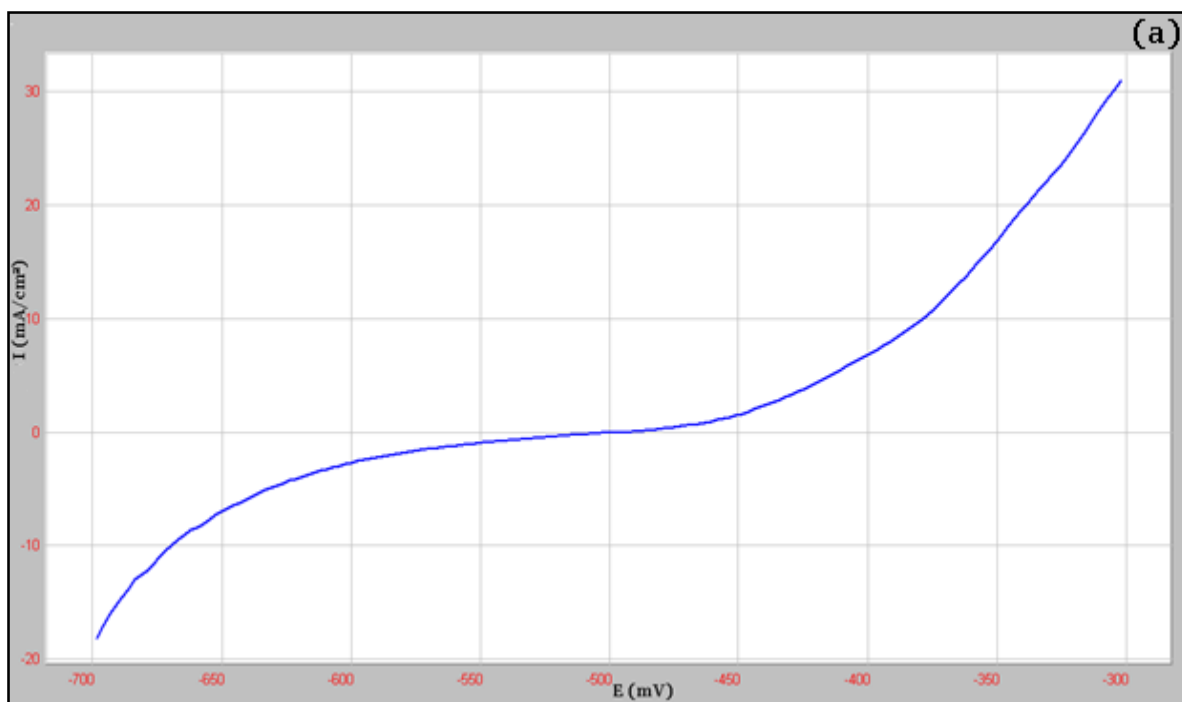
- **L'influence de PH sur la passivité de l'acier N80 :** Sous certaines conditions notamment le pH du milieu, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes, oxydes ou sels. Si ce film est suffisamment imperméable et adhérent à la surface du métal, la vitesse de dissolution anodique peut être réduite de façon drastique (sans être toutefois strictement annulée), entraînant la passivation du métal [17]. A cause de ce grand intérêt de la passivité, on l'a étudié pour différents pH.
- **L'influence des anions (Cl⁻) :** Les anions Cl⁻ se trouvent en concentration variable dans les sols, où ils jouent un grand rôle dans la corrosion des tubings.
- **Influence de la température :** qui a une grande influence sur la corrosion. on a étudié l'effet d'une température de 70°C dans un milieu NaCl (90 gr/l).

III.1. INFLUENCE DE PH SUR LA PASSIVITE DE L'ACIER N80 :

Pour étudier la passivation de notre acier N80 on a réalisé deux tests de polarisations, l'un dans milieu acide chlorhydrique HCl (M1) et l'autre dans un milieu neutre solution chlore de sodium NaCl (M4).

III.1.1.Milieu acide chlorhydrique HCl (1 mol/l) (m1) :

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier N80 en milieu acide chlorhydrique (M1) sont présentées dans les figures III.1. (a), (b) et (c). Le tableau(III.1) présente les résultats de l'expérience de polarisation potentiodynamique de l'acier N80. Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ - 501.4 mV (Fig. III.1. c). Au potentiel de corrosion les deux réactions anodique et cathodique sont sous le contrôle du transfert électronique tafélien (Fig. III.1.b). La polarisation anodique augmente la vitesse de dissolution active jusqu'à un point situé à -482.20 mV. Au-delà, la densité de courant, augmente rapidement (Fig. III.1. a).



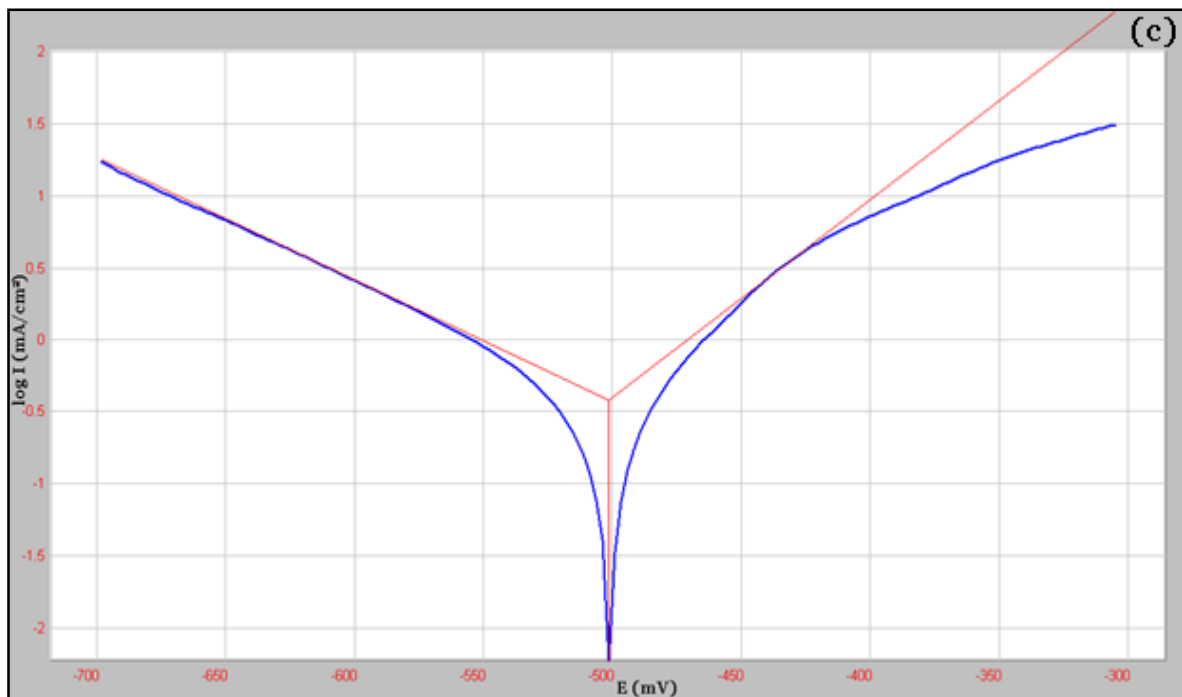


Fig. III.1: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M1) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).

Tableau III.1: Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans HCl 1 mol/l.

Echantillon	R_p ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	B_c (mV)	B_a (mV)	I_{corr} (mA m^{-2})	E_{corr} (mV)	E_b (mV)	ΔE (mV)
Acier N80 (éch1)	53,78	-117,7	72,9	0,3768	- 501,4	- 446,2	55,2

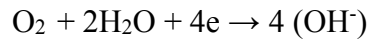
La courbe de polarisation anodique de l'acier N80 comporte donc deux domaines de potentiel :

- Le domaine actif ;
- Le domaine transpassif ;
- Le domaine actif :

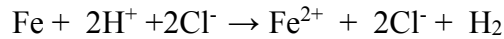
Situé entre E_{corr} et $E_b = - 446,2 \text{ mV}$, dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier N80 selon l'équation : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Les électrons libérés par la dissolution active sont repris par les protons du milieu pour former des molécules de gaz hydrogène selon la réaction : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

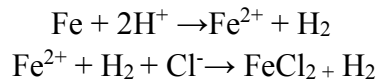
Le milieu (M1) est aéré, donc il contient une petite quantité d'oxygène dissous qui contribue dans la réduction des électrons libérés par la dissolution active selon l'équation :



En présence des ions Cl^- , il se forme le chlorure ferreux FeCl_2 sous forme ionique selon l'équation :



Les ions Cl^- ne participent pas directement à la réaction donc on peut simplifier la réaction précédentes :



La dissolution active de l'acier N80 selon l'équation $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ implique un transfert de charges à l'interface métal-électrolyte. Des cations Fe^{2+} solubles, hydratés, se forment et passent dans la solution. La cinétique de la réaction obéit généralement à l'équation de Butler-Volmer (I.17). La densité de courant partiel anodique augmente de façon monotone avec le potentiel. Le domaine actif dans l'acide chlorhydrique est petit (de - 501,4 à - 446,2 mV). Le type de corrosion est une corrosion uniforme avec une vitesse $I_{\text{corr}} = 0.3768 \text{ mV}$.

➤ Le domaine transpassif :

Après E_b il arrive le domaine transpassif, l'état de surface de l'acier N80 dans le domaine transpassif n'est pas unique et il y a d'augmentation du courant aux potentiels élevés (Fig. III.1.a) car des amorces de piqûres se forment par la dissolution transpassive, alors la corrosion dans ce domaine est une corrosion par piqûres, on observe bien que le domaine transpassif commence à un potentiel bas - 446,2 mV ce qui augmente le risque de la corrosion par piqûre $\Delta E = 55,2 \text{ mV}$.

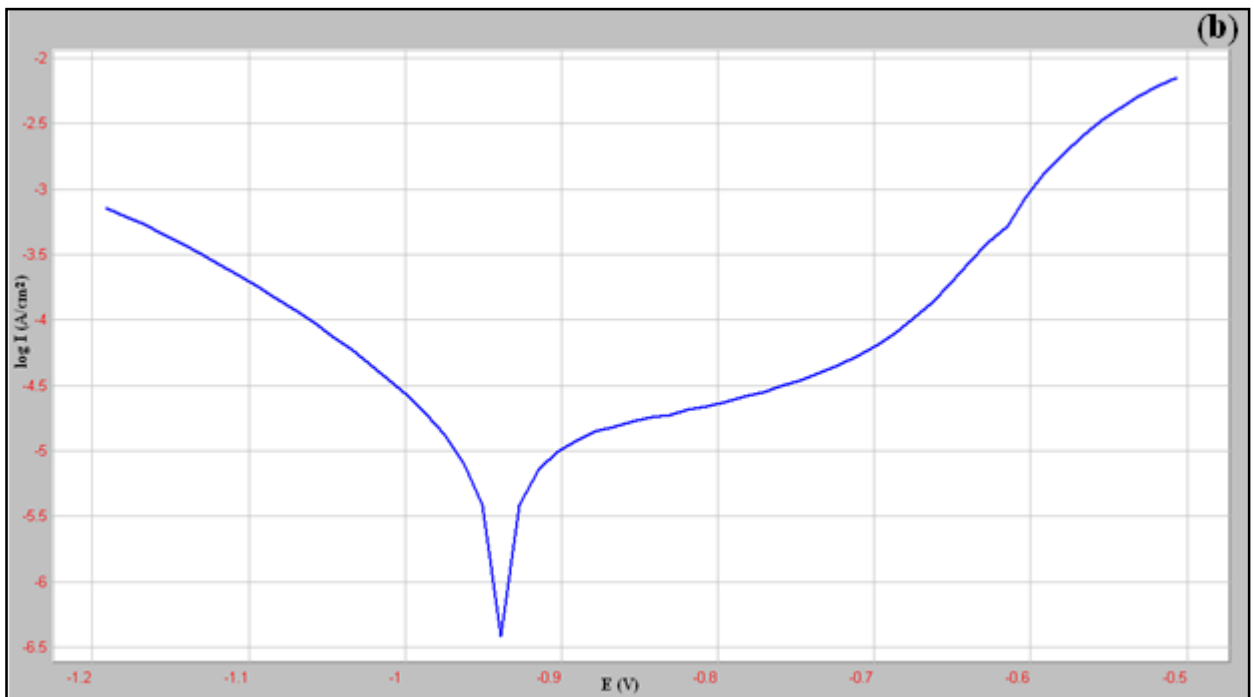
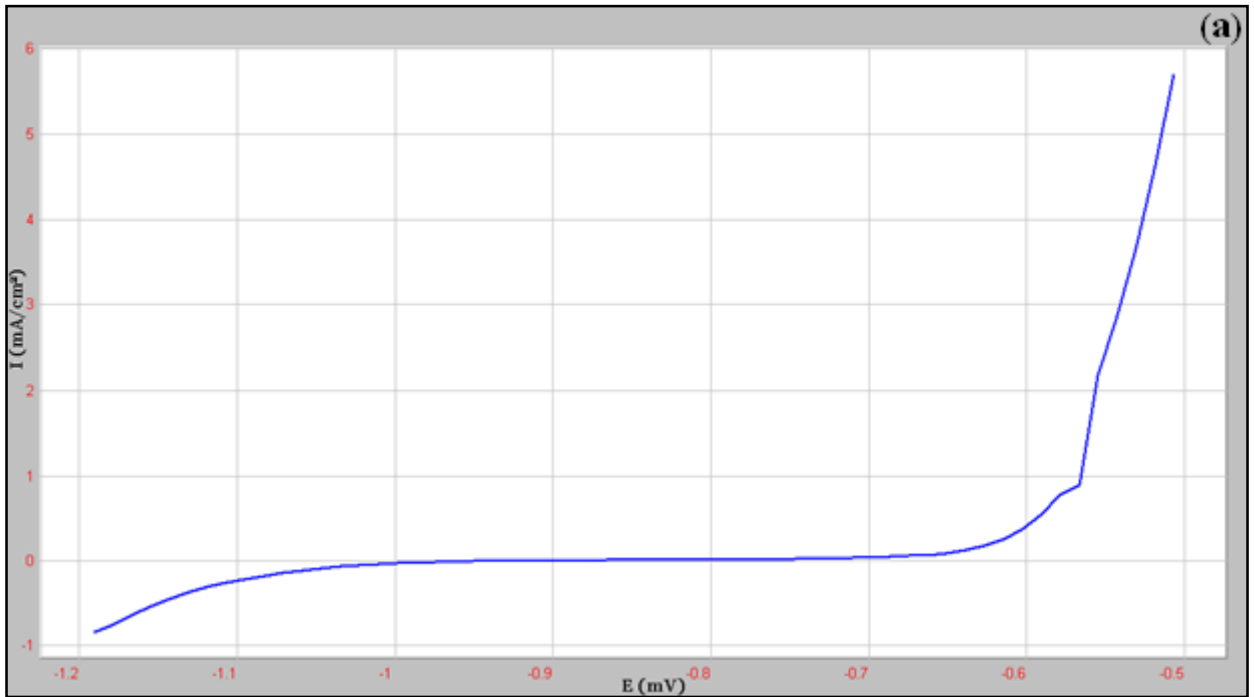
➤ Le domaine passif :

À partir des résultats ci-dessus le courant n'a pas été stabilisé ni aux bas potentiels ni aux potentiels élevés, c'est une preuve qu'il n'y a pas une passivité efficace. Alors la passivité de l'acier N80 n'est pas efficace dans le milieu HCl. Ce résultat confirme que les ions Cl^- est responsables de l'absence d'une passivité efficace de l'acier N80. Ce grand inconvénient nous exige à étudier l'influence des ions Cl^- en détail.

III.1.2.Milieu neutre solution chlore de sodium NaCl (90 gr/l) (M4) :

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier N80 en milieu neutre (M4) sont présentées dans les figures III.2.a, b et c. Le tableau.III.2 présente les résultats de l'expérience de polarisation potentiodynamique de l'acier N80. Le potentiel de corrosion

de l'acier vaut environ -739 mV (Fig. III.2. c). Il est évident que la réaction anodique sous le contrôle de transfert électronique tafélien et la cinétique de dissolution suit l'équation de Butler- Volmer.



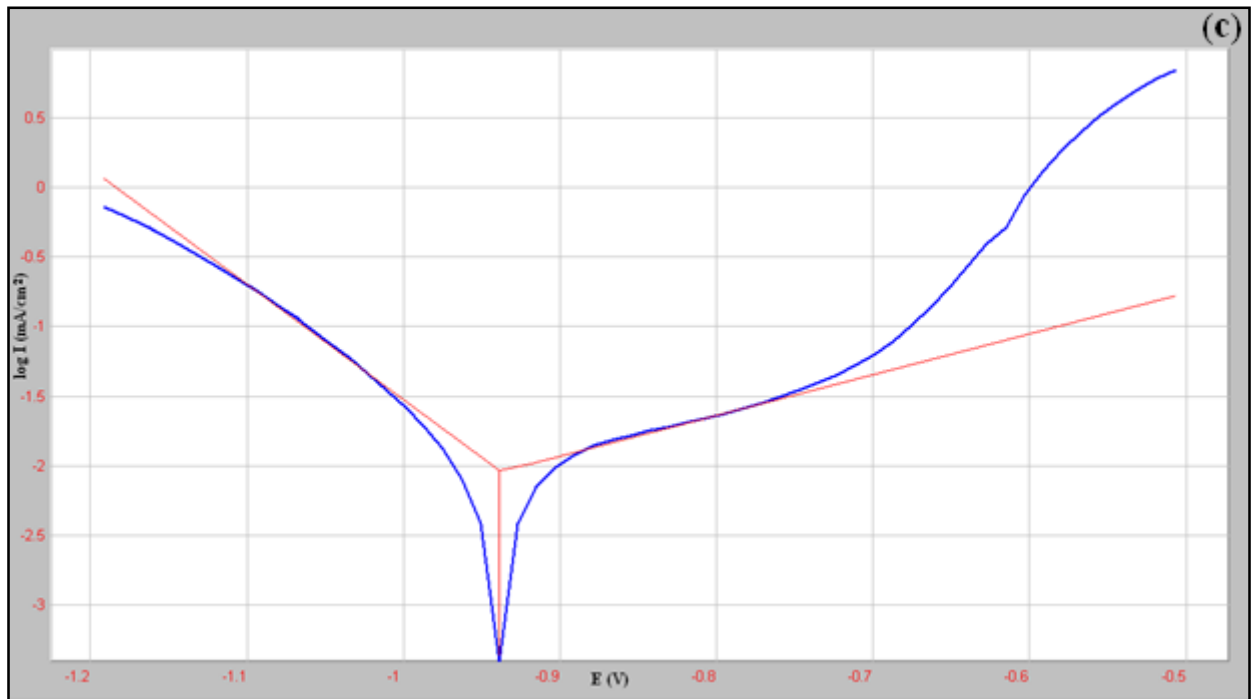


Fig. III.2: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M4) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).

Tableau III.2: Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans NaCl 90gr/l.

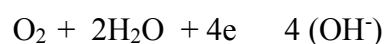
Echantillon	R_p ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	B_c (mV)	B_a (mV)	I_{corr} (mA m^{-2})	E_{corr} (mV)	E_b (mV)	ΔE (mV)
Acier N80 (éch4)	4020	-140,1	262	0,00972	- 939	- 675	264

La courbe de polarisation anodique de l'acier N80 comporte donc deux domaines de potentiel :

➤ Le domaine actif :

Situé entre E_{corr} et $E_b = - 675 \text{ mV}$, dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier selon l'équation : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}$

Les électrons libérés de la dissolution active sont repris par l'oxygène dissous selon l'équation :



La dissolution active de l'acier N80 implique un transfert de charges à l'interface métal-électrolyte. Des cations Fe^{2+} solubles, hydratés, se forment et passent dans la solution.

La cinétique de réaction obéit généralement à l'équation de Butler-Volmer. La densité de courant partiel anodique augmente donc de façon monotone avec le potentiel.

Le domaine actif est petit (de -939 à -675 mV) et le type de corrosion est uniforme et sa vitesse est lente $I_{\text{corr}} = 0.00972$ mA parce que on a une corrosion limitée par le transport de l'oxydant qui est l'oxygène dissous.

➤ Le domaine transpassif :

Après E_b il arrive le domaine transpassif, à l'inverse du domaine actif, l'état de surface de l'acier N80 dans le domaine transpassif n'est pas unique et des piqûres se forment à cause de la dissolution transpassive, alors la corrosion dans ce domaine est une corrosion par piqûres, on observe bien que le domaine transpassif commence au potentiel bas -675 mV ce qui augmente le risque de la corrosion par piqûres et explique la résistance petite à la corrosion par piqûres $\Delta E = 264$ mV.

➤ Le domaine passif :

À partir des résultats ci-dessus le courant n'a pas été stabilisé aux potentiels bas, il augmente fortement au potentiel de piqûres car des amorces de piqûres se forment. C'est une preuve qu'il n'y a pas une passivité efficace de l'acier N80.

La figure III.3 explique la différence de la vitesse de corrosion entre deux valeurs de pH sachant que le milieu acide de $\text{pH} = 0.83$ et le milieu neutre de $\text{pH} = 7.72$.

On constate que la vitesse de corrosion dans le milieu acide chlorhydrique $I_{\text{corr}} = 0.3768$ mA plus élevé que dans le milieu neutre solution chlorure de sodium $I_{\text{corr}} = 0.00972$ mA, et la résistance à la corrosion par piqûres dans le milieu acide $\Delta E = 55,2$ mV plus petit par rapport dans le milieu neutre $\Delta E = 264$ mV.

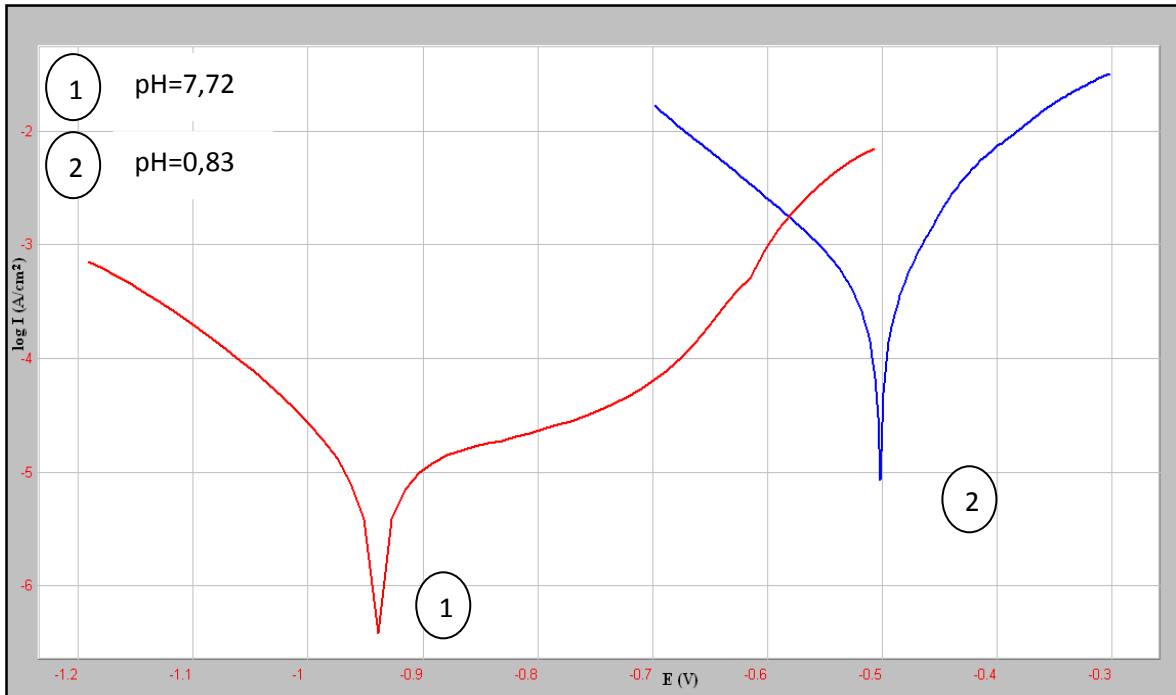


Fig. III.3: Courbe de polarisation à l'échelle logarithmique de l'acier N80 dans l'acide chlorhydrique M1 et solution chlore de sodium M4 de différentes valeurs de pH.

III.1.3. Test d'immersion de l'acier N80 en présence de NaCl (M5) et HCl (M1):

On a préparé deux séries d'échantillons A et B de l'acier N80, les échantillons de la série A ont été émergés dans le milieu (M1) et les échantillons de la série B ont été émergés dans le milieu (M5). Le temps d'immersion pour les deux séries sont T1 = 5 jours, T2 = 10,0625 jours, T3 = 15,2291 jours, T4 = 22 jours et T5 = 26,75 jours. Les résultats du test d'immersion sont présentés dans le tableau III. 3. Ces mêmes résultats sont représentés par la figure III.4.

Tableau III.3 : Résultats du test d'immersion pour la corrosion de l'acier N80 dans les milieux HCl (M1) et NaCl (M4).

les échantillons	poids avant le test (gr)	poids après le test (gr)	perte de masse (gr)	temps d'immersion (jours)	valeurs des surfaces polies (dm ²)	vitesse de corrosion (mg/dm ² .j)
A1	7,9983	7,9812	0,0171	5	0,020925	163,44
A2	8,0202	7,9778	0,0424	10,0625	0,02072	203,36
A3	8,2535	8,1494	0,1041	15,2291	0,0203	272,03
A4	8,7708	8,6346	0,1362	22	0,021	294,80
A5	8,8052	8,6039	0,2013	26,75	0,01974	400,15
B6	8,2215	8,2191	0,0024	5	0,0228	21,052
B7	7,647	7,6435	0,0035	10,0625	0,019575	17,76
B8	8,2349	8,2262	0,0087	15,2291	0,02114	27,02
B9	7,9234	7,9061	0,0173	22	0,021316	36,89
B10	9,3055	9,2842	0,0213	26,75	0,0203	39,22

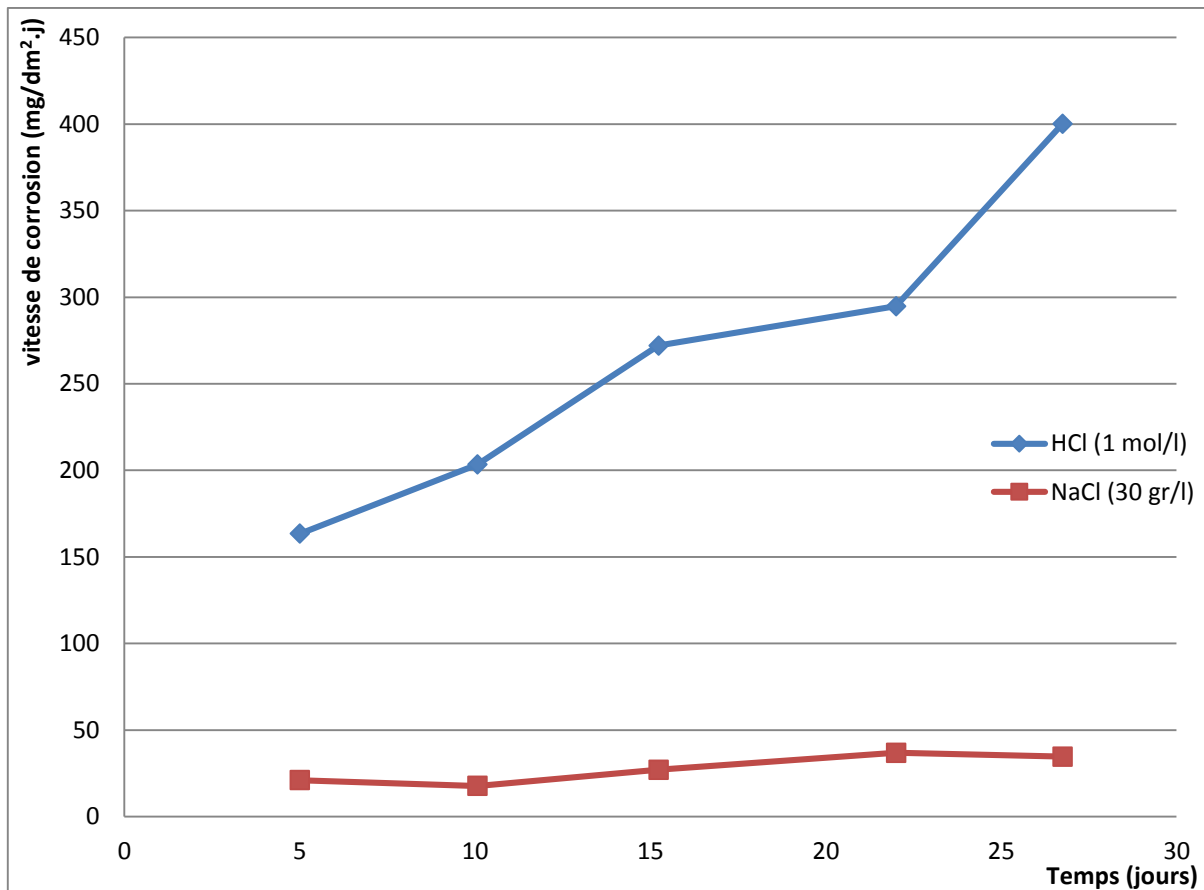
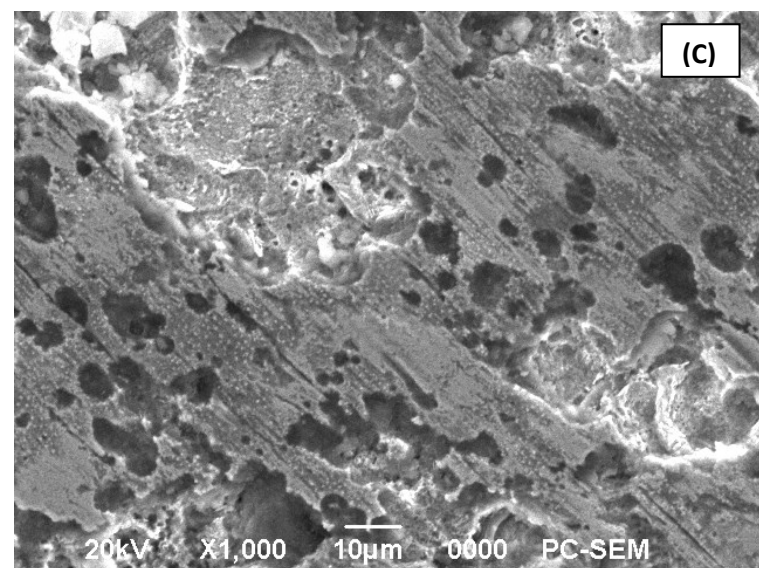
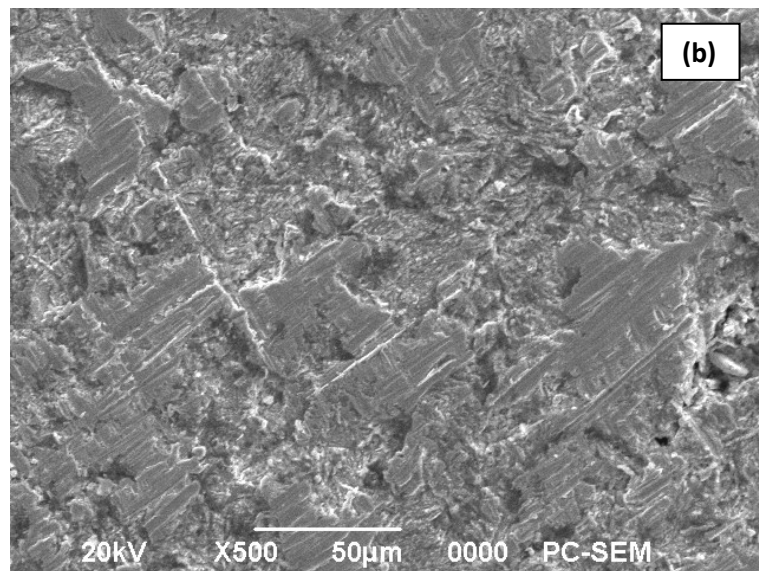
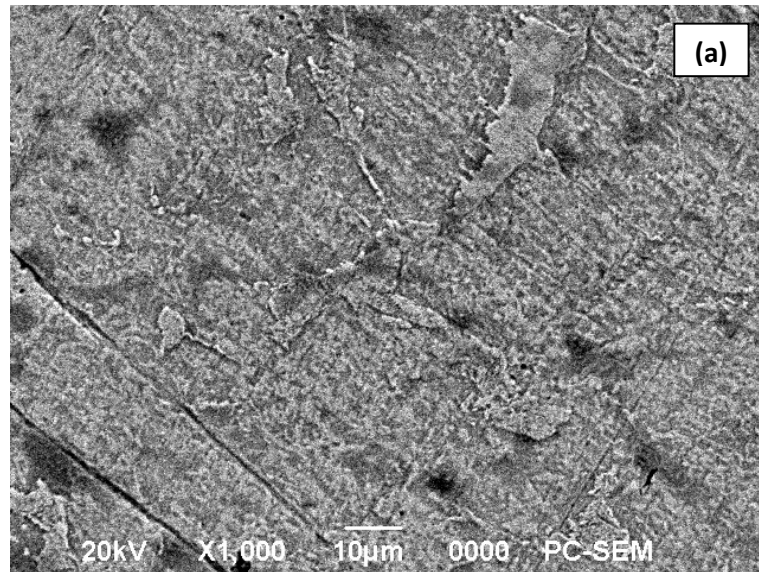


Fig. III.4: Courbe de Variation de la vitesse de corrosion de l'acier N80 en fonction de temps d'immersion.

On constate bien que la croissance de la vitesse de corrosion dans le milieu M1 (série A) est presque linéaire de la valeur 163,44 mg/dm².j correspond à 5 jours d'immersion à 400,15 mg/dm².j après 26,75 jours, par contre, dans le milieu M4 (série B) la vitesse de corrosion commence à augmenter à partir d'une petite valeur par rapport au milieu M1 et est égale 21,05 mg/dm².j et diminué après 10,06 jours d'immersion de valeur 17,76 mg/dm².j, et augmenter lentement à 39,22 mg/dm².j correspond à 26,76 jours d'immersion.

Ces résultats montrent que le milieu acide M1 de pH = 0,82 a une influence claire sur la vitesse de corrosion par l'effet des protons solvates H⁺ qui joue le rôle d'oxydant, par contre, dans le milieu neutre M4 de pH = 7,42 il y a une limitation de corrosion par le transport de l'oxydant qu'est l'oxygène dissous, cette limitation de transport de l'oxydant est due de la faible quantité de l'oxygène dissous [7].

La forme de corrosion est corrosion par piqûres dans les deux milieux M1 et M4 comme a présenté dans les figures III.5.



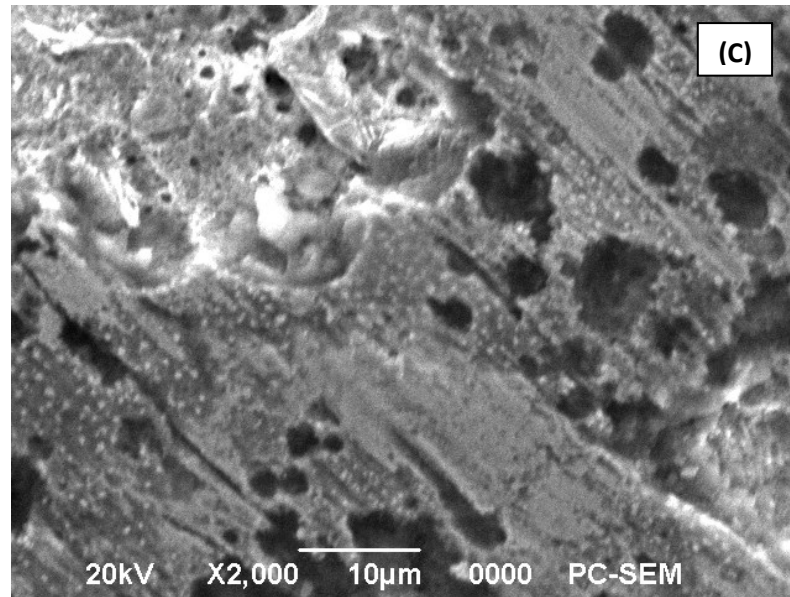
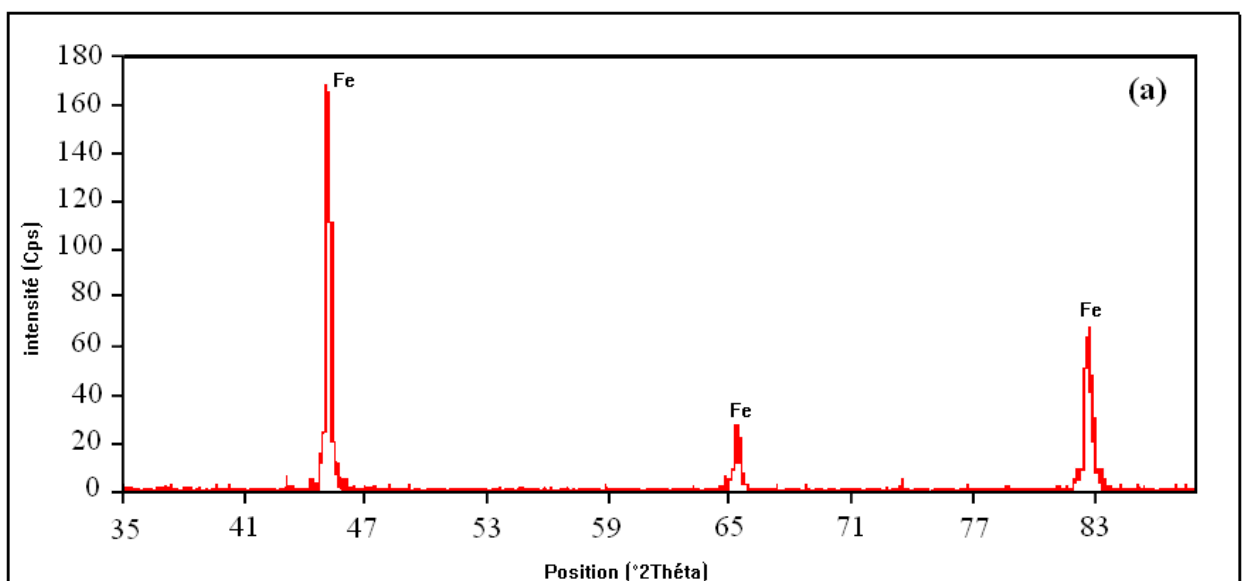


Fig. III.5: L'état de surface de l'acier N80 au MEB avant l'immersion (a), après l'immersion de 5 jours dans NaCl 30mg/l (b) et après l'immersion de 5 jours dans HCl 1 mol/l (c).

A partir des photos ci-dessus on observe bien que l'état de surface de l'acier N80 en milieu acide M1 bien piqué qu'en milieu neutre M4, et les piqués se présentent par différents dimensions (diamètre et profondeur).

La figure III.6 présente l'enregistrement des diffractogrammes des rayons X de l'acier N80 avant et après l'immersion en milieu M4, ils montrent l'apparition de nouveaux pics. Ces résultats indiquent la formation des produits de corrosion sur la surface de l'acier après la corrosion, et que ces produits sont essentiellement d'oxyhydroxydes de fer et des carbonates complexes.



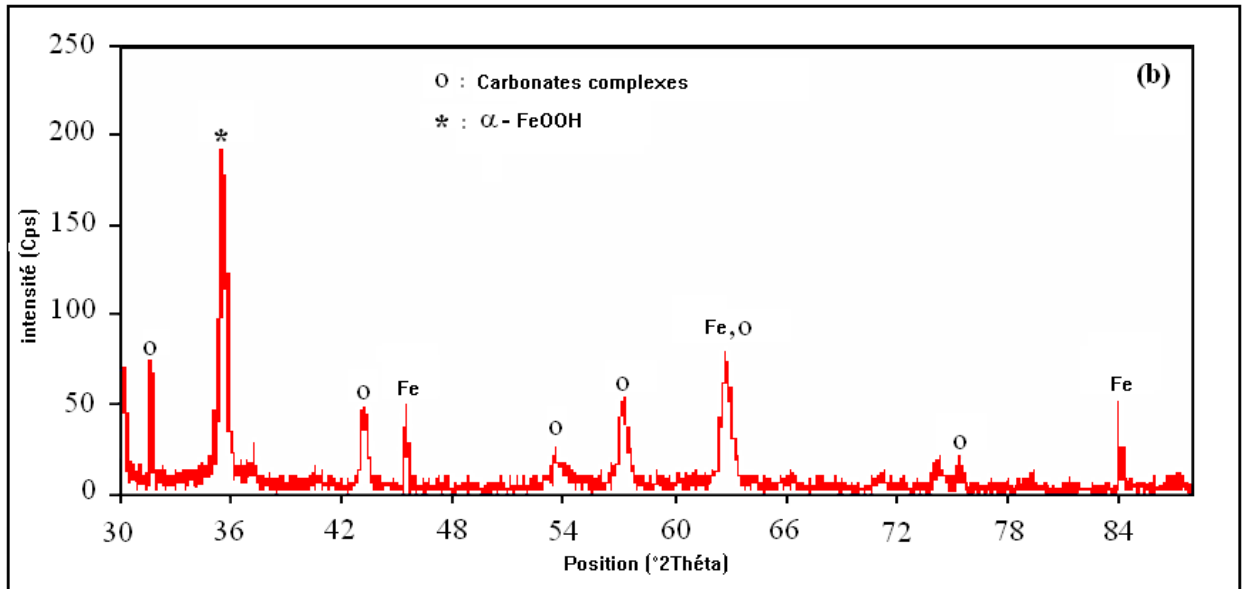


Fig. III.6: *Diffraction des rayons X de l'acier N80 avant l'immersion (a) et des produits de corrosion de l'acier N80 après l'immersion en milieu M4 (b).*

La figure III.7 confirme la présence de rouille qu'est l'oxyde et l'hydroxyde de fer α -FeOOH (goethite).

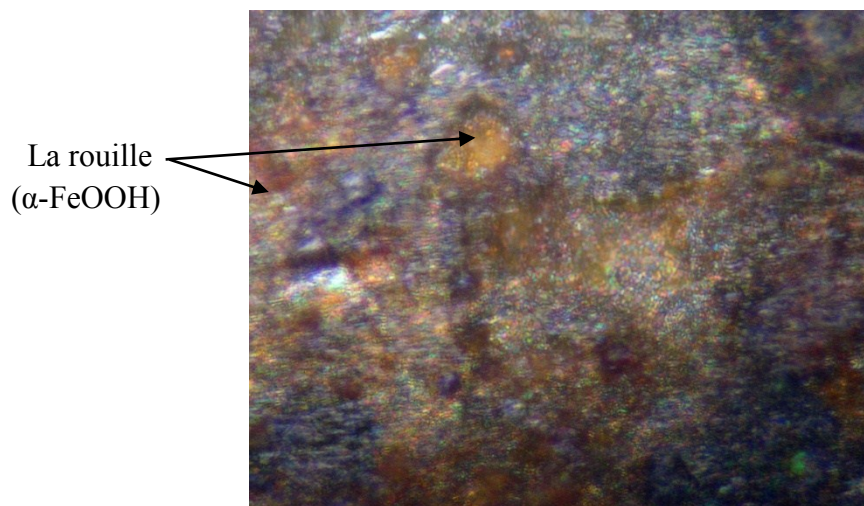


Fig. III.7: *Aspect macroscopique des produits de corrosion de l'acier N80 après l'immersion en milieu NaCl 30 mg/l.*

III.2. INFLUENCE DES ANIONS Cl⁻ :

On a étudié le comportement électrochimique de notre acier N80 en présence des anions Cl⁻, en deux cotés :

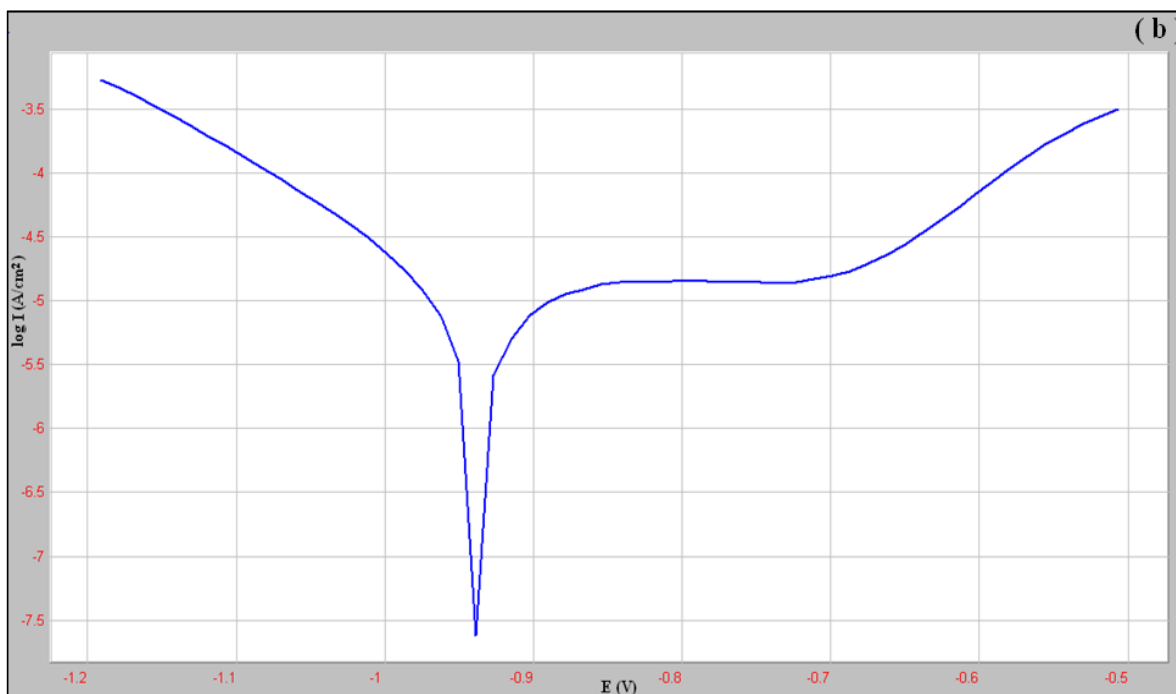
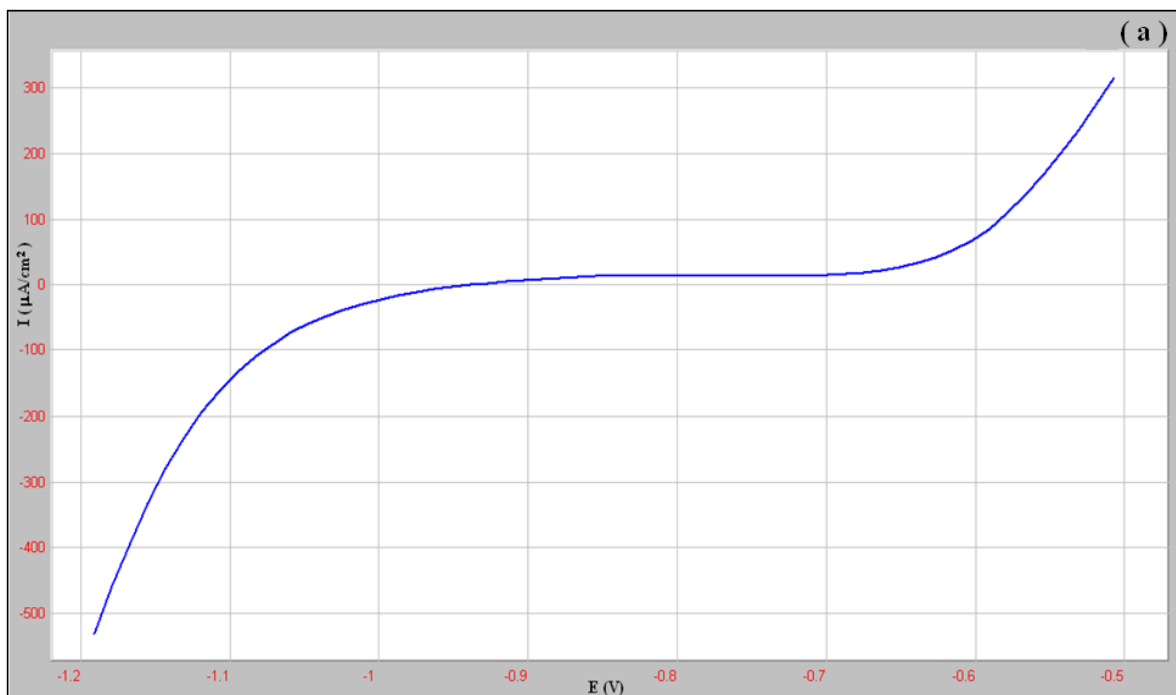
- ❖ Influence de la concentration des ions Cl⁻ sur le comportement électrochimique de l'acier N80 dans un milieu neutre (NaCl).
- ❖ Influence de la concentration des ions Cl⁻ sur le comportement électrochimique de l'acier N80 dans un milieu acide (HCl) de différent pH.

III.2.1. Influence de la concentration des ions Cl⁻ sur le comportement électrochimique de l'acier N80 dans un milieu neutre (NaCl):

On a réalisé trois essais de polarisation des échantillons 4, 5 et 6 dans des milieux ayant des concentrations différentes en ions Cl⁻ (M4, M5 et M6 respectivement). Les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier N80 dans les milieux NaCl (M4, M5 et M6) sont présentées dans la figure III.2 (voir la page 63), la figure III.8 et la figure III.9.

Le tableau.III.4 présente les résultats de l'expérience de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans ces milieux. Les trois courbes présentent pratiquement le même comportement, Les potentiels de corrosion sont, -939 mV pour M4 (Fig. III.2.c), - 939 mV pour M5 (Fig. III.8.c) et - 699 mV pour M6 (Fig. III.9.c). Il est évident que dans les trois milieux la réaction anodique sous le contrôle de transfert électronique tafélien et la cinétique de dissolution suit l'équation de Butler-Volmer.

Une polarisation anodique augmente alors la vitesse de dissolution active jusqu'aux potentiels de piqûre égale à -675 mV pour M4 (Fig. III.2.a), -651 mV pour M5 (Fig. III.8.a) et -662,2 mV pour M6 (Fig. III.9.a). Au-delà, le courant augmente fortement.la figure (Fig.III.8) et (Fig.III.9) présente la courbe de polarisation anodique de l'acier N80 dans les milieux M5 (NaCl 30 gr/l) et M6 (NaCl 3 gr/l) successivement.



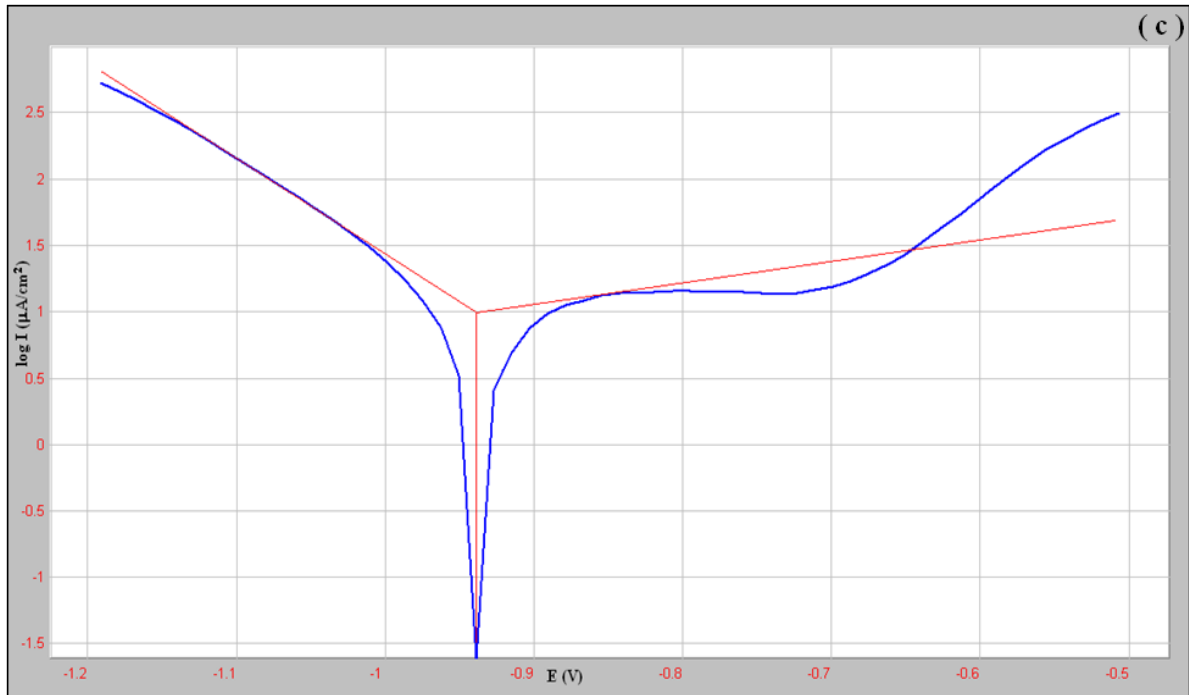
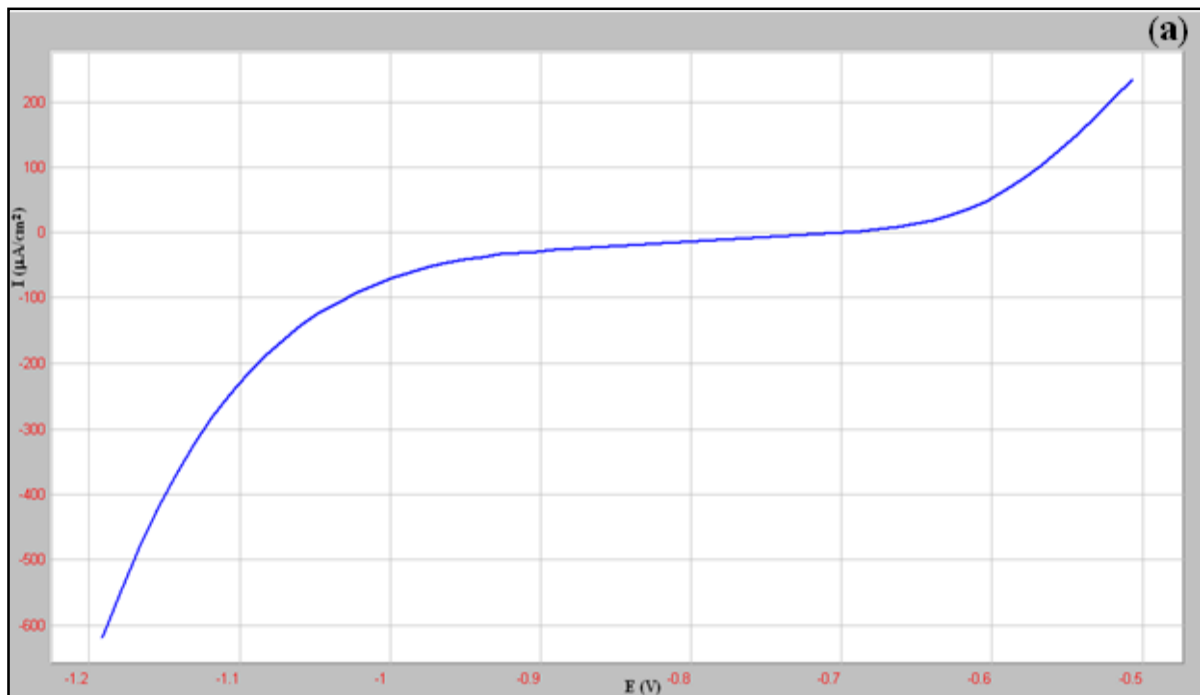


Fig. III.8: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M5) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).



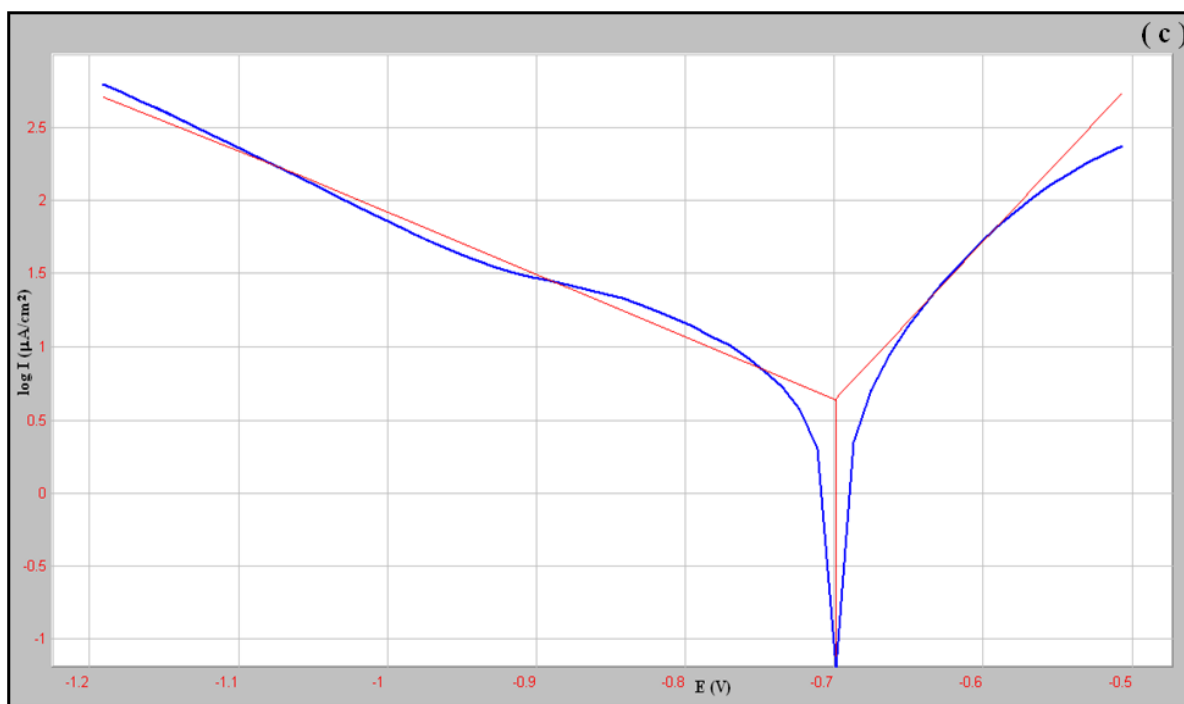
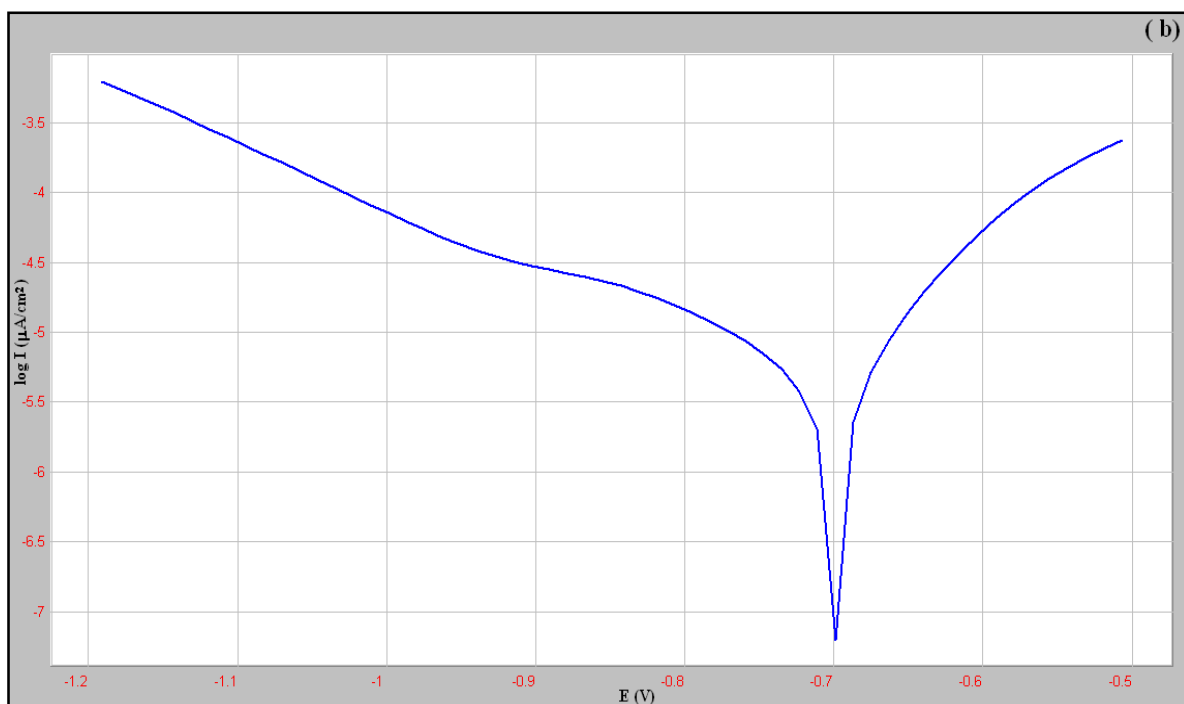


Fig. III.9: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M6) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).

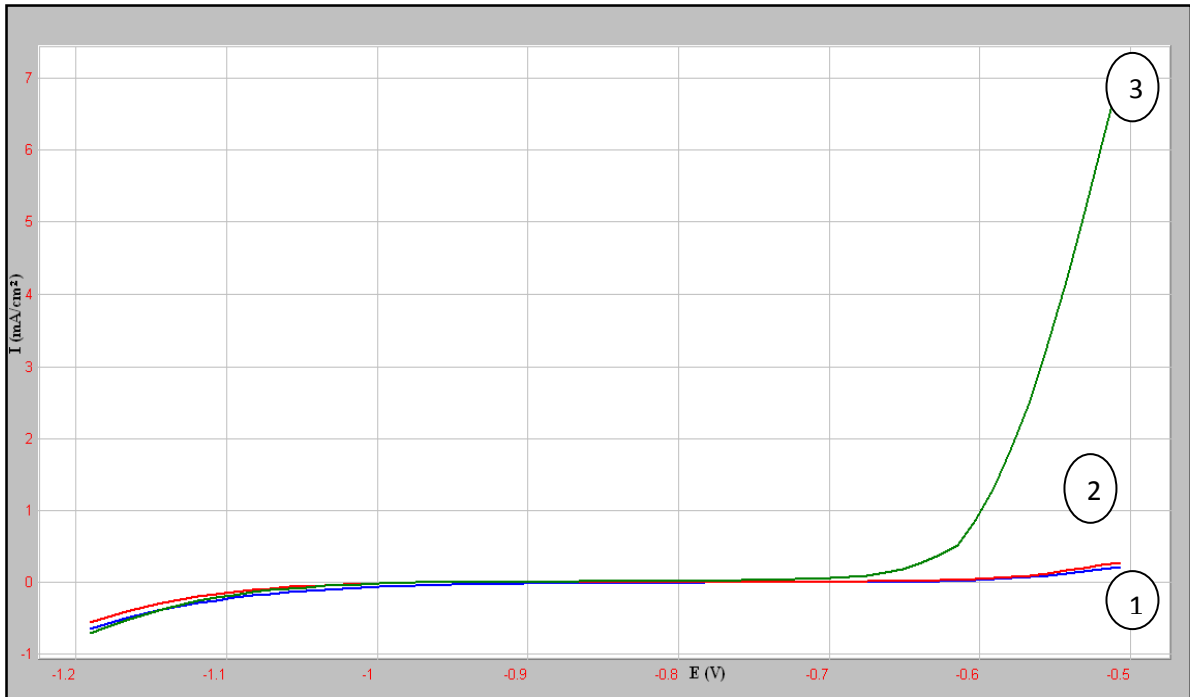


Fig. III.10: Courbe de polarisation de l'acier N80 sans l'échelle logarithmique, 1 dans (M6), 2 dans (M5) et 3 dans (M4).

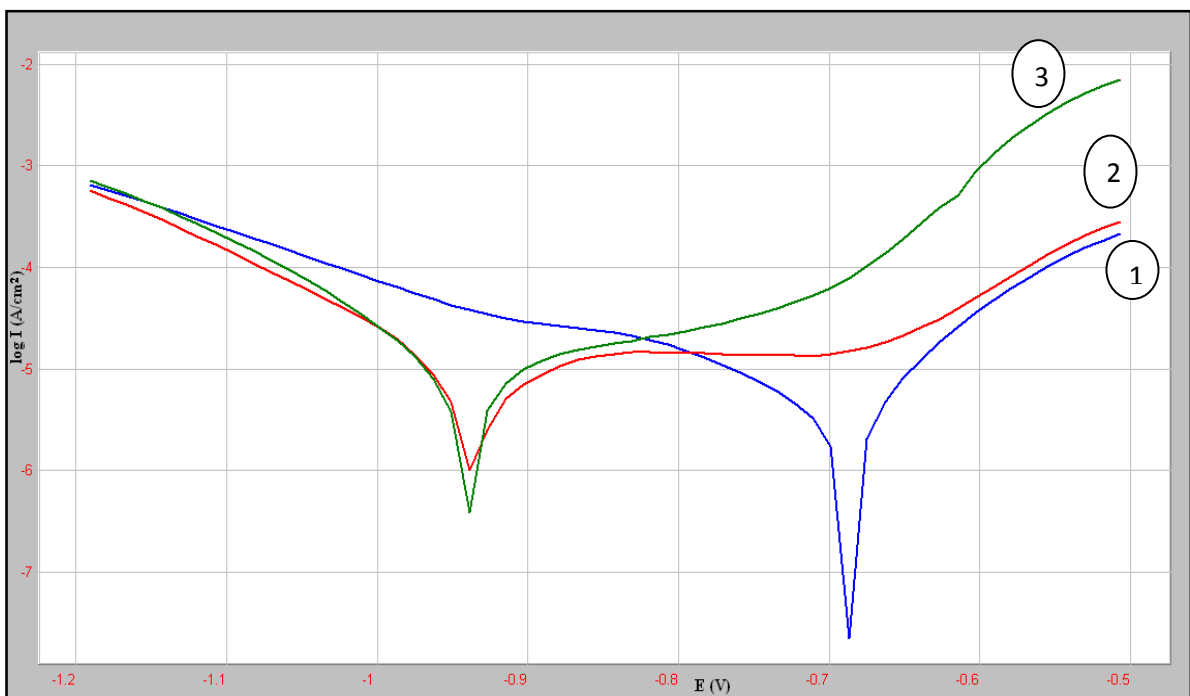


Fig. III.11: Courbe de polarisation de l'acier N80 à l'échelle logarithmique, 1 dans (M6), 2 dans (M5) et 3 dans (M4).

Tableau III.4: Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans les milieux M4, M5 et M6.

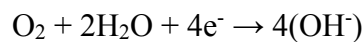
Echantillon	R _p (Ω cm ⁻²)	B _c (mV)	B _a (mV)	I _{corr} (mA cm ⁻²)	E _{corr} (mV)	E _b (mV)	ΔE (mV)	ε _{corr} (mm/an)
Acier N80 (éch4)	4020	-140,1	262	0,00972	- 939	- 675	264	0,1208
Acier N80 (éch5)	4050	-134,9	574,9	0,00762	-939	-722	217	0,0713
Acier N80 (éch6)	5660	-202,3	90,8	0,00404	-699	-591	108	0,0248

Les courbes de polarisation anodique des trois échantillons présentent deux domaines de potentiel.

- Le domaine actif.
- Le domaine transpassif.

- Le domaine actif :

Situé entre E_{corr} et E_b (- 939 mV, - 675mV) pour l'échantillon (4), (- 939 mV, - 722 mV) pour l'échantillon (5) et (- 699 mV, - 591 mV) pour l'échantillon (6). Dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier N80 selon l'équation : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$
Les électrons libérés de la dissolution active sont repris par l'oxygène dissous selon l'équation :



La dissolution active de l'acier N80 implique en transfert des charges à l'interface métal-électrolyte. des cation Fe^{+2} solubles, hydratés, se forment et passent dans la solution. La vitesse de corrosion de l'acier N80 est très lente pour les trois échantillons, il y a une légèrement d'augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration des ions Cl⁻ sachant que les valeurs d'I_{corr} sont proche entre eux (Fig .III.10) et égale 0,00972 mA pour l'échantillon (4), 0,00762 mA pour l'échantillon (5) et 0,00404 mA pour l'échantillon (6), ca explique une limitation de corrosion par le transport de l'oxydant qu'est l'oxygène dissous , et cette limitation de transport de l'oxydant est due de la faible quantité de l'oxygène dissous [7].

- Le domaine transpassif :

Après E_b il arrive le domaine transpassif à l'inverse du domaine actif, l'état de surface de l'acier N80 dans le domaine transpassif n'est pas unique et des piqûres se forment à cause de la dissolution transpassive, alors la corrosion dans ce domaine est une corrosion

par piqûres, on observe bien que le domaine transpassif commence au potentiel très bas pour les trois échantillons – 675 mV pour l'échantillon (4), - 722 mV pour l'échantillon (5) et – 591 mV pour l'échantillon (6) voir (Fig. III.11), ce qui augmente le risque de la corrosion par piqûres et explique la faiblesse de la résistance à la corrosion par piqûres pour les trois échantillons $\Delta E = 264$ mV pour l'échantillon (4), $\Delta E = 217$ mV pour l'échantillon (5) et $\Delta E = 108$ mV pour l'échantillon (6).

➤ Le domaine passif :

à partir des résultats ci-dessus le courant n'a pas stabilisé aux potentiels bas, il augmente fortement au potentiel de piqûres car des amorces des piqûres se forment, c'est une preuve qu'il n'y a pas une passivité efficace de l'acier N80 dans les milieux NaCl (3 gr/l) et (90 gr/l) mais pour le milieu M5 (30 gr/l) on a observé bien qu'il y a un domaine passif étroite qui située entre $E_p = - 842$ mV et $E_b = - 722$ mV, où E_b le potentiel de transpassivation ou potentiel de piqûre, ce résultat est illogique due peut être à des erreurs de mesures ou bien la solution de M5 bien aérée qui permet d'élevée le taux d'oxygène dissous, parce que si le taux d'oxygène est élevé, et le $pH > 6$, alors $Fe(OH^+)$ se précipite et est rapidement oxydé et hydrolysé en $Fe(OH^+)_3$ qui à long terme, peut se transformer en goethite $\alpha-FeOOH$ par perte d'eau si le taux d'oxygène est faible, les ions ferreux peuvent alors réagir directement avec les anions OH^- dont le milieu M5 peut être bien aéré [20, 21].

Alors la passivité de l'acier N80 n'est pas efficace dans le milieu NaCl, ce résultat confirme que les ions Cl^- est responsable de l'absence d'une passivité efficace de l'acier N80.

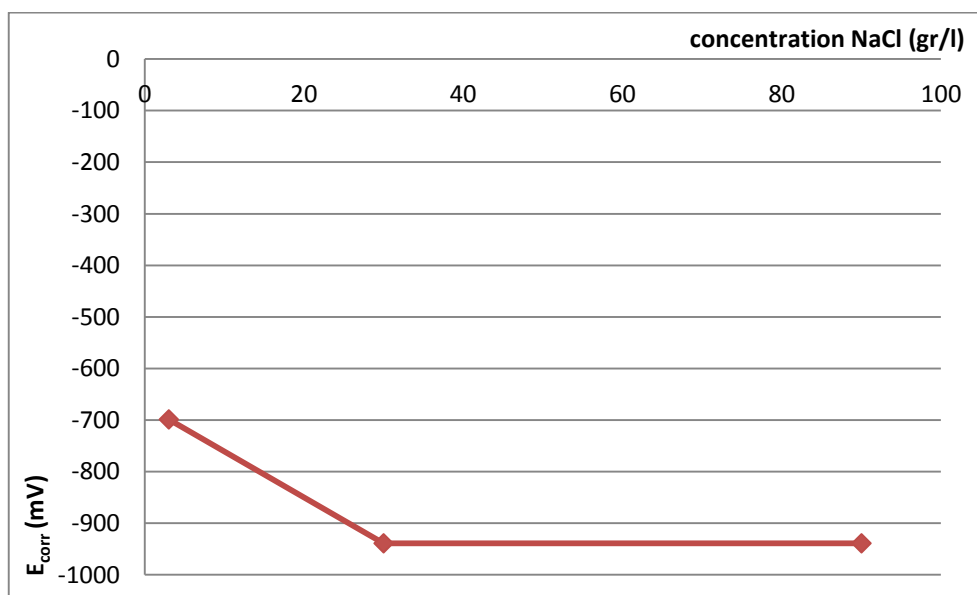


Fig. III.12: évolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en NaCl.

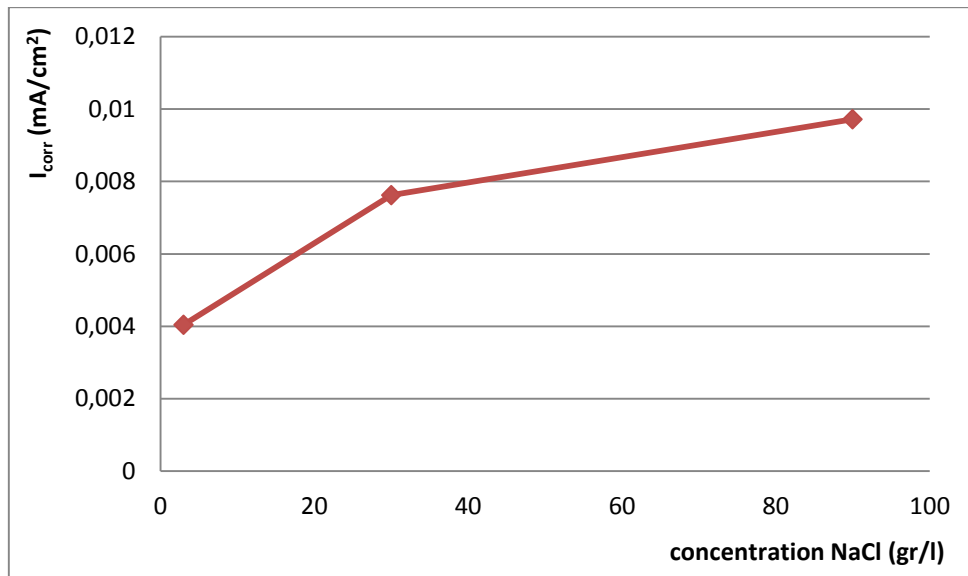


Fig. III.13: évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en NaCl.

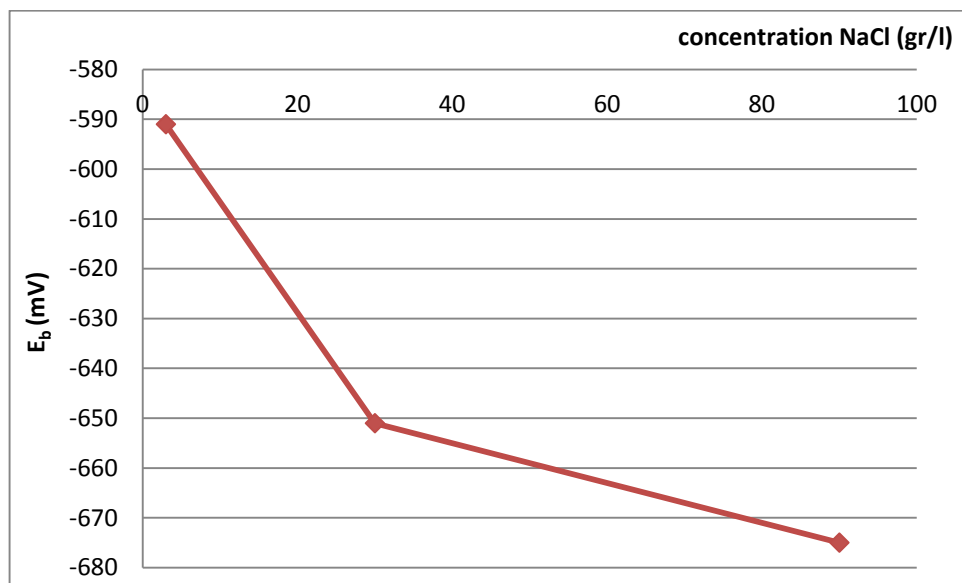


Fig. III.14: évolution du potentiel de piqûres en fonction de la concentration en NaCl.

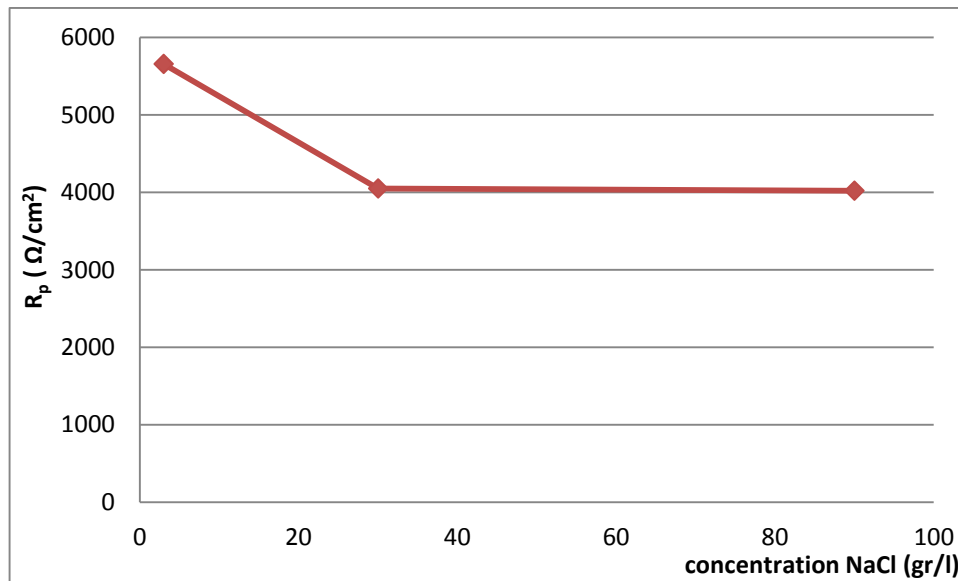


Fig. III.15: évolution de la résistance à la corrosion par piqûres en fonction de la concentration en NaCl.

La variation de la concentration des milieux M4 (3gr/l), M5 (30 gr/l) et M6 (90 gr/l) est relativement suffisant pour étudier les changements de potentiel et la vitesse de corrosion, aussi le potentiel de piqûres et la résistance à la corrosion par piqûres.

Si on compare entre M6 (3gr/l) et M5 (30 gr/l) la variation est claire sachant que M5 concentre dix fois plus à M6 aussi entre M6 et M4 le milieu M4 concentre trente fois plus à M6, on a remarqué bien que le potentiel de corrosion diminue et la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Cl^- voir (Fig. III.12) et (Fig. III.13).

Le potentiel de piqûres et la résistance à la corrosion par piqûres les deux augmentent avec la diminution de la concentration des ions Cl^- voir (Fig. III.14) et (Fig. III.15), parce que seulement une concentration plus élevée des ions agressifs diminue la valeur du potentiel par piqûres [7].

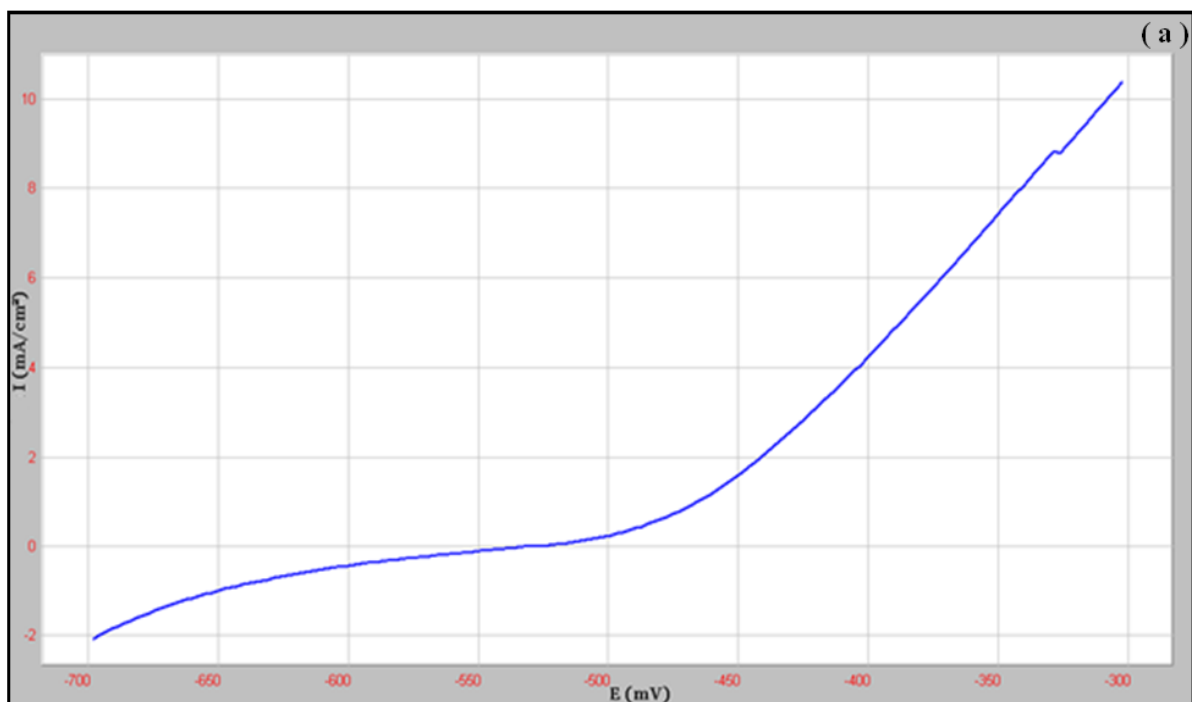
Si on compare entre M5 (30 gr/l) et M4 (90 gr/l) la variation est relativement faible, ce qui n'a aucune influence remarquable ni sur le potentiel de corrosion ni sur la résistance à la corrosion par piqûres voir (Fig. III.12) et (Fig. III.15).

III.2.2. Influence de la concentration des ions Cl^- sur le comportement électrochimique de l'acier N80 dans un milieu acide (HCl) de différent pH:

On a réalisé trois essais de polarisation des échantillons 1, 2 et 3 dans des milieux ayant des différents pH et différentes concentrations en ions Cl^- (M1, M2 et M3 successivement). Les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier N80 dans les milieux HCl (M1, M2 et M3) sont présentées dans la figure III.1 (voir la page 60), la figure III.16 et la figure III.17.

Le tableau.III.5 présente les résultats de l'expérience de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans ces milieux. Les trois courbes présentent pratiquement le même comportement, Les potentiels de corrosion sont, - 939 mV pour M1 (Fig. III.1.c), - 939 mV pour M2 (Fig. III.16.c) et - 699 mV pour M3 (Fig. III.17.c). Il est évident que dans les trois milieux les deux réactions anodique et cathodique sous le contrôle de transfert électronique tafélien et la cinétique de dissolution suivent l'équation de Butler-Volmer.

La polarisation anodique augmente alors la vitesse de dissolution active jusqu'aux potentiels de piqûre égale à -675 mV pour M1 (Fig. III.1.a), -651 mV pour M2 (Fig.III.16.a) et -662,2 mV pour M3 (Fig. III.17.a). Au-delà, le courant augmente fortement.la figure (Fig.III.16) et (Fig.III.17) présente la courbe de polarisation anodique de l'acier N80 dans les milieux M2 (HCl 0,1 mol/l) et M3 (HCl 0,01 mol/l) successivement.



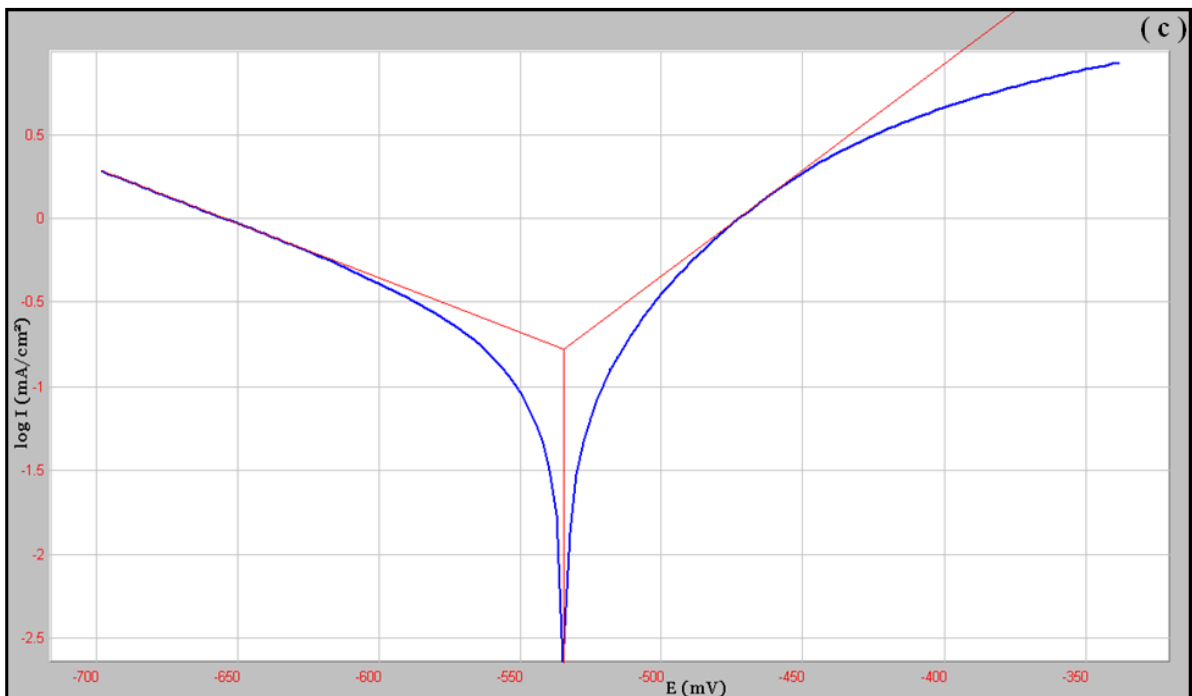
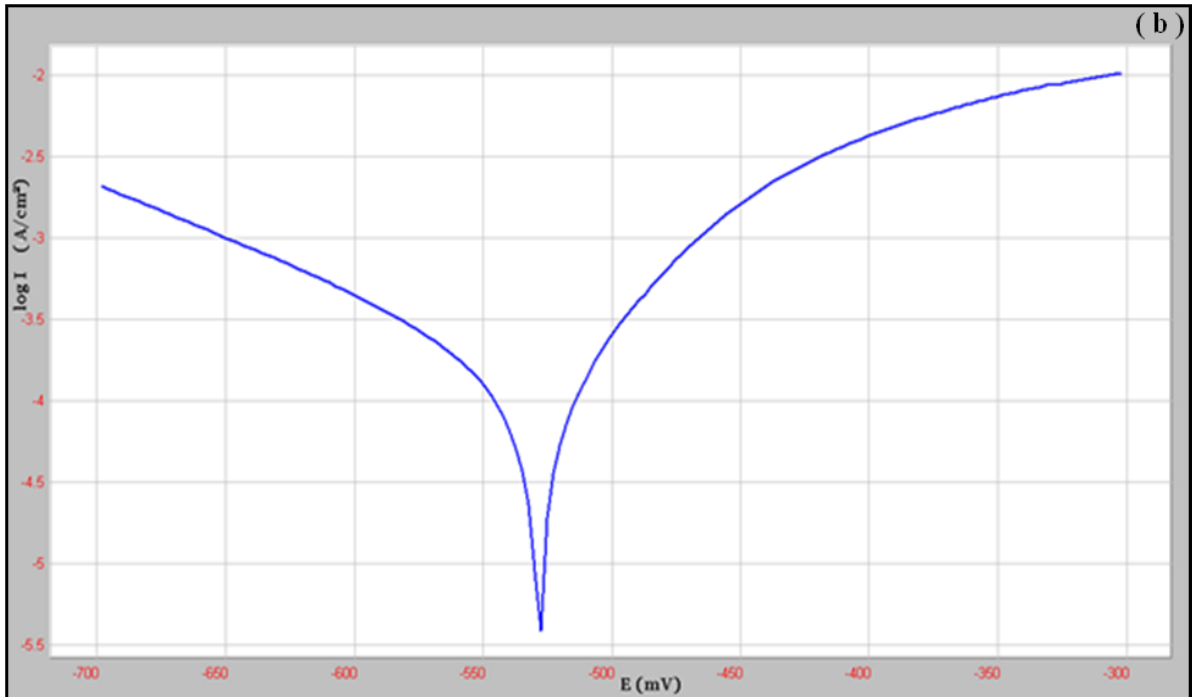
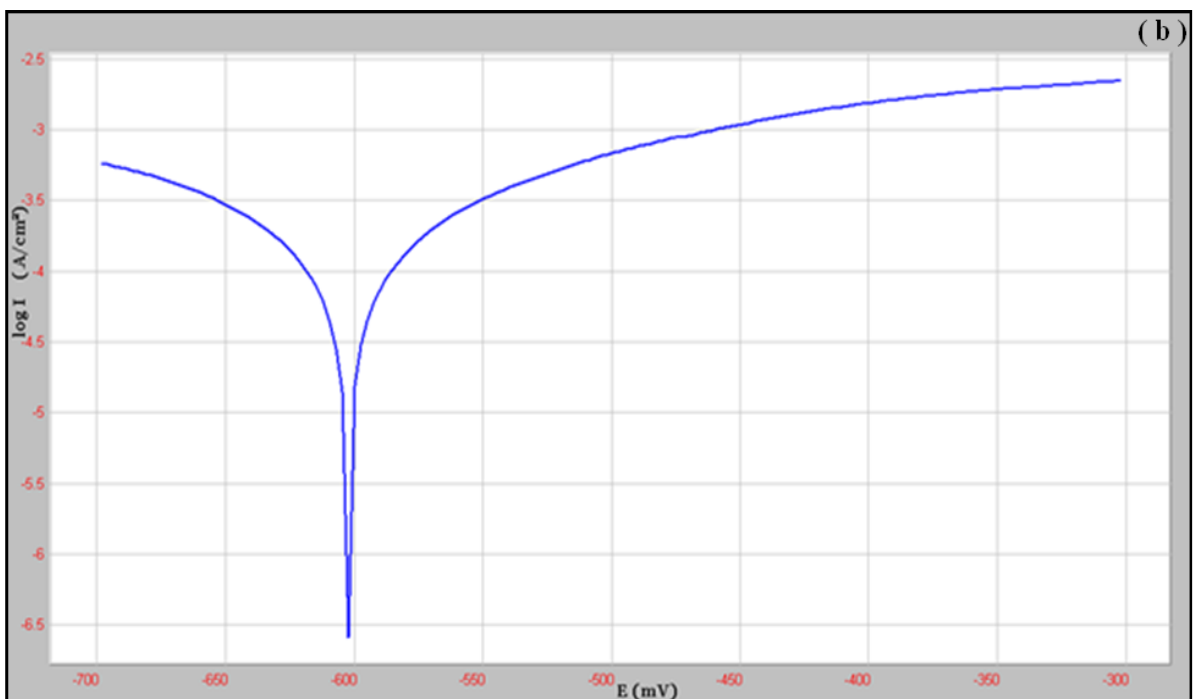
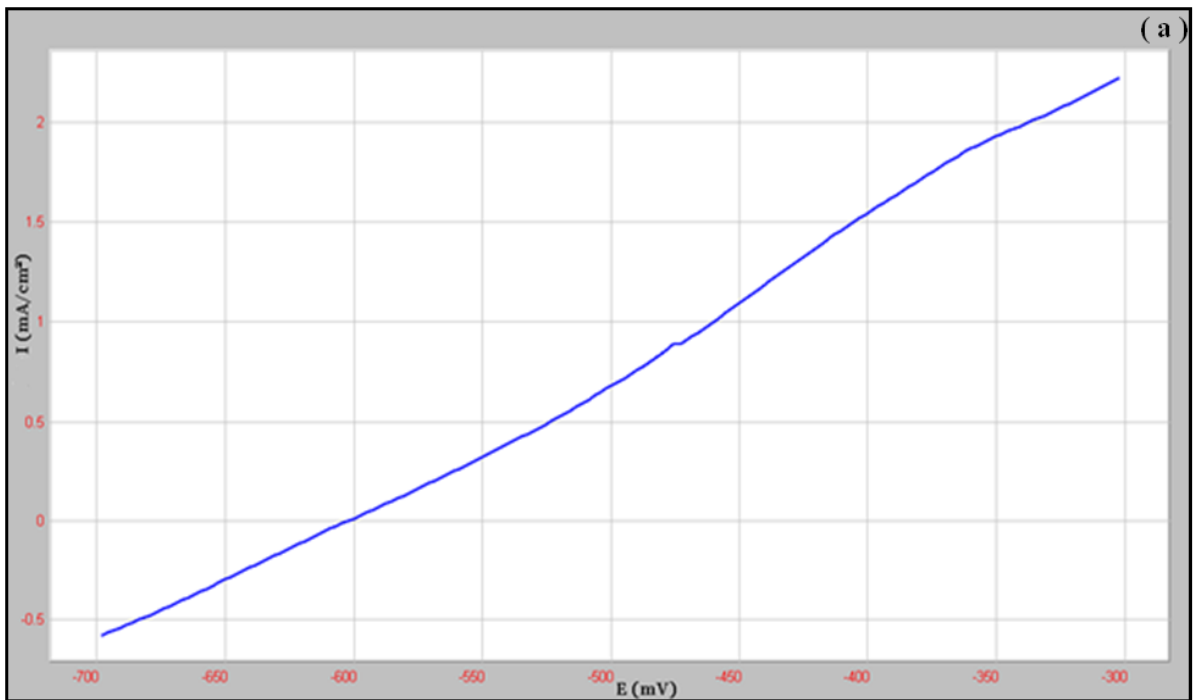


Fig. III.16: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M2) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).



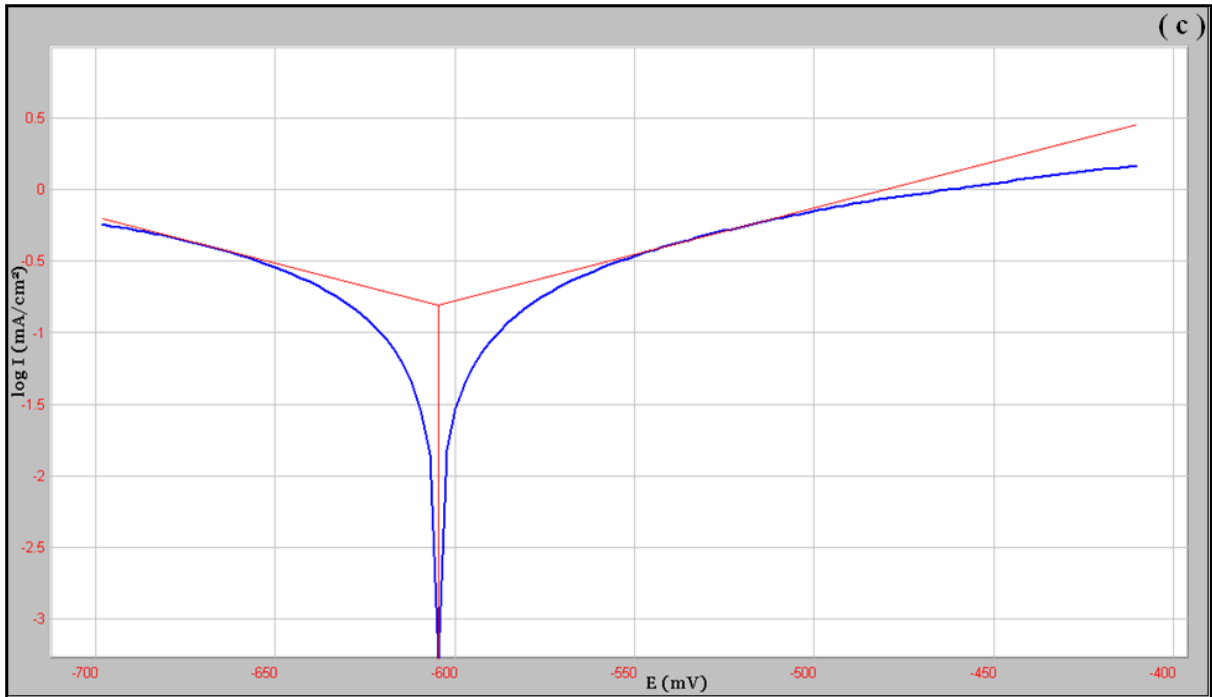


Fig. III.17: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M3) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).

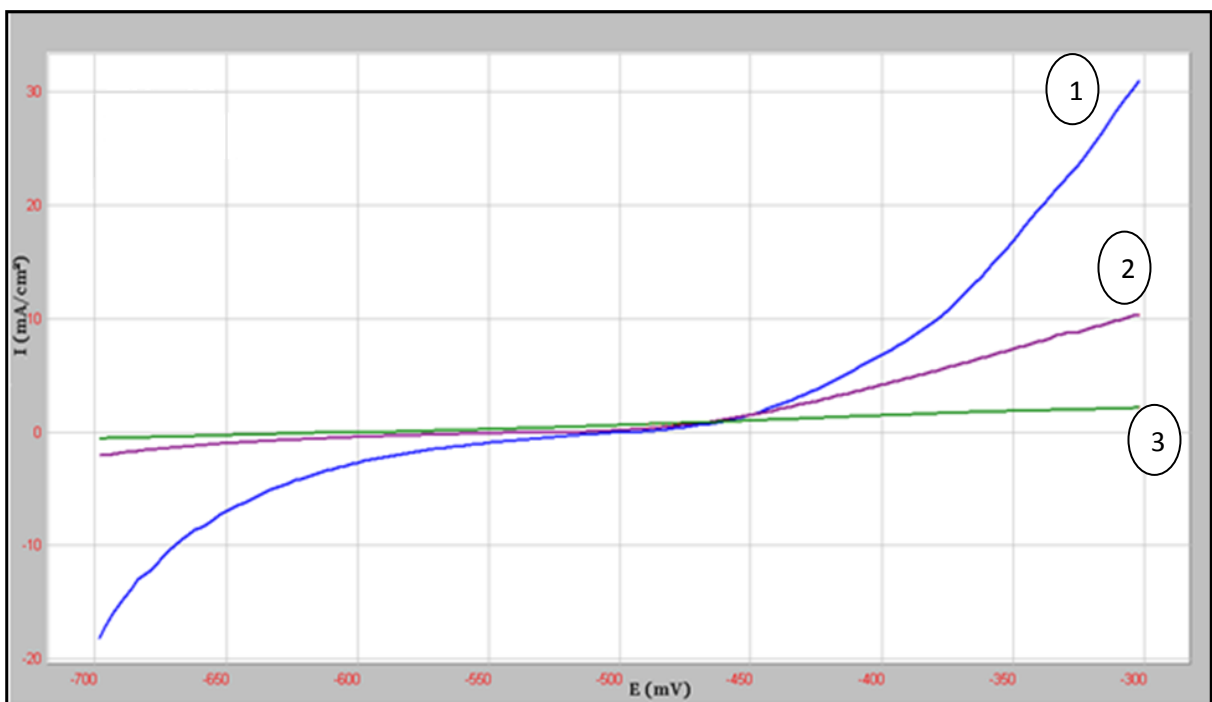


Fig. III.18: Courbe de polarisation de l'acier N80 sans l'échelle logarithmique, 1 dans (M1), 2 dans (M2) et 3 dans (M3).

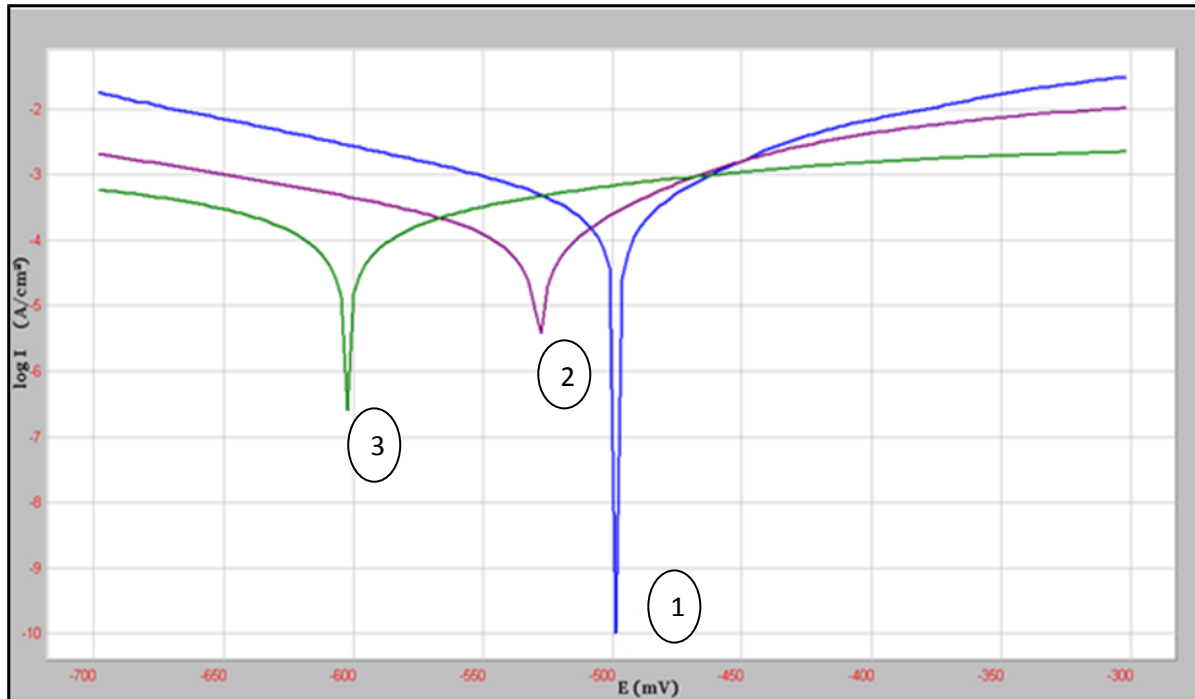


Fig. III.19: Courbe de polarisation de l'acier N80 à l'échelle logarithmique, 1 dans (M1), 2 dans (M2) et 3 dans (M3).

Tableau III.5: Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans les milieux M4, M5 et M6.

Echantillon	R_p ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	B_c (mV)	B_a (mV)	I_{corr} (mA cm^{-2})	E_{corr} (mV)	E_b (mV)	ΔE (mV)	ϵ_{corr} (mm/an)
Acier N80 (éch1)	53,78	-117,7	72,9	0,3768	- 501,4	- 446,2	55,2	4,385
Acier N80 (éch2)	147,70	-152,6	79,1	0,1642	- 534,8	- 472,6	62,2	1,921
Acier N80 (éch3)	163,17	-156,1	152,9	0,1545	- 604,6	- 520,6	84	1,807

Les courbes de polarisation anodique des quatre échantillons présentent deux domaines de potentiel :

- Le domaine actif.
- Le domaine transpassif.

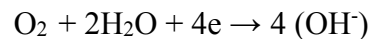
➤ Le domaine actif:

Situé entre E_{corr} et E_b (- 501,4 mV, - 446,2 mV) pour l'échantillon (1), (- 534,8 mV, - 472,6 mV) pour l'échantillon (2) et (- 604,6mV, - 520,6 mV) pour l'échantillon (3). Dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier N80 selon l'équation :

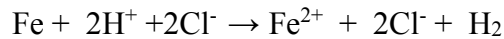


Les électrons libérés par la dissolution active sont repris par les protons du milieu pour former des molécules de gaz hydrogène selon la réaction : $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

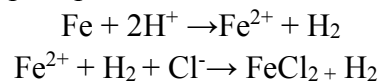
Les milieux M1, M2 et M3 sont aérés, donc ils contiennent une petite quantité d'oxygène dissous qui contribue dans la réduction des électrons libérés par la dissolution active selon l'équation :



En présence des ions Cl^- , il se forme le chlorure ferreux FeCl_2 sous forme ionique selon l'équation :



Les ions Cl^- ne participent pas directement à la réaction donc on peut simplifier la réaction précédentes :



La dissolution active de l'acier N80 implique en transfert des charges à l'interface métal-électrolyte. des cation Fe^{+2} solubles, hydratés, se forment et passent dans la solution. La vitesse de corrosion de l'acier N80 est rapide pour les trois échantillons, il y a un augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration des ions HCl (l'abaissement de pH) sachant que les valeurs d' I_{corr} sont proche entre eux (Fig .III.18) et égale 0,3768 mA pour l'échantillon (1), 0,1642 mA pour l'échantillon (2) et 0,1545 mA pour l'échantillon (3), a l'inverse du milieu neutre où la vitesse de corrosion est lente, la vitesse de corrosion en milieu acide est rapide parce qu'on a pas une limitation de transport de l'oxydant (dans ce cas H^+). Lorsque le pH diminue, la concentration des H^+ augmente ce qui accélère la cinétique de la réaction d'oxydoréduction.

➤ Le domaine transpassif:

Après E_b il arrive le domaine transpassif, l'état de surface de l'acier N80 dans le domaine transpassif n'est pas unique et il y a d'augmentation du courant aux potentiels élevés (Fig. III.1.16.17.a) car des amorces de piqûres se forment par la dissolution transpassive, alors la corrosion dans ce domaine est une corrosion par piqûres, on observe bien que le domaine transpassif commence à un potentiel bas pour les trois échantillons - 446,2 mV pour l'échantillon (1), - 472,6 mV pour l'échantillon (2) et - 520,6 mV pour l'échantillon (3) voir (Fig.III.18).ce qui augmente le risque de la corrosion par piqûre $\Delta E = 55,2$ mV pour l'échantillon (1), $\Delta E = 62,2$ mV pour l'échantillon (2) et $\Delta E = 84$ mV pour l'échantillon (3).

➤ Le domaine passif :

À partir des résultats ci-dessus le courant n'a pas été stabilisé ni aux bas potentiels ni aux potentiels élevés, c'est une preuve qu'il n'y a pas une passivité efficace.

Alors la passivité de l'acier N80 n'est pas efficace dans le milieu HCl. Ce résultat confirme que les ions Cl^- est responsables de l'absence d'une passivité efficace de l'acier N80.

La variation de la concentration des milieux M1 (1 mol/l), M2 (0,1 mol/l) et M3 (0,01 mol/l) est relativement suffisant pour étudier les changements de potentiel et la vitesse de corrosion, aussi le potentiel de piqûres et la résistance à la corrosion par piqûres.

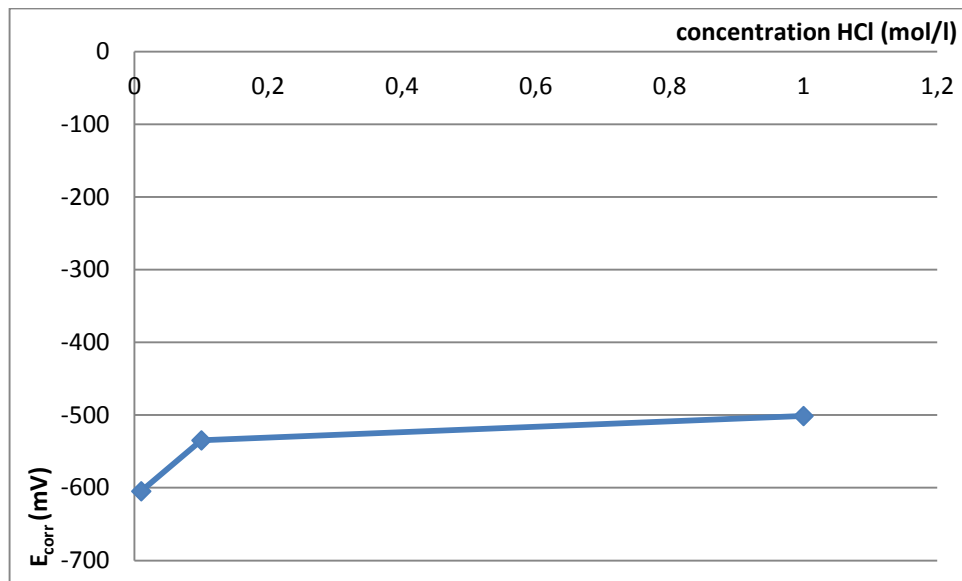


Fig. III.20: évolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en HCl.

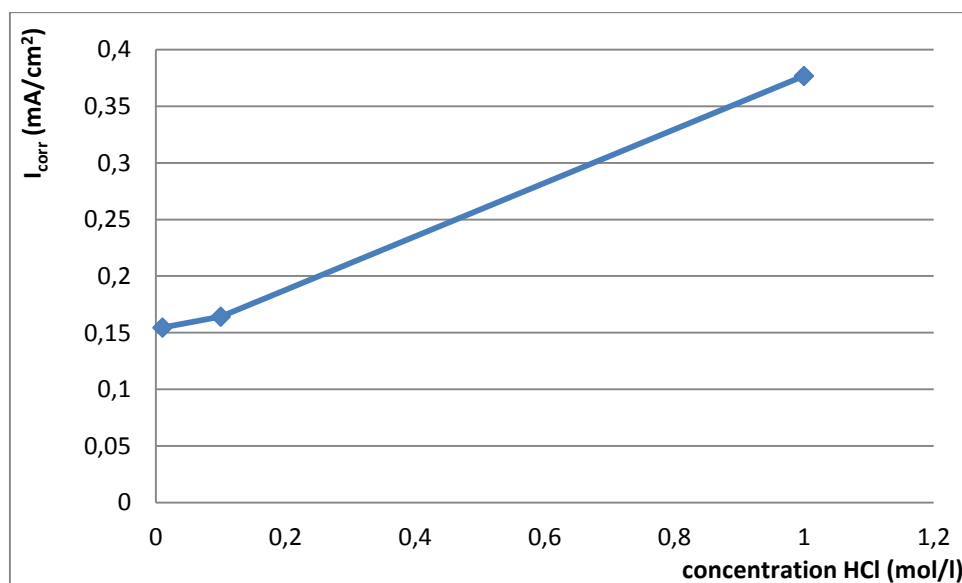


Fig. III.21: évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en HCl.

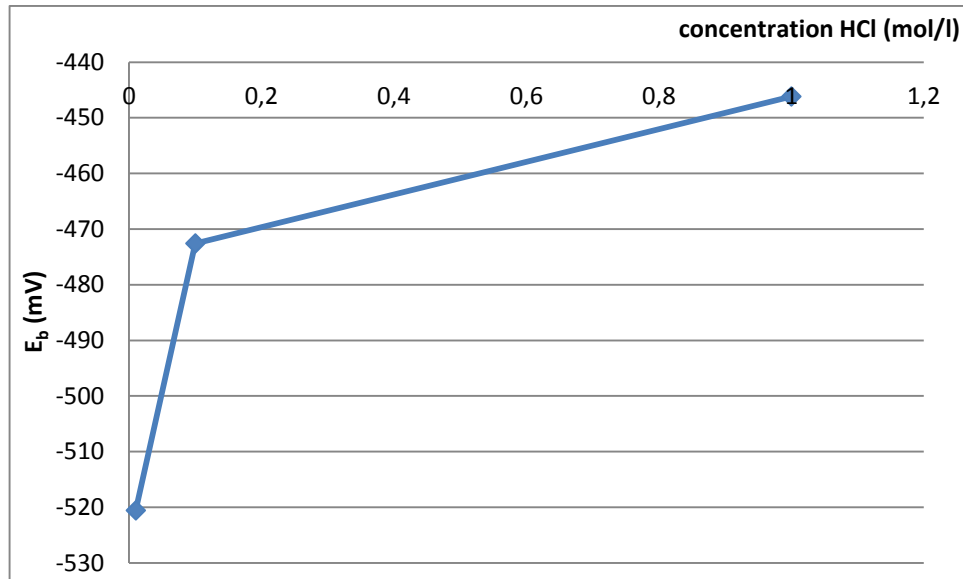


Fig. III.22: évolution du potentiel de piqûres en fonction de la concentration en HCl.

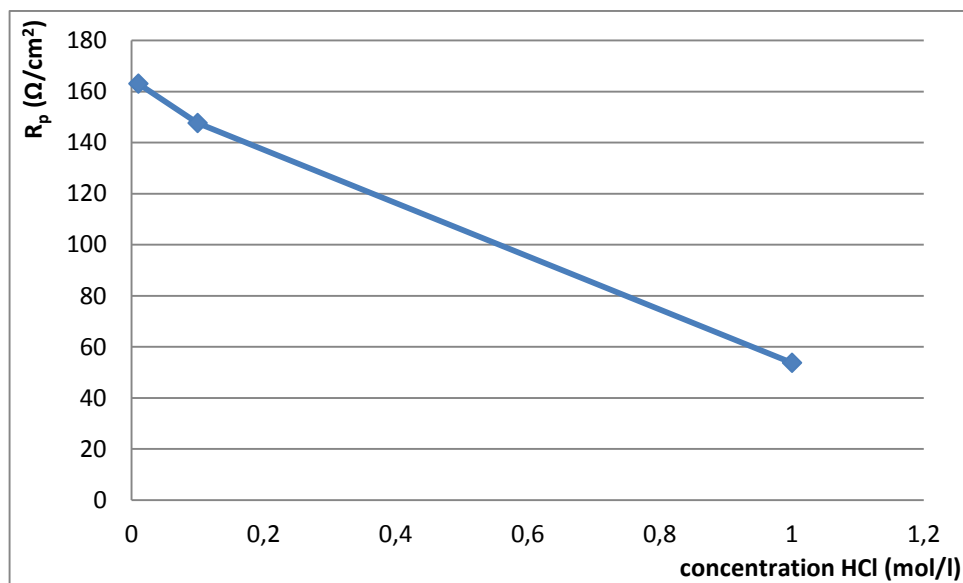


Fig. III.23: évolution de la résistance à la corrosion par piqûres en fonction de la concentration en HCl.

On remarque bien que le potentiel tout comme la vitesse de corrosion augmentent avec l'augmentation de la concentration des ions Cl^- et H^+ (l'abaissement de pH), voir (Fig. III.20) et (Fig. III.21).

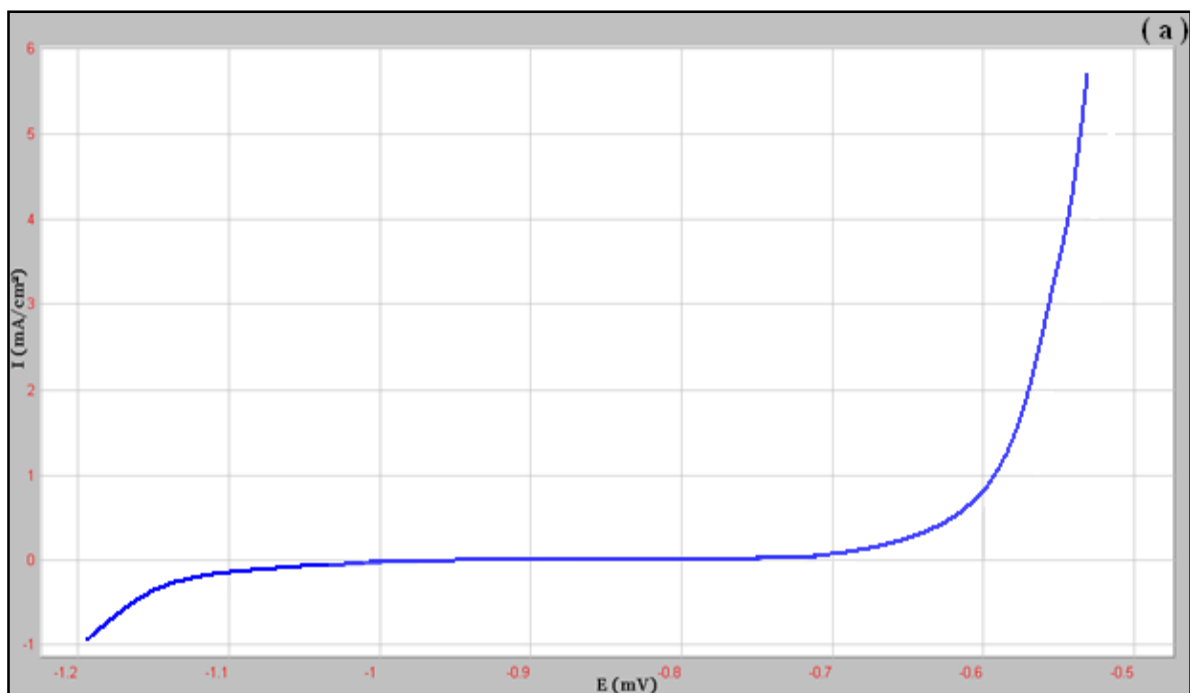
Le potentiel de piqûres augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Cl^- voir (Fig. III.22) et la résistance à la corrosion par piqûres diminue avec l'abaissement des ions Cl^- (aussi l'abaissement de pH) (Fig. III.23).

III.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :

L'étude de l'influence de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier N80 a été réalisée dans un milieu neutre NaCl (90 gr/l) entre 27 et 70°C.

L'étude du comportement électrochimique de l'acier N80 dans le milieu neutre NaCl (90 gr/l) à la température 27°C a été réalisée à la section III.1.2. Les courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu neutre (M 7) sont présentées dans les figures III.24.a, b et c.

Le tableau III. 6 présente les résultats de l'expérience de polarisation potentiodynamique. Le potentiel de corrosion vaut environ -916 mV (Fig.III.24. c). Il est évident que la réaction anodique est sous le contrôle du transfert électronique tafélien et la cinétique de dissolution suit l'équation de Butler-Volmer, par contre, la réaction cathodique ne l'est pas parce qu'il y a une limitation du transport de l'oxydant (l'oxygène dans ce cas). Cette limitation de transport de l'oxydant est due à la faible quantité d'oxygène dissous [4]. La polarisation anodique augmente alors la vitesse de dissolution active jusqu'au potentiel situé à -671 mV. Au-delà, le courant, augmente fortement (Fig. III.24.a).



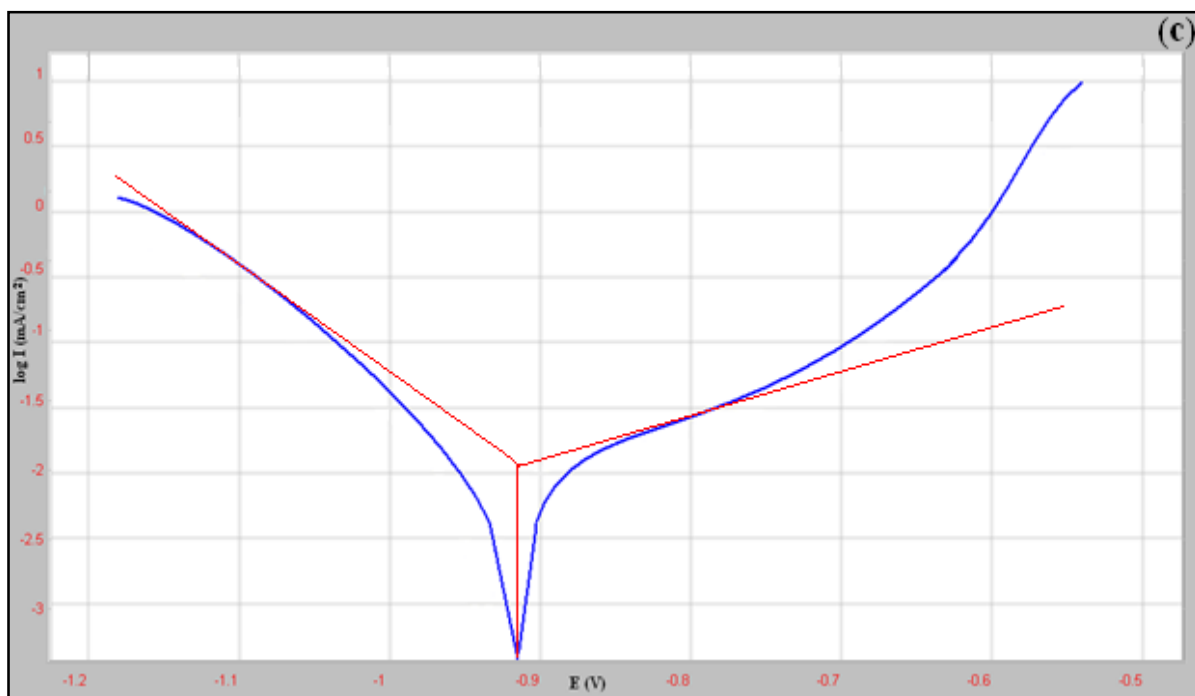
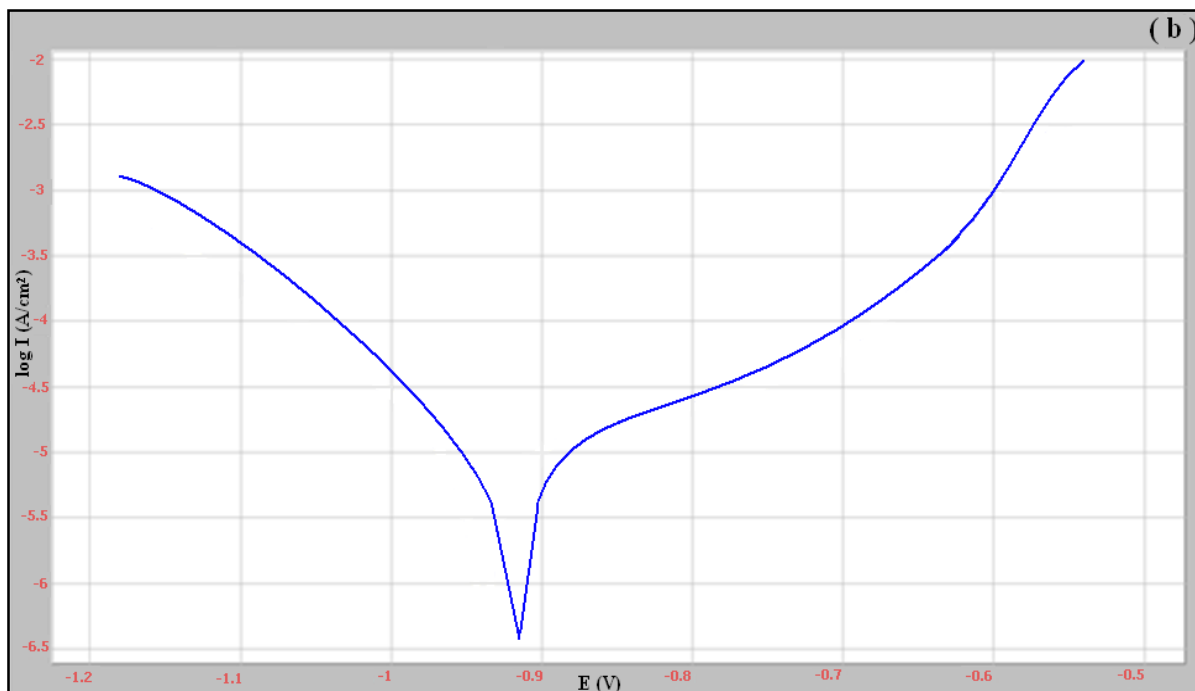


Fig. III.24: Courbe de polarisation de l'acier N80 dans (M7) (sans l'échelle logarithmique) (a), (échelle logarithmique) (b) et avec l'extrapolation des droites de Tafel (c).

Tableau III.6: Résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 dans les milieux M4 et M7.

Milieu de polarisation	R_p ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	B_c (mV)	B_a (mV)	I_{corr} (mA m^{-2})	E_{corr} (mV)	E_b (mV)	ΔE (mV)
(M4) NaCl (90 gr/l à T = 27 C°)	4020	-140,1	262	0,00972	- 939	- 675	264
(M7) NaCl (90 gr/l à T = 70 C°)	3740	-97,7	251	0,01174	- 916	- 671	245

Donc les courbes de polarisation anodique de l'acier N80 en milieu M5 présentent deux domaines de potentiels :

- Un domaine actif restreint.
- Un domaine transpassif.

Le potentiel de corrosion augmente de - 939 mV (à la température 27 C°) à - 675 mV (à la température 70C°). Cette petite augmentation n'explique pas le changement de la vitesse de corrosion qui augmente. Elle passe de 0,00972 mA à la température 27 C° et $I_{\text{corr}} = 0.01174$ mA à la température 70 C°. Avec l'augmentation de la température, les coefficients des droites de Tafel, B_a et B_c diminuent, B_a diminue de 262 à 251 mV et $|B_c|$ diminue de 140,1 à 97,7 mV, donc la réaction d'oxydoréduction augmente avec l'augmentation de la température.

D'autre part la résistance à la corrosion par piqûres diminue avec l'augmentation de la température, à cause de l'augmentation du coefficient de diffusion. La diffusion des ions Cl^- vers les pores augmente avec l'augmentation de la température et des piqûres se forment à l'interface de l'acier.

Conclusion générale

Ce travail avait pour but d'étudier le comportement électrochimique de l'acier N80 pour déterminer les facteurs qui influent sur la durée de vie dans son environnement de mise en service. Ce travail s'est porté sur un axe où l'on a procédé à une caractérisation de la corrosion de l'acier N80 dans milieux acides et neutres. Tous les échantillons testés ont été découpés d'un aqueduc de réseau de Biskra. Pour évaluer la corrosion de l'acier en question, on a adopté les techniques suivantes : le test de polarisation, le test d'immersion et l'examen de surface par diffraction des rayons X, le microscope optique et Le Microscope Electronique à Balayage (MEB).

La caractérisation de corrosion de l'acier N80 dans différents milieux a conduit aux conclusions suivantes :

Dans un milieu neutre NaCl, la résistance à la corrosion par piqûres est faible, la passivité n'est pas efficace, le domaine de la corrosion uniforme est restreint contrairement au domaine trans-passif qui apparaît au potentiel très bas. La concentration des ions Cl^- n'a aucune influence sur le potentiel de corrosion, par contre, la vitesse de corrosion augmente avec faible intervalle.

Dans un milieu acide HCl, la résistance à la corrosion par piqûres est très faible, aucune passivité, la corrosion uniforme est dominante et sa vitesse est très rapide. La concentration des ions Cl^- a une influence claire sur l'augmentation du potentiel de corrosion et la vitesse de corrosion.

La différence est notable, la résistance à la corrosion par piqûres dans un milieu acide HCl est très faible que dans un milieu neutre NaCl, et la vitesse de corrosion dans un milieu HCl est très rapide que dans un milieu NaCl.

Avec l'augmentation de la température (de 27 à 70°C) la vitesse de corrosion dans un milieu neutre NaCl (90 gr/l) augmente et la résistance à la corrosion par piqûres diminue à cause de l'augmentation du coefficient de diffusion des ions Cl^- .

Après l'immersion, on a constaté que l'augmentation de la durée de cette dernière conduit à une augmentation du taux de corrosion de l'acier N80 dans les deux milieux acide HCl et neutre NaCl. Aussi, le test d'immersion montre que la vitesse de corrosion dans un milieu HCl est très rapide que dans un milieu NaCl d'une manière très remarquable et l'augmentation de la vitesse de corrosion en milieu HCl est presque linéaire avec le temps. Par contre en milieu NaCl, la vitesse présente une allure en plateau avec le temps, et ce dernier à cause des sites anodiques qui ralentissent la cinétique de la réaction anodique par les produits de corrosion et provoque le ralentissement de la réaction cathodique.

Par (MEB) on a aussi pu voir qu'il y a un autre type de corrosion très dangereux qui apparaît: C'est la corrosion localisée de forme corrosion par piqûres dans les deux milieux HCl et NaCl, tous ces résultats montrent que les ions chlorures sont des agents agressifs et l'activation des réactions de corrosion est favorable dans les milieux acides que dans les milieux neutre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Klaus.P, Rolf G.Niemeyer, Bernhard Riggers. Réduction des pertes d'eau sur les systèmes d'alimentation en eau potable des pays en voie de développement, pp (135- 136). Deutsch Gesellschaft für , (1996).
- [2] AL HAJJAR Hikmat thèse doctorat Toulouse Le 23 juin 2008, p8
- [3] M.C, NEBBAR, mémoire de magistère, Université de Biskra, (2010).
- [4] S.BENSAADA, « Cours de Corrosion », édition OPU, (2011).
- [5] H.BENTRAH, mémoire de magistère, Université de Biskra, (2007).
- [6] Collection UTI-CISCO, «La corrosion des métaux dans la construction», édition Eyrolles, Paris, (1976).
- [7] D. Landolt., «Corrosion et chimie de surface des métaux», traité des matériaux, Presses polytechniques et Universitaires Romande, 12, (2003).
- [8] S. L. Wu, Z. D. Cui, F. He, Z. Q. Bai, S. L. Zhu, X. J. Yang, «Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel »,Materials Letters, 58, (2004) 1076-1081.
- [9] H.J.Mendy., Thèse de Doctorat, Université d'Evry val d'Essonne, (2008).
- [10] L.L.Shreir, R.A.Jarman,G.T.Burstein, volum1,Corrosion Metal/Enviromment Reactions, third edition, Oxford, Great Britain,(2000).
- [11] E.REMITA, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2007).p33
- [12] N.BOUDIEB, mémoire de magistère, Université de Boumerdes, (2008).
- [13] J.J.Lamoureux, Précis de corrosion, édition MASSON, Canada, (1994).
- [14] Béranger, Gérard et Mazille, Henri, Corrosion des métaux et alliages – Mécanismes et Phénomènes Paris, Hermès Science Publications, (2002).
- [15] John C.SCULLY, Corrosion Protection principes fondamentaux, édition MASSON, Paris, (1995).
- [16] A.E.ATASSI, mémoire de magistère, Université de Biskra, (2010).
- [17] S.L. Wu, Z.D. Cui, F. He, Z.Q. Bai, S.L. Zhu, X.J. Yang, Materials Letters 58 (2004) 1076 –1081.

- [20] M.Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56
- [21] Cheng Wang , Feng Jiang, Fuhui Wang. Corrosion Science 46 (2004) 75–89.
- [20] Misawa,T., K.Hashimoto, and Shimodaira,S., Corrosion science, (1974). 131 – 149.
- [21] Cornell, R.M. and Schwertmann U., Iron oxides in the laboratory,ed.Wiley,VCH. (2000).137.

RESUME

les canalisations de l'acier au carbone destiné pour le transport des eaux ont exposées aux différents facteurs de la détérioration, et parmi ces facteurs qu'a une grande influence sur la durée de vie des canalisations d'acier N80 c'est le phénomène de corrosion, qui ceci influençable par plusieurs facteurs, on citer les ions chlorures qui considérés responsable principale de la corrosion par piqûération des conduites.

Le but de cette étude c'est la contribution à déterminer l'influence de certains facteurs sur la corrosion, tel que les ions chlorures et leur influence dans les milieux aqueux acides et neutres, la température, pour cela on a utilisé les techniques des courbes de polarisation et les mesures de perte de masse.

Mots clés : acier N80, corrosion électrochimique, ions de chlorures, polarisation.

ملخص

إن قنوات فولاذ الفحم المخصصة لنقل المياه معرضة لعدة عوامل تؤدي بها للتلف، و من بين هذه العوامل و أكبرها تأثيرا على مدة حياة القنوات فولاذ الفحم ن80 هي ظاهرة التآكل، والتي تتأثر بعدة عوامل ، نذكر منها ايونات الكلور والتي تعتبر المسؤول الرئيسي في التآكل بثقب القنوات. الهدف من هذه الدراسة هو المشاركة في تحديد تأثير بعض العوامل المؤثرة في التآكل مثل ايونات الكلور و تأثيراتها في الأوساط الحمضية والمعتدلة، درجة الحرارة، ولذلك استعملنا تقنيات منحنيات الاستقطاب و قياسات ضياع الكتلة . **كلمات مفاتيح :** فولاذ ن80، التآكل الكهروكيميائي، أيونات الكلور، الاستقطاب.

ABSTRACT

pipes of carbon steel intended for the transport of waters exposed to the different factors of deterioration, and among these factors than a great influence on the life of steel pipes N80 is the phenomenon of corrosion, that this influenced by several factors, we include chloride ions which considered mainly responsible for corrosion piqûération pipes.

The purpose of this study is the contribution to determine the influence of certain factors on corrosion, Such as chloride ions and their influence in the acidic and neutral aqueous media, temperature, for this we used the techniques of polarization curves and measures of weight loss.

Key words: steel N80, electrochemical corrosion, chloride ions, polarization.

