



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIORAT  
DEPARTEMENT DE METALLURGIE ET GENIE DE MATERIAUX

## MEMOIRE DE MASTER

**DOMAINE** SCIENCE ET TECHNOLOGIE  
**FILIERE** MÉTALLURGIE  
**OPTION** Ingénierie des matériaux et des surfaces

**Etude comparative du comportement à la corrosion  
de deux aciers HLE avec l'étude de l'influence de la  
température dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

**Présenté par :**  
Mr. BOUGHABA WALID

**Directeur de mémoire :** Pr. A. HIMOUR  
**Président :** Pr. Beliardouh NacerEddie  
**Examineur :** Pr. Zahzouh moussa  
**Examineur :** Dr. Bouhamla Khadija  
**Examineur :** Dr. Ramdane Nora

**Année Universitaire : 2017 / 2018**

*Je tiens à remercier très sincèrement:*

*Monsieur **HIMOUR.A**, qui m'a encadré tout au long de ce travail, pour m'avoir enseigné la rigueur scientifique, pour ses encouragements, sa disponibilité et sa grande compréhension.*

*Mm, **Oulabbas Amel** pour m'avoir donné la chance de réaliser une grande partie de mon travail et pour m'avoir enrichi et comblé de conseils.*

*Mes remerciements s'adressent également à : **Mm Abdelrahim.K.**, Ingénieur de laboratoire qui a honoré ce travail, je l'en remercie profondément.*

*Je n'oublie pas de remercier toute ma promotion du master 2018, avec qui on a passé des moments difficiles et d'autre agréable grâce à leur sympathie et esprit d'équipe.*

*Je tien aussi à remercier mes amis spéciales, avec qui ce travail a été réalisé grâce à leurs présence et aide sincère et très précieuse.*

*Je tiens à remercier particulièrement mes parents, mon très cher **père** et spécialement ma très chère **mère** qui mon permis de réaliser se travail grâce à leurs encouragements, leurs disponibilités, leurs patiences et leurs conseils avisés et leurs soutiens qui m'ont été très précieux.*

*La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide et le soutien, sans faille, moral et affectif de mes chers sœurs **Imen, Dounia et Manar** et mon très cher frère **Labib**. et ma petite princesse **jojo** Je les remercie de m'avoir toujours donné l'environnement idéal pour effectuer mon travail.*

*Enfin un grand merci à tout mes amis et collègues.*

*Ces remerciements ne seraient pas complets sans associer toutes les personnes*

*Ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

***Merci,***

## **LISTE DES FIGURES :**

**Figure 1.** Pipelines

**Figure 2.** Développement des pipelines en acier à haute résistance dans le temps, grade et mise en forme

**Figure3.** Double couche schématique à l'interface métal/solution

**Figure4.** Corrosion uniforme

**Figure 5.** Corrosion localisée

**Figure 6.** Corrosion par piqûres

**Figure 7.** Dissolution sélective

**Figure 8.** Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25°C (pour  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$  mol/L)

**Figure 9.** Densité des courants partiels anodique ( $i_a$ ) et cathodique ( $i_c$ ) d'une réaction d'électrode (échelle linéaire)

**Figure 10.** Densité de courant anodique et cathodique en valeur absolue et droites de Tafel d'une réaction d'électrode (échelle semi-logarithmique)

**Figure 11.** Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)

**Figure 12.** Représentation d'un potentiostat. E : potentiel, I : courant, ER : électrode de référence, ET : électrode de travail, CE : contre-électrode

**Figure 13.** Courbe de polarisation linéaire

**Figure 14.** Influence de la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sur la forme d'une courbe de polarisation cathodique

**Figure 15.** Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

**Figure 16.** Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique

**Figure17.** Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.

**Figure 18.** Impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie

**Figure19.** Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal

**Figure20.** Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière

**Figure21.** Polisseuse automatique

**Figure22.** Echantillon pendant le polissage

**Figure23.** Un microscope optique relié avec un ordinateur

**Figure24.** Chaîne de corrosion Autolab

**Figure25.** La chaîne électrochimique

**Figure26.** Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue

**Figure27.** variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps

**Figure28.** Courbes de polarisation des deux aciers

**Figure29.** Diagrammes d'impédances électrochimiques représentation de Nyquist et bode des deux aciers dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Figure30.** Courbes de polarisation des deux aciers dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes températures.

**Figure31.** Diagrammes d'impédances électrochimiques représentation de Nyquist et bode des deux aciers dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes températures

**Figure32.**

**Figure 33.**

## **LISTE DES TABLEAUX :**

**Tableau 1 :** propriétés mécaniques des aciers pour tubes selon la norme API

**Tableau 2.** Estimation du coût de pose d'un pipeline

**Tableau 3.** Composition chimique de l'acier X70 (en % massique)

**Tableau 4.** Composition chimique de l'acier X80 (en % massique)

**Tableau 5.** Présente les propriétés de l'acide sulfurique utilisé.

**Tableau 6.** rassemble les calculs et mesures réalisés dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M.

**Tableau 7.** Les paramètres électrochimiques

**Tableau 8.** Les paramètres électrochimiques

# SOMMAIRE

Introduction générale	i
Remerciements	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Chapitre I : Partie théorique	
I.1. Aperçu sur les aciers à haute limite élastique	1
I.1.1 Structure et propriétés des aciers HLE	1
I.1.2. Différents mécanismes de durcissement des aciers HLE	2
1.2. Les aciers micro alliés pour pipelines	2
1.2.1 Caractérisations des aciers API	4
I.3. Les applications des aciers HLE	5
I.3.1 Les pipelines	5
I.3.2. Caractéristiques des pipelines	6
I.3.3. Evolution des pipelines	7
I.4. Notions Théoriques sur la corrosion	8
I.4.1. Définition de la corrosion	8
I.4.2. Modèle de la double couche	8
I.4.3. Les différentes formes de corrosion aqueuse	9
I. 4.4. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse (Corrosion de l'acier)	11
I. 4.5. Application de diagramme potentiel – pH	12
I. 4.6. Cinétique électrochimique	13
I. 4.7. Les méthodes de mesure électrochimiques de la corrosion	20
I. 4.7.1 Mesure du potentiel de corrosion thermodynamique $E_{\text{corr}}=f(t)$	20
I. 4.7.2. Mesure de la résistance de polarisation linéaire	20
I. 4.7.3. Mesure de la chute ohmique	22
I. 4.7.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	23

I.4.8. Corrosion des pipelines	31
I.4.9. Les facteurs influençant la corrosion pétrolière	31
I.4.10. Principaux risques de la corrosion des pipelines	32
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Présentation et préparation des échantillons	33
II.1.1. Type d'acier utilisé	33
II.1.2. Composition chimique des échantillons	33
II.2 Préparation des échantillons	34
II.3. Microscope Optique	36
II.4. Les essais de corrosion	36
II.4.1. Appareillage utilisé	36
II.4.2. Condition Expérimental	38
II.4.3 Préparation de la solution d'étude	38
II.5. Méthodes électrochimiques	39
II.5.1. Méthodes transitoires	39
II.5.2. Méthodes stationnaires	39
II.6. Essais gravimétriques	40
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Etude gravimétrique	42
III .2. Etude électrochimiques des deux aciers inoxydable X70 et X80	43
III.2.1 Courbes de polarisation des deux aciers dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M	43
III.2.2. Spectroscopie d'impédances électrochimiques EIS H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M	45
III.2.3. Effet de température sur les deux acier X70 et X80 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1 M	49
Conclusion générale	52
Références bibliographiques	53

*Introduction*  
*Générale*

## Introduction générale

La corrosion est un fléau technologique dont les ravages ont été particulièrement importants depuis l'utilisation massive des alliages de fer : on a estimé une perte à 15 % de la production annuelle d'acier ou encore 5 tonnes/seconde.

Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydoréduction) qui fait intervenir le métal et son environnement.

En service les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; comme il a été déjà mentionné ci-dessus le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques.

Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. L'aspect du métal et le mode d'action du milieu déterminent les types et les formes de corrosion.

On peut alors distinguer les types de corrosion suivants :

(Corrosion électrochimique ; Chimique ; Sèche ; Uniforme ; Corrosion par piqûres ; Galvanique ; Intergranulaire ; Corrosion par érosion ou Corrosion sélective).

Les aciers à haute limite élastique étaient utilisés pour le transport des gaz et de pétrole, l'industrie de la mécanique lourde et les réservoirs à pression [1]. Dans le secteur de l'industrie automobile [2], les aciers modernes HLE se sont déjà pleinement imposés et procurent un intérêt croissant dans les secteurs de la construction navale [3], l'outillage, l'échafaudage [4] et font maintenant leur entrée dans le domaine des chemins de fer [2].

Ces aciers micro alliés au niobium, vanadium et titane obtenus par laminage à chaud peuvent être durcis par des traitements ultérieurs à savoir le vieillissement [5], la normalisation et la trempe suivie d'un revenu à haute température (amélioration).

La présence des éléments en faibles teneurs provoque un durcissement structural par Affinement de grain ou par précipitation. Ces phénomènes de durcissement structural résultent de la précipitation extrêmement fine des particules de carbures (NbC, VC, TiC), des nitrures

(NbN, VN, TiN) ou des carbonitrures complexes [Nb (CN), V (CN), Ti (CN)] dans la matrice ferritique [6, 7].

Ces aciers sont caractérisés par une haute limite élastique, une excellente propriété de résilience à basse température, bonne aptitude à la soudabilité et à la mise en forme [8, 9].

Notre étude portera sur la corrosion en laboratoire, comportement électrochimique des Aciers X-70 et X-80 sur des échantillons prélevés de Sider El-Hadjar sous l'effet de la température et de concentration en milieu acide sulfurique.

A partir de cette étude un certain nombre de paramètres peuvent être obtenus.

Le présent mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- Chapitre I : présente une étude bibliographique
- Chapitre II : Matériaux, méthodes et condition expérimentales.
- Chapitre III : consacré à la présentation des différents résultats et à la discussion de ces derniers.

*Chapitre 1:*

*Partie théorique*

## I.1 Aperçu sur les aciers à haute limite élastique

Ces types d'aciers sont apparus et développés pour la première fois dans le domaine de la construction des édifices soudables à teneur en carbone inférieure ou égale à 0.2% environ. Tels que le rond à béton, barres prétraitées, aciers pour pièces forgées, tôles minces etc. Ce sont des aciers au carbone, manganèse, silicium (respectivement 0.20%, 1.6% et 0.50%) et aux éléments d'addition en faible teneur tels que le niobium, le vanadium ou le titane. Ces éléments, en raison de leur grande affinité pour le carbone et pour l'azote, peuvent précipiter sous forme de carbonitrides très finement dispersés dans la matrice ferritique [10].

### I.1.1 Structure et propriétés des aciers HLE

Ces aciers sont généralement utilisés à l'état brut de laminage ou après un traitement de normalisation (c'est-à-dire une austénitisation suivie d'un refroidissement à l'air).

En raison de leur composition chimique, la trempabilité est relativement faible ; et la transformation au refroidissement (depuis la température de fin de laminage ou depuis la température d'austénitisation dans le cas de la normalisation) se produit entièrement dans le domaine ferrito-perlitique.

La microstructure de ces aciers à l'état d'emploi est donc généralement constituée d'un mélange de ferrite et perlite [11].

Ces aciers possèdent :

- une haute limite élastique,
- une excellente propriété de résilience à basse température,
- une bonne aptitude à la soudabilité et à la mise en forme.

Plusieurs études ont montré que l'amélioration des caractéristiques mécaniques en particulier la limite élastique, la résilience et la température de transition ductile fragile peut être obtenue par différents mécanismes de durcissement soient par transformation martensitique, par affinement des grains, par la seconde phase (perlite) et par des précipités fins de types NbC, NbN, TiC et VC [12, 13].

La mise en œuvre de ces aciers exige donc une connaissance approfondie des conditions de mise en solution et de précipitation des éléments d'addition au cours des différentes étapes de

la fabrication (chauffage avant laminage, laminage, refroidissement après laminage) ou du traitement thermique postérieur éventuel.

### I.1.2 Différents mécanismes de durcissement des aciers HLE

Ces aciers peuvent être durcis par différents mécanismes à savoir

- Durcissement par solution solide,
- Par affinement du grain,
- Par précipitation des éléments formant des dispersoïdes,
- Par la seconde phase (la perlite),
- Par écrouissage,
- Par les joints de grains.

### 1.2. Les aciers micro alliés pour pipelines

En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs.

Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X60, X65, X80, X52, X70, etc. [14-15].

#### a. Composition chimique :

Chaque élément d'addition a un effet spécifique :

- La faible teneur en carbone et en éléments d'alliage permet de garantir la bonne soudabilité de l'acier.
- Les éléments d'alliage gamma gènes (Mn, Ni, Cu) abaissent la température de transition  $\gamma \rightarrow \alpha$  de l'acier, favorisant ainsi la germination des grains fins de ferrite.

Ces éléments ont également un effet de durcissant par solution solide.

- Le silicium agit principalement par effet de solution solide, il a également un rôle de désoxydant.

- L'aluminium est employé comme désoxydant lors des traitements en poche de l'acier liquide, l'aluminium et le silicium sont des éléments alphagènes, mais ils sont présents de faibles teneurs.

- La très faible teneur en impuretés (S et P) est caractéristique d'une faible teneur inclusionnaire et d'une bonne résistance à la corrosion.

- L'addition de calcium est effectuée lors du traitement de l'acier liquide en poche pour contrôler la morphologie des inclusions.

- Le vanadium et le titane précipitent à plus basse température, participent au durcissement final de la ferrite.

Chacun de ces éléments a un rôle vis-à-vis du durcissement par solution solide ou par précipitation.

### b. Ténacité

- **Température de transition**

La première caractéristique de la ténacité d'un acier est la température de transition, ductile – fragile, où l'on cherche à diminuer celle-ci pour privilégier le domaine ductile ou la ténacité est bien meilleure.

Une microstructure fine permet de diminuer la température de transition, La loi de Hall et Petch, permet de relier la contrainte de clivage à la taille de grain qui conduit à une diminution de la température de transition par affinement du grain ferritique, selon (Pickering 1992). Le coefficient de proportionnalité du grain ferritique dans la relation de Cottrell-Petch se situe aux alentours de 12 :

$$T(C^0) = T_0 - 11,5.d^{-\frac{1}{2}}$$

- **Soudabilité**

Compte tenu du procédé de fabrication d'un gazoduc, les propriétés de soudabilité de l'acier sont très importantes. Elles seront meilleures si la teneur en carbone est faible. Le rôle des autres éléments d'alliages n'est cependant pas négligeable.

$$C_{\text{eq}} = C + \frac{Mn + Si}{6} + \frac{Ni + Cu}{15} + \frac{Cr + Mo + V}{5}$$

Les propriétés de soudabilité sont meilleures si ce paramètre  $C_{eq}$  est plus faible. Ceci explique l'évolution des aciers pour tubes, constatée au cours des 40 dernières années et est présentée dans un diagramme (C,  $C_{eq}$ ). Aujourd'hui, la plupart des aciers utilisés pour fabriquer des tubes ont une teneur en carbone de l'ordre de 0.05 %.

### 1.2.1 Caractérisations des aciers API

Les qualités d'acier couramment utilisées dans la construction des pipelines sont définies dans deux spécifications API [American petroleum Institute] qui sont adaptées depuis 1922 par l'industrie pétrolière américaine

- ✓ Dénommées 5L pour les qualités normales
- ✓ 5L (\*), pour les qualités à haute résistance. Ces spécifications sont utilisées d'une façon générale dans le monde entier. Les qualités d'acier les plus employées ont les propriétés mécaniques présentées dans le tableau 1

**Tableau 1.** propriétés mécaniques des aciers pour tubes selon la norme API

SPECIFICATION API	GRADE	LIMITE ELASTICITE (kg/mm2)	RESISRANCEA LARUPTURE (kg/mm2)
5L	A	21	34
5L	B	25	42
5LX	X42	29	42
5LX	X46	32	45
5LX	X52	37	47
5LX	X56	39	52
5LX	X60	41	55
5LX	X65	6	56
5LX	X70	48	56

### I.3. Les applications des HLE :

#### I.3.1 Les pipelines :

Un pipeline (originaire de l'anglais) est une canalisation formée par un ensemble de tubes en acier soudés bout à bout, destinée à l'acheminement d'un endroit à un autre de matières gazeuses ou liquides ; Ces tubes sont souvent revêtus extérieurement et voir même intérieurement, et presque toujours enterrées sauf dans certaines régions.



**Figure 1.** Pipelines

Un pipeline permet l'échange de produits entre raffineries, dépôts pétroliers et installations portuaires. Sa longueur peut varier de quelques kilomètres à des centaines de kilomètres, voire des milliers de kilomètres. Très souvent les pipelines sont interconnectés entre eux pour former un réseau parfois très dense, formant une sorte de « toile d'araignée ».

Selon le produit transporté, les pipelines sont nommés différemment. Leurs techniques de construction et d'exploitation diffèrent en fonction de certaines réglementations.

Les principaux systèmes de transport par pipeline concernent :

- Les gazoducs pour le transport du gaz naturel.
- Les oléoducs pour le transport du pétrole et des hydrocarbures liquides.
- Les aqueducs, conduites ou émissaires utilisés pour l'eau douce et l'irrigation.

## I.3.2. Caractéristiques des pipelines

Un pipeline se caractérise tout d'abord par sa ligne qui est constituée de tubes d'acier pouvant résister à une pression de 100 bars environ, son diamètre courant est compris entre 15 cm à 1 mètre, son épaisseur varie de 4 à 13 mm.

La réalisation d'un pipeline met en jeu des investissements considérables, et elle est soumise à une réglementation de construction et d'exploitation précise.

Un pipeline présente de nombreux avantages, dont certains sont décisifs, par rapport aux autres moyens de transport. Il s'agit de :

- ❖ Un mode de transport massif, environ 60.106 L/Jours, il permet un fonctionnement sans interruption, 24/24 heures sur 365 jours par an.
- ❖ Un mode de transport à haut degré de sécurité avec moins de deux incidents pour dix mille kilomètres de pipelines par an, il offre de plus l'intérêt majeur de ne pas encombrer les infrastructures de surface, contrairement à tous les autres modes de transport ce qui est un gage d'efficacité énergétique.
- ❖ Le mode de transport massif le moins coûteux sur longue distance et pour des volumes élevés. Aux Etats-Unis par exemple, il y a plus que 3,7.106 km de pipelines, qui transportent le pétrole brut et le gaz naturel à partir des raffineries aux consommateurs [17]

**Tableau 2.** Estimation du coût de pose d'un pipeline [18]

Pipeline		Coût de pose (\$/pouce/m)
A terre	Désert	3
	Plaine	5 à 6
	Montagnes	30 à 40
En mer		10 à 30

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines [19].

En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X60, X65, X80, X52, X70, etc. [20-21].

### I.3.3. Evolution des pipes lines :

La production annuelle des pipelines dans le monde est d'environ huit millions de tonnes. La grande partie de ces tubes est composée de matériaux de grade standard, inférieur aux aciers de grade X70.

Les grades supérieurs X70 et X80 sont utilisés pour les pipelines sur de longues distances, et les grades X90 et X100 sont en cours d'évaluation.

Les développements des aciers X100 et X120 sont en cours [22,23].

La recherche sur l'acier de grade X100 a débuté en 1978 et se poursuit jusqu'à nos jours.

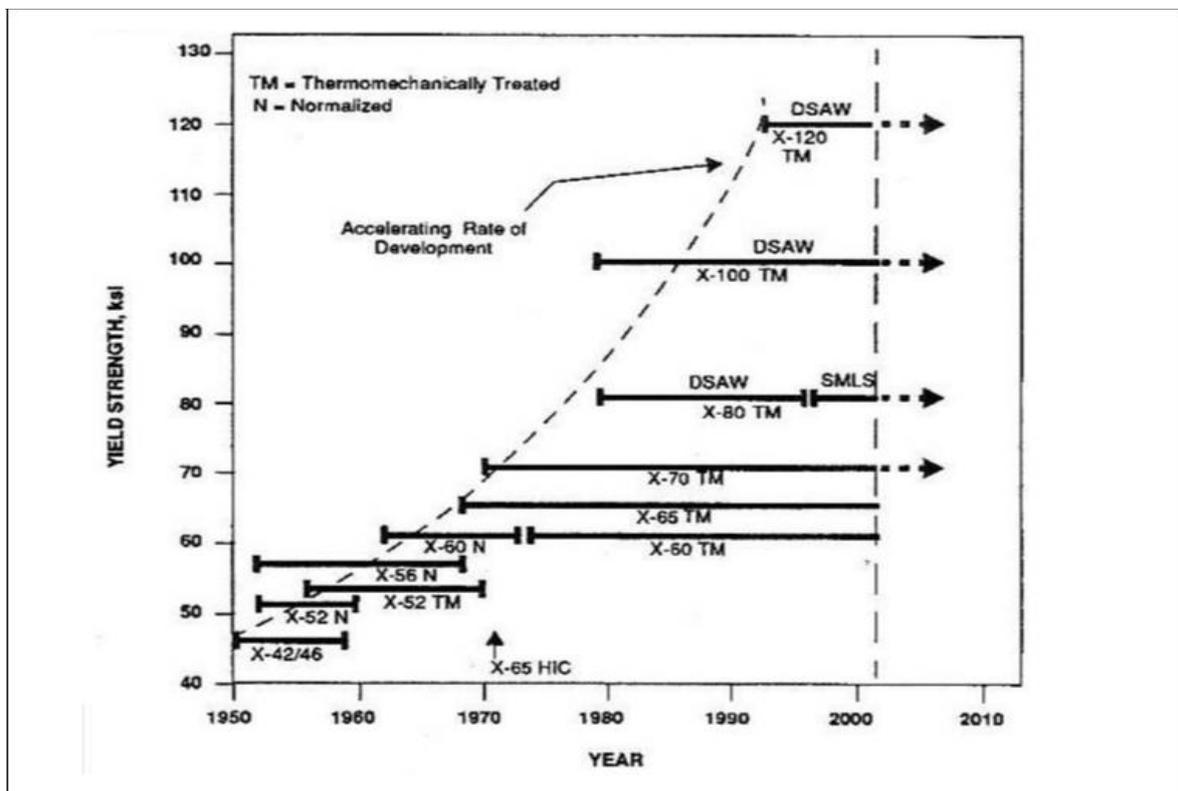


Figure 2. Développement des pipelines en acier à haute résistance dans le temps, grade et mise en forme [24]

## **I.4. NOTIONS THEORIQUES SUR LA CORROSION**

### **I.4.1. Définition de la corrosion**

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (le dioxygène et le cation  $H^+$  en majorité). La corrosion des métaux est un phénomène naturel.

En effet, la plupart des métaux se rencontre naturellement dans les minerais sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures. Une fois réduits à l'état métallique, ils ont tendance à revenir à l'état d'oxyde naturel qui est leur forme thermodynamiquement stable. [25].

Il existe deux grandes familles de corrosion : [26].

- La corrosion sèche : c'est l'attaque d'un métal par un gaz. C'est un phénomène d'oxydo-réduction avec transfert d'électrons ;
- La corrosion aqueuse : est de nature électrochimique.

Nous nous bornerons à étudier le deuxième.

Après une description globale des différents types de corrosion aqueuse, nous nous intéresserons aux mécanismes sous-jacents.

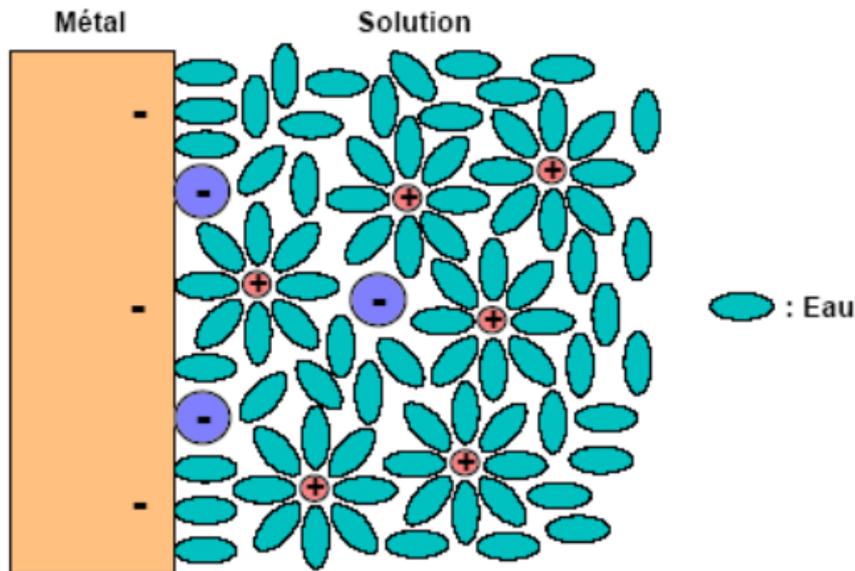
### **I.4.2. Modèle de la double couche**

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux (figure 3), le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de quitter le métal ainsi la densité électronique est distribuée de telle sorte que la charge électronique ne soit pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

Trois modèles ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de Helmholtz, amélioré par Gouy-Shapman pour tenir compte des variations de concentration entre le milieu et l'interface. Puis le modèle de Stern qui combine les deux modèles précédents.

L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et créer alors une capacité,  $C_{dc}$  dite de double couche. L'interface métal/solution présente une résistance à

l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ . Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique [27].



**Figure 3.** Double couche schématique à l'interface métal/solution

### I. 4.3. Les différentes formes de corrosion aqueuse

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles trois types principaux ont été identifiés : [28,29].

- **Corrosion générale ou uniforme**

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène.

Exemple : Oxydation ; dissolution active dans l'acide ; oxydation et passivité anodiques ; polissage chimique et électrochimique ; corrosion atmosphérique.

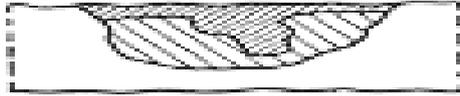


**Figure 4.** corrosion uniforme

- **Corrosion localisée**

Dans ce cas le métal est mis en présence d'un environnement présentant un comportement sélectif qui peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau qu'au niveau de l'environnement :

**Exemple : Corrosion par crevasse ; corrosion bimétallique ; corrosion intergranulaire.**



**Figure5.** Corrosion localisée

- **Corrosion galvanique**

Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

- **Corrosion par piqures**

Elle se caractérise par une attaque très localisée et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple. La quantité de métal corrode est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées.

Exemple : Corrosion par Piqure des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ions  $Cl^-$ .



**Figure6.** Corrosion par piquures

- **Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse**

Elle présente de grandes analogies avec la corrosion par piqures. Elle se rencontre dans des zones confinées de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu.

- **Dissolution sélective**

Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage. Exemple : Dézincification des laitons (Cu-Zn).



Figure7. Dissolution sélective

- **Corrosion intergranulaire**

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Les cas les plus fréquents de corrosion intergranulaire concernent les aciers inoxydables.

- **Corrosion érosion ou corrosion cavitation**

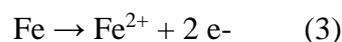
Elle correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqure allongée.

- **Corrosion sous contrainte**

Il s'agit d'une fissuration des matériaux sous l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et de l'environnement, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.

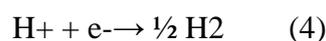
## I. 4.4. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse (Corrosion de l'acier)

La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante : [30,31]



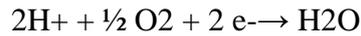
Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique).

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante:(processus appelé dépoliarisation)



En ajoutant les équations (I-1) et (I-3) qui font intervenir la réaction :



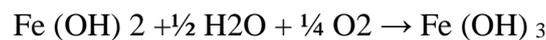
On obtient l'équation:



L'hydroxyde ferreux,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers laquelle l' $\text{O}_2$  doit diffuser. Le pH de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  saturé est d'environ 9.5.

La couleur de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bien que blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air.

La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  saturé a un pH presque neutre.

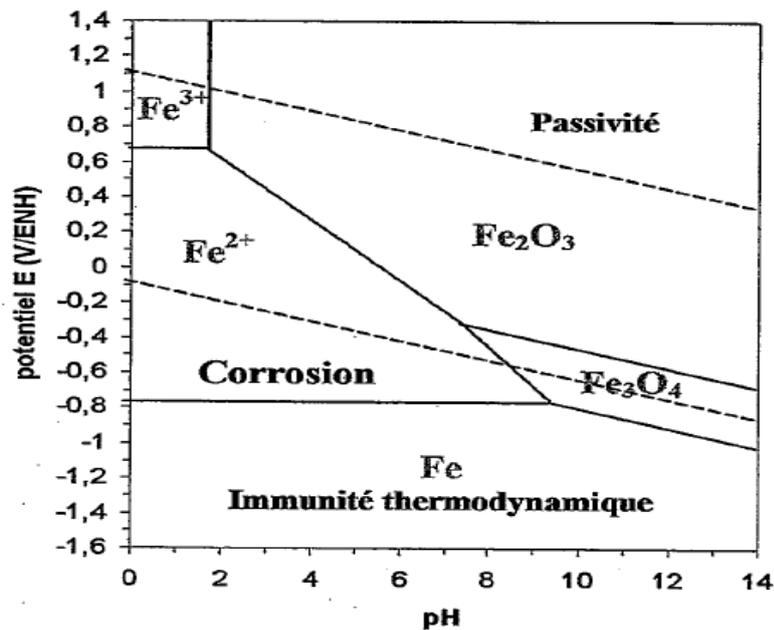
### I. 4.5. Application de diagramme potentiel – pH

\*En milieu acide ( $\text{pH} < 4$ ) ; la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  est élevée ; l'hydroxyde ferreux est dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.

\*En milieu neutre ( $4 < \text{pH} < 10$ ) le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH car il se forme en surface de l'hydroxyde ferreux, soluble mais continuellement renouvelable par la corrosion sous – jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9.5 quel que soit le pH du milieu.

\*En milieu basique ( $\text{pH} > 10$ ) le fer se passive surtout en présence d'oxygène et la vitesse de corrosion diminue.

Le professeur Pourbaix à établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tentions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes, sont établis généralement à 250°C Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts.



**Figure 8.** Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25°C (pour  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6}$  mol/L) [Pourbaix, 1963].

Ce diagramme, établi pour une température de 25°C et une concentration des espèces dissoutes de  $10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup> (ions simples ou oxydes), permet de définir, en fonction du pH, domaines différents :

- Immunité du métal : zone de stabilité du fer ;
- Corrosion du métal : zone où le fer est soluble sous forme d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  ;
- Passivation du fer : zone de stabilité des oxydes qui protègent le fer  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  ;
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique : zone délimitée par les droites parallèles en traits pointillés.

Ainsi, en milieu acide et neutre, le fer peut se corroder, alors qu'en milieu alcalin, il se trouve dans une zone de passivité.

Toutefois, les diagrammes de Pourbaix sont construits à partir de données thermodynamiques : ils n'apportent donc aucune donnée quant à la vitesse des réactions de transformations qu'ils peuvent indiquer.

Si la corrosion est thermodynamiquement possible, elle est conditionnée par une cinétique favorable.

### I. 4.6. Cinétique électrochimique

La cinétique électrochimique est appréhendée grâce aux courbes intensité - potentiel.

#### a. Equation de Butler-Volmer

Nous avons vu précédemment la notion de potentiel réversible dans le cas d'un métal M plonge dans une solution contenant des ions  $M^{z+}$ .

Ce potentiel traduit l'état d'équilibre, en absence de corrosion.

Pour déséquilibrer ce système, il faut polariser l'électrode en accélérant une des deux demi réactions : la réaction d'oxydation du métal pour une polarisation anodique ou la réaction de réduction dans le cas d'une polarisation cathodique.

On considère que ces réactions ont lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Deux processus complémentaires interviennent dans la réaction électrochimique :

- transfert électronique entre l'électrode et l'électrolyte ;
- transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection ou migration.

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$J = z F v$$

J : densité de courant de transfert de charges ( $A.m^{-2}$ ) ;

z : valence du métal ;

F : constante de Faraday ( $96500 C.mol^{-1}$ ) ;

v : vitesse de réaction ( $mol.s^{-1}.m^{-2}$ )

On définit ainsi une vitesse de réaction anodique  $v_a$  et une vitesse de réaction cathodique  $v_c$  auxquelles correspondent respectivement les densités de courants  $J_a$  et  $J_c$  tel qu'à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues  $v_a = v_c$  et  $J_a = J_c$ .

La loi de vitesse de transfert de charge est donnée par la relation de Butler-Volmer de l'électrode :

$$J = J_0 \left[ \underbrace{\exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right)}_{\text{composante anodique}} - \underbrace{\exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right)}_{\text{composante cathodique}} \right]$$

$J_0$  : densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre tel que

$$J_0 = J_a = J_c$$

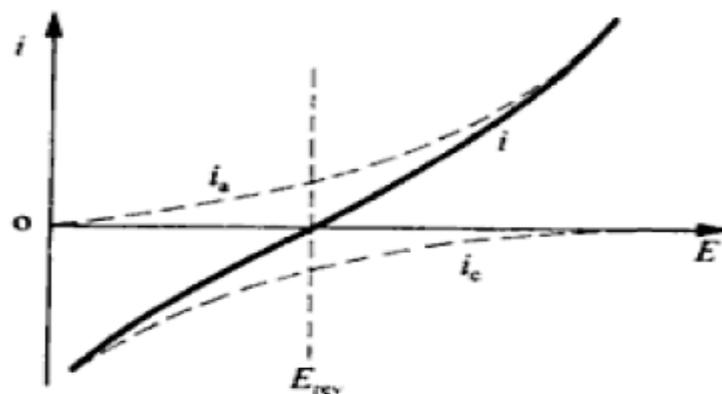
$\alpha$  : coefficient de transfert de charge entre les deux réactions partielles anodique et cathodique ( $0 < \alpha < 1$ )

$h = E - E_{rev}$  : surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre  $E_{rev}$  pour laquelle  $J_0 = J_a = J_c$  et  $J=0$

Par convention, la densité du courant  $J$  est :

- Positive si l'électrode est le siège d'une oxydation (intensité anodique)
- Négative si elle est le siège d'une réduction (intensité cathodique).

Une représentation type de la densité des courants anodique et cathodique d'une réaction d'électrode est donnée sur la Figure 7.



**Figure 9.** Densité des courants partiels anodique ( $i_a$ ) et cathodique ( $i_c$ ) d'une réaction d'électrode (échelle linéaire) [Landolt, 1993]

### b. Droites de Tafel

Pour des valeurs importantes de la surtension  $h$ , l'une ou l'autre des réactions anodique ou cathodique devient négligeable.

Dans le cas de polarisation anodique  $h_a$  ou cathodique  $h_c$ , on aura respectivement :

$$J = J_a = J_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right)$$

$$J = J_c = J_0 \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta_c\right)$$

Ce qui permet de définir les coefficients de Tafel anodique ou cathodique :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

On remarque que les coefficients de Tafel anodique et cathodique ne sont pas indépendants :

$$\frac{RT}{zF} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) = 1$$

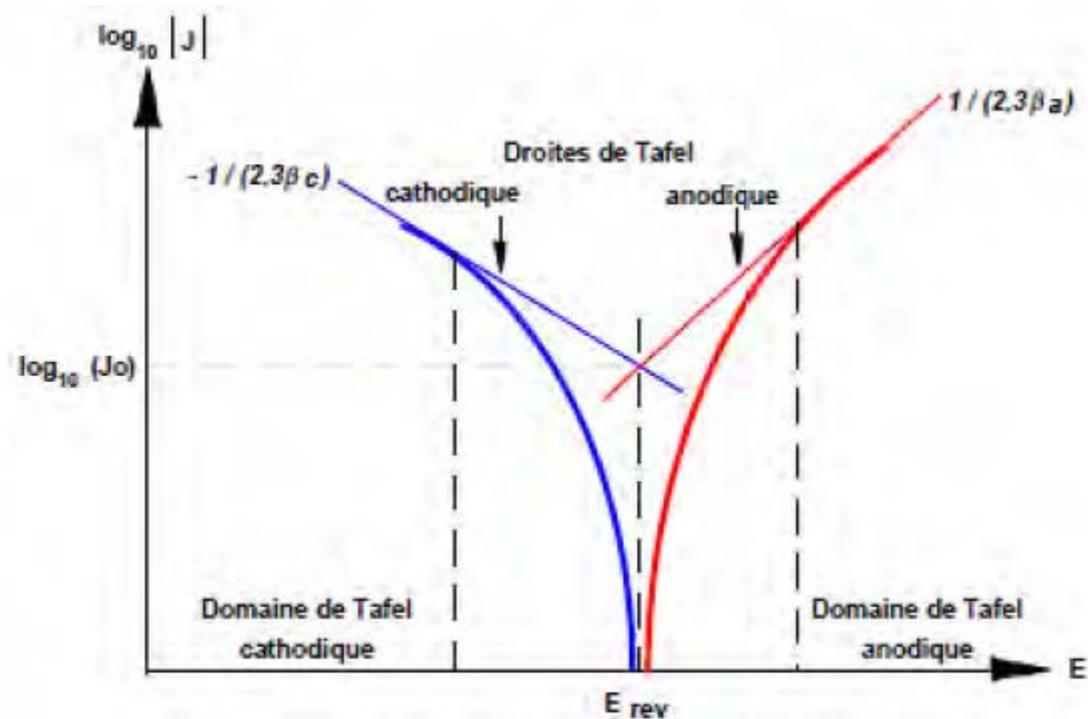
Les surtensions anodiques  $\eta_a$  ou cathodique  $\eta_c$  peuvent alors être directement reliées aux courants grâce aux coefficients de Tafel : Les surtensions anodiques  $\eta_a$  ou cathodique  $\eta_c$  peuvent alors être directement reliées aux courants grâce aux coefficients de Tafel :

$$\eta_a = \beta_a \ln\left(\frac{J_a}{J_0}\right) \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln\left(\frac{J_c}{J_0}\right)$$

La courbe  $\log_{10}(J)$  en fonction de  $E$  (Figure 8) est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques  $J_0$ ,  $b_a$  et  $b_c$ . Dans ce cas, les droites de Tafel sont données par les équations

$$\log_{10}(J_a) = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log_{10}(J_0) \quad \text{pour la branche anodique}$$

$$\log_{10}(J_c) = \frac{-\eta_c}{2,3\beta_c} + \log_{10}(J_0) \quad \text{pour la branche cathodique}$$



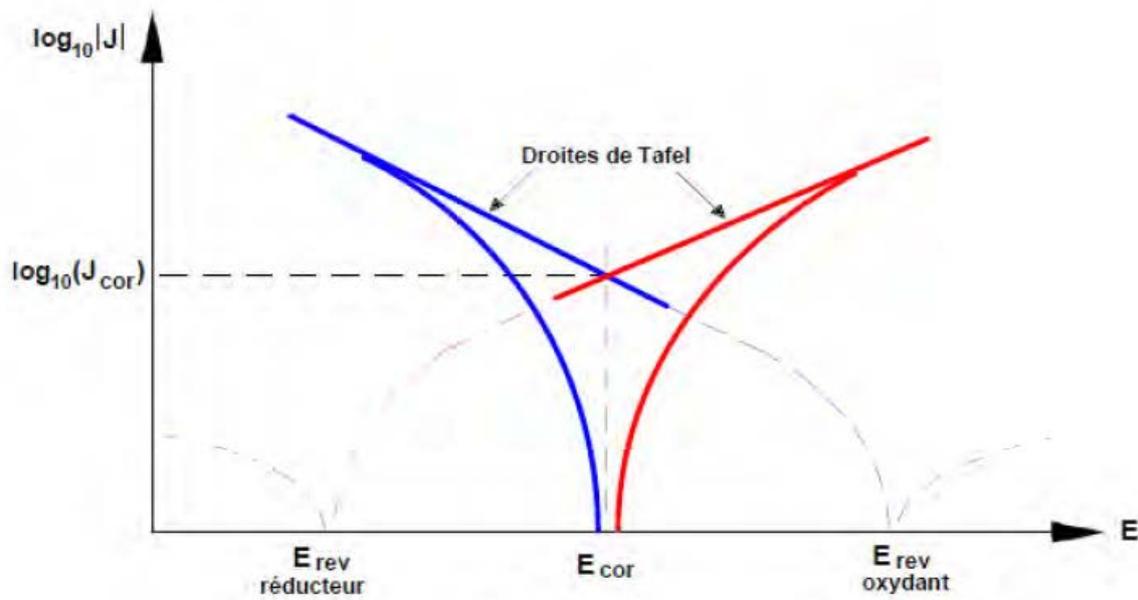
**Figure 10.** Densité de courant anodique et cathodique en valeur absolue et droites de Tafel d'une réaction d'électrode (échelle semi-logarithmique) [Hélie]

La Figure 8 montre que ces droites de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur intersection correspond à la valeur de la densité de Courant d'échange  $J_0$  en condition d'équilibre ( $J_0 = J_a = J_c$ ).

### ➤ Tracé de la courbe de polarisation

La relation de Butler – Volmer a été établie en se basant sur la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal.

En réalité, comme nous l'avons rappelé dans un paragraphe précédent, la corrosion provient du couplage électrique de deux électrodes réversibles et est constituée par deux réactions électrochimiques couplées correspondant à l'oxydation du métal à l'anode et la réduction de l'oxydant présent dans la solution. La courbe obtenue est appelée courbe de polarisation et résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant.



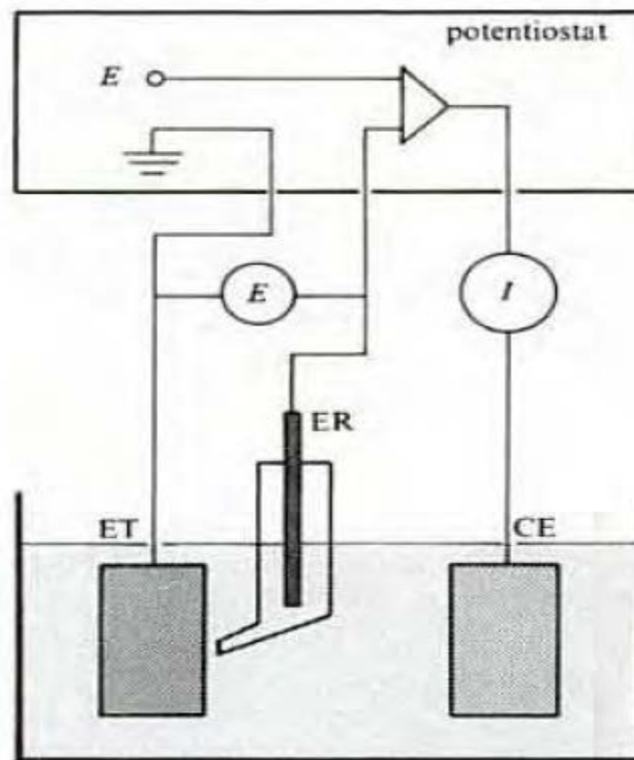
**Figure 11.** Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log) [Hélie]

Elle permet de connaître la valeur de la densité de courant de corrosion  $J_{cor}$  et du potentiel de corrosion  $E_{cor}$  qui est défini comme le potentiel au repos (ou réversible) de l'électrode mixte lorsque le circuit est fermé.

Contrairement au potentiel à circuit ouvert qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique dont la valeur dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions anodiques et cathodiques présentes [Landolt, 1993]

Pour le trace de la courbe de polarisation, on peut imposer soit le potentiel (polarisation Potentiostatique) pour obtenir une courbe  $I=f(E)$  soit le courant (polarisation galvanométrique) qui donne la fonction  $E=f(I)$ .

La première méthode est la plus utilisée. La détermination se fait à l'aide d'un potentiostat.



**Figure 12.** Représentation d'un potentiostat. E : potentiel, I : courant, ER : électrode de référence, ET : électrode de travail, CE : contre-électrode [Landolt, 1993]

Il s'agit d'un appareil qui permet, par l'intermédiaire d'un amplificateur, de fixer et de maintenir constante la valeur de la différence de potentiel  $E$  entre une électrode de travail (ET) et une électrode de référence (ER).

Après un certain temps, on mesure la valeur du courant  $I$  qui s'établit dans le circuit entre l'électrode de travail et une contre-électrode (CE).

En ce qui concerne la mesure expérimentale de la courbe de polarisation, le principe de la mesure consiste à faire varier le potentiel par rapport au potentiel de corrosion de l'armature sur un intervalle assez large (aux alentours de  $\pm 250\text{mV}$ ).

En exprimant le logarithme de la densité du courant en fonction du potentiel, on obtient les courbes de Tafel qui permettent de déterminer le potentiel de corrosion, le courant de corrosion ainsi que les coefficients de Tafel.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle mobilise des courants de corrosion important et aboutit par conséquent à une altération du métal étudié.

En général, les systèmes de polarisation sont contrôlés par les équations de Tafel. Toutefois, il peut y avoir des complications telles que :

- Les systèmes contrôlent par la diffusion ou la vitesse à laquelle les réactifs arrivent à la surface du métal ;
  - La formation d'oxyde, qui peut ou ne peut pas conduire à la passivation, et pouvant altérer la surface de l'échantillon teste.
  - La chute de tension, qui résulte du courant traversant la résistance de la solution Electrolytique et peut provoquer des erreurs dans le système cinétique.
- Ce dernier effet, s'il n'est pas trop sévère peut être corrigée par la compensation de la chute ohmique.

### I. 4.7. Les méthodes de mesure électrochimiques de la corrosion

#### I. 4.7.1 Mesure du potentiel de corrosion thermodynamique $E_{\text{corr}}=f(t)$

C'est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique par rapport à un électrolyte donne. Il est aussi appelé potentiel libre, potentiel a circuit ouvert ou potentiel d'abandon.

La mesure du potentiel de corrosion est une méthode stationnaire qui consiste à mesurer la différence de tension entre l'armature et une électrode de référence, en se basant sur l'équation de Nernst.

Il s'agit d'une quantité thermodynamique. La différence de potentiel mesurée dépend des conditions expérimentales et de l'état de corrosion de l'acier mais ne fournit aucun renseignement sur la vitesse de corrosion, puisque comme nous venons de le voir, ce sont les coefficients de Tafel qui permettent d'accéder à la cinétique de la corrosion.

#### I. 4.7.2. Mesure de la résistance de polarisation linéaire

Elle consiste à imposer de petites variations de potentiel autour du potentiel de corrosion à l'équilibre, ce qui évite notamment d'altérer l'anode. La résistance de polarisation est le rapport entre le potentiel appliqué et la réponse en courant qui en résulte.

Au voisinage du potentiel de corrosion, la courbe du courant en fonction de la tension  $I=f(E)$  est approchée par sa tangente. La résistance de polarisation  $R_p$  est définie comme la pente de cette tangente obtenue a  $i=0$ .

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{i=0, dE/dt=0}$$

Dans le cas d'une surtension  $h = E - E_{\text{cor}}$  relativement faible, il est admissible de remplacer les relations exponentielles, dans la relation de Butler – Volmer, par leur développement limite au premier ordre ( $e^x = 1+x$  et  $e^{-x} = 1-x$ ).

On obtient alors la valeur du courant en fonction de la différence de potentiel :

$$I_{\text{cor}} = I_a + I_c = I_{\text{cor}} \left\{ \frac{2,303}{\beta_a} \eta + \frac{2,303}{\beta_c} \eta \right\}$$

En connaissant  $R_p$ , on peut ensuite définir l'intensité du courant de corrosion. En effet, à partir de l'équation de Butler-Volmer, Stern et Geary [Stern & Geary, 1957] ont fait l'hypothèse de la relation suivante :

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta I} \right) = \left( \frac{1}{2,303 I_{\text{cor}}} \right) \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{I_{\text{cor}}}$$

Où  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont respectivement les coefficients de Tafel anodique et cathodique et :

$$B = \frac{1}{2,303} \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$$

Cette relation traduit bien que la relation courant-potentiel est stationnaire et que plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus le courant de corrosion est faible.

La mesure de la résistance de polarisation est valable uniquement dans le cas des corrosions uniformes et contrôlées par transfert de charges, non par la diffusion, et d'un système à l'état stationnaire.

La vitesse de balayage du potentiel doit être suffisamment faible afin de respecter la stationnarité du système.

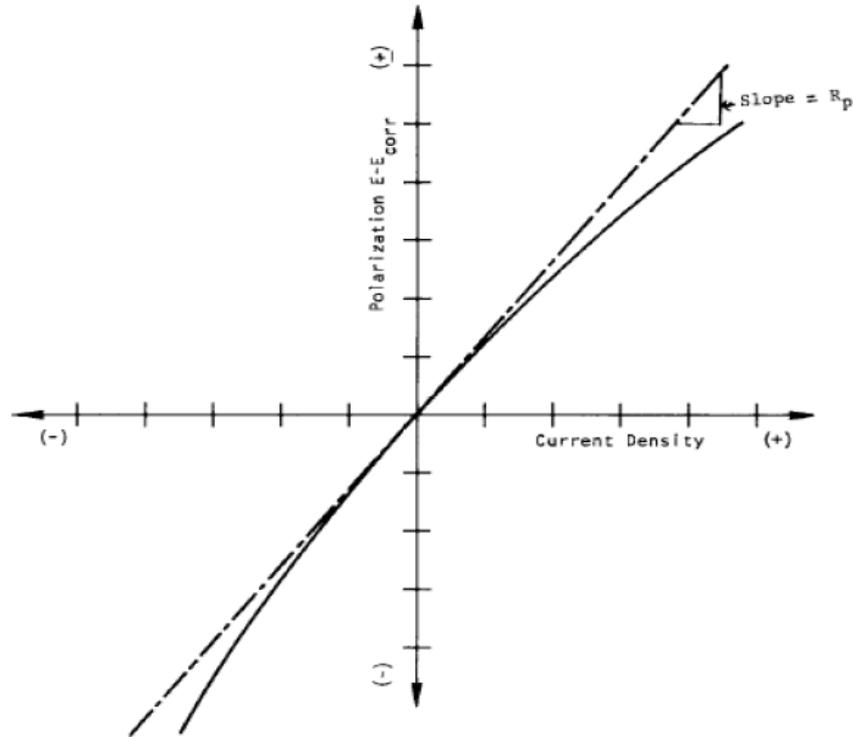


Figure 13. Courbe de polarisation linéaire [Norme 1]

### I. 4.7.3. Mesure de la chute ohmique

Quand on fait circuler le courant entre deux électrodes dans une solution conductrice, il existe toujours des régions de la solution où les potentiels sont différents.

Une majeure partie du changement de potentiel se passe au voisinage de la surface des électrodes.

A cet endroit, les gradients de potentiel sont dus en grande partie aux gradients de concentration ionique qui existent à la surface du métal.

De ce fait, il y a toujours une différence ou chute de potentiel due au passage du courant à travers la résistance jusqu'au cœur de la solution.

Cette résistance, plus ou moins forte selon la nature de l'électrolyte et la distance des électrodes est appelée "chute ohmique" ou résistance de l'électrolyte [Gamry].

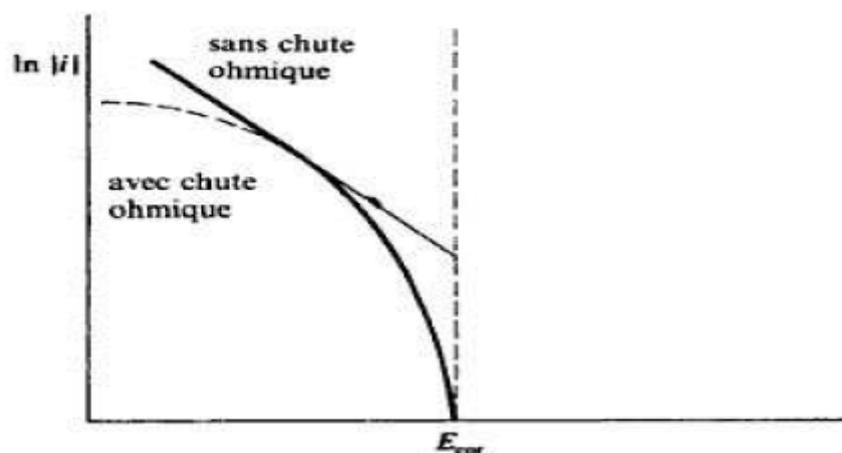
Le courant qui passe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ou la contre électrode, crée un gradient de potentiel dans l'électrolyte.

Le potentiel mesuré  $E_{\text{mesuré}}$  correspond à la somme du potentiel de l'électrode et de la chute ohmique  $R_u$  [Landolt, 1993] :

$$E_{\text{mesuré}} = E + R_u \cdot I_{\text{app}}$$

Ou  $R_u$  est la chute ohmique et  $I_{app}$  est le courant appliqué.

A titre d'exemple, la Figure 12 montre l'influence de la chute ohmique sur la forme de la courbe de polarisation cathodique.



**Figure 14.** Influence de la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sur la forme d'une courbe de polarisation cathodique [Landolt, 1993]

Quelle que soit la méthode expérimentale utilisée, il faut minimiser l'influence de la chute ohmique.

### I. 4.7.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### a. Principe :

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la figure 9 afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail. En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal  $\Delta E$  donnera une

réponse en courant  $\Delta I$  de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel [31,33] :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (6)$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (7)$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [22] :

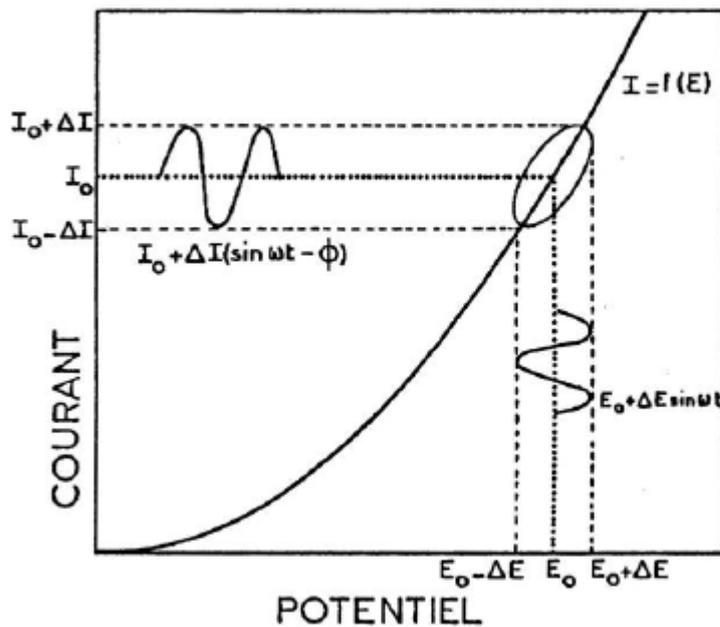
$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (8)$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  où :

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega) \quad ; \quad |Z| = (Z_{re}^2 + Z_{im}^2)^{1/2} \quad (9)$$

$$\varphi = \cotg(Z_{im}/Z_{re})$$

Dans l'ensemble de l'étude, les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique autour du point de polarisation  $E_{corr}$ , avec une perturbation sinusoïdale, égale à 5 mV, sachant que les fréquences balayées lors des mesures d'impédance sont comprises entre 100 kHz et 10 mHz.



**Figure 15.** Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

### b. Représentations graphiques

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique.

- La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle  $Z_{re}(\omega)$  pour les différentes fréquences.
- La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

### c. Circuits équivalents :

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique passif (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques.

L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps. L'ajustement des données expérimentales a été effectué grâce au logiciel Zview et EC lab, ce logiciel permet de déterminer les paramètres des différents éléments constituant le circuit utilisé qui ajustent au mieux la courbe expérimentale. Des composants spécifiques aux processus électrochimiques ont été développés dans le but de faciliter l'ajustement des spectres. Par exemple, l'impédance de Warburg (W) décrit les phénomènes de diffusion. L'élément de phase constant (CPE) a été introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités. Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE. Dans cette étude, les CPE utilisés sont définis par l'équation (10) :

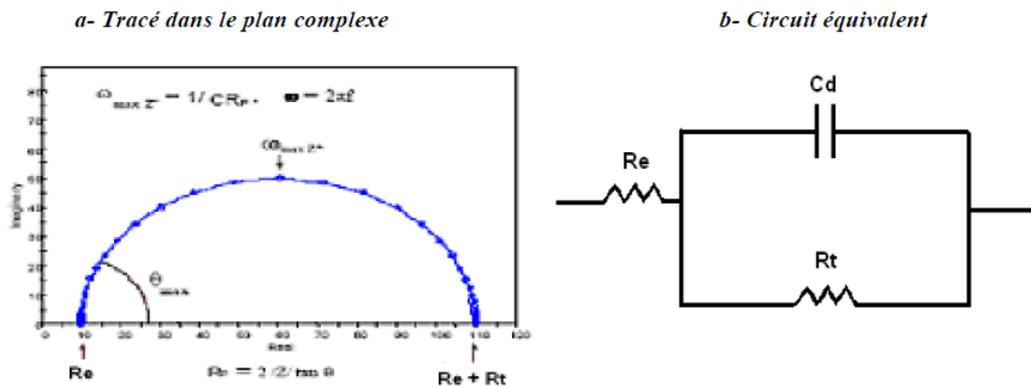
$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (10)$$

Où Q est une capacité ayant pour unité  $\Omega^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s$

$\alpha$  : ( $0 < \alpha < 1$ ) traduit la non idéalité par rapport à une capacité pure ( $\alpha = 1$ ).

### d. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques :

Le circuit de la figure 10 comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte  $R_e$ , de la capacité de la double couche  $C_d$  et de la résistance de transfert de charge  $R_t$ .



**Figure 16.** Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée. Elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge  $R_t$ , en série avec des résistances de concentration.

$$Z(W) = Z' - jZ''$$

### Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences .

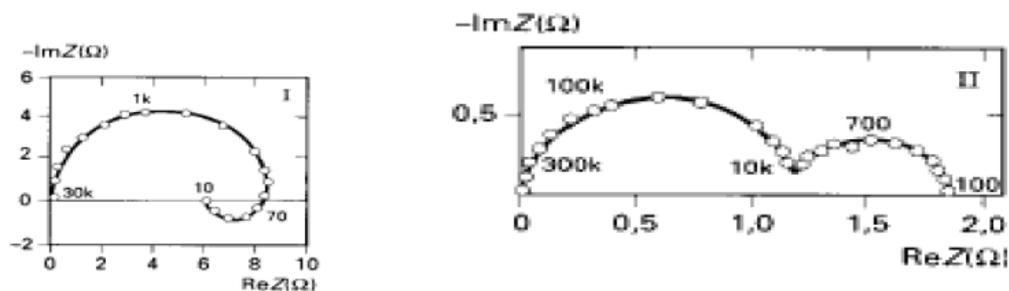


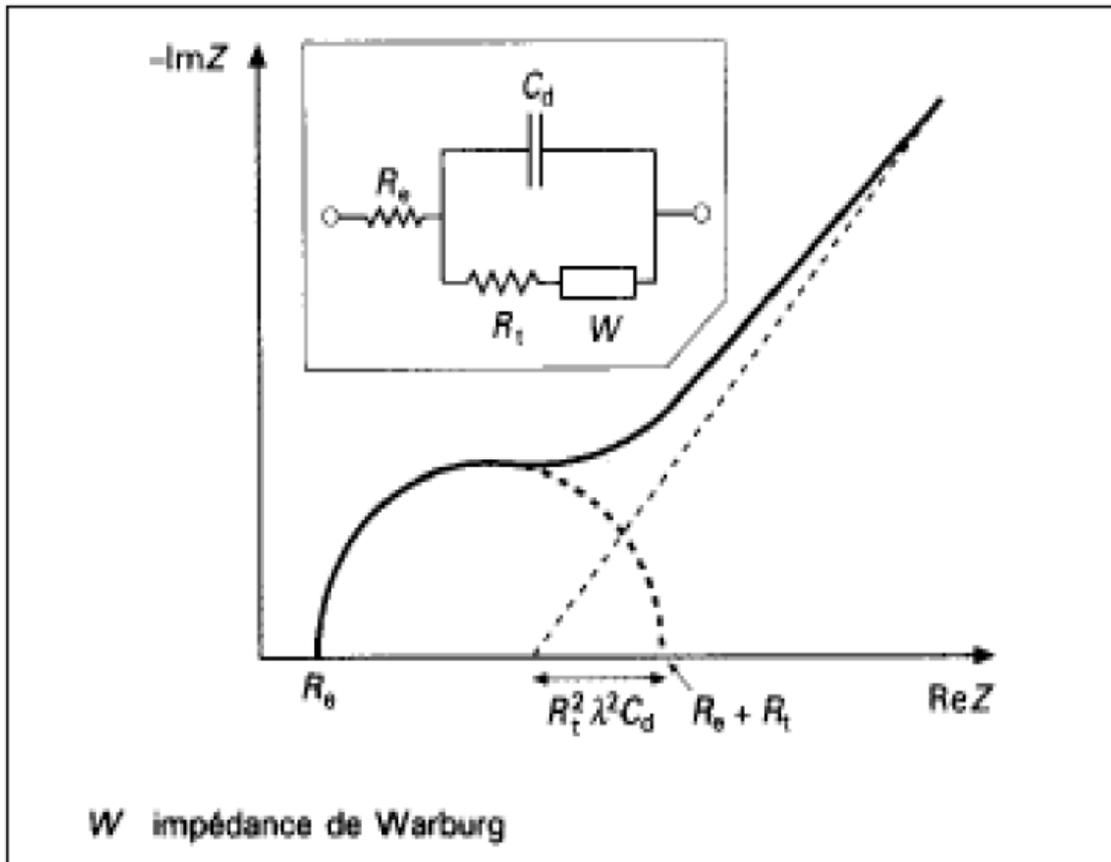
Figure 17. Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.

- Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

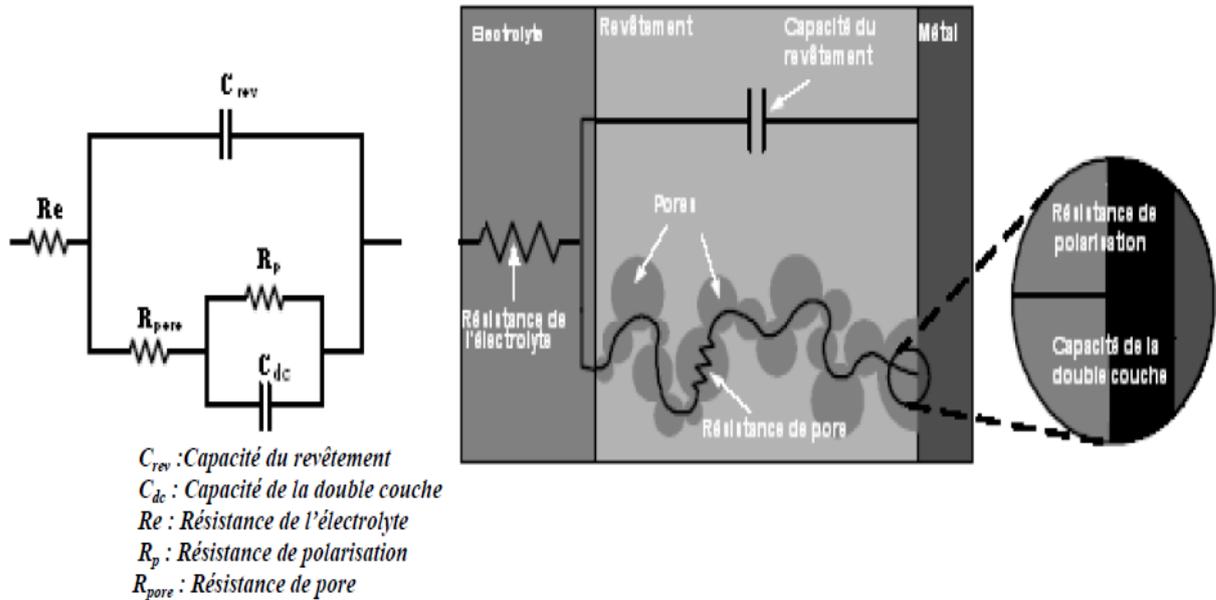
$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f \frac{-1}{2}$$

Où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à  $45^\circ$  des axes (figure 15)



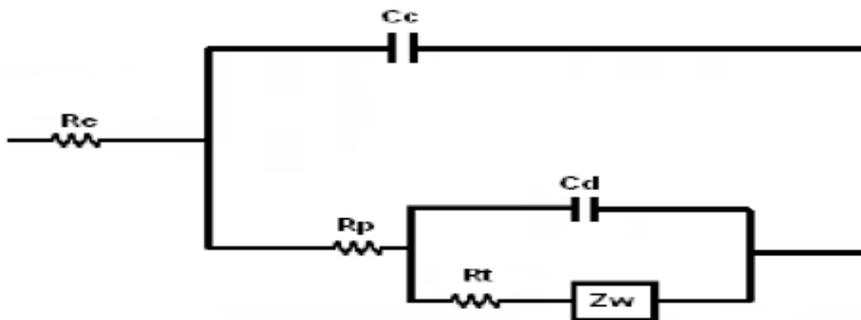
**Figure 18.** Impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie

Dans le cas des films avec une adhérence inhomogène, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal, et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit  $R_c$  parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte,  $R_e$ . représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera  $C_{dc}$  la capacité de la double couche formée, et  $R_p$  la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.



**Figure 19.** Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes (limitantes), elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement. Figure 20 présente le schéma électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultané d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.



**Figure 20.** Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière

### **I.4.8. Corrosion des pipelines :**

Les pertes par corrosion, représentent une composante importante du pourcentage des pertes technologiques au cours du processus de transport par pipelines, ainsi qu'une considérable source de pollution [33].

La corrosion interne des pipelines est caractérisée par un double effet, l'endommagement des canalisations et ces conséquences, ainsi que la contamination des fluides transportés par les produits de corrosion.

Elle peut être le fait soit du caractère corrosif du produit transporté, brut sulfureux par exemple, ou plus couramment des traces d'eau qui accompagnent toujours le fluide transporté et qui se déposent sur la paroi de la canalisation, où s'y condensent dans le cas de transport de gaz [34].

### **I.4.9. Les facteurs influençant la corrosion pétrolière :**

La corrosion de l'acier dans le sol se ramène à un phénomène électrochimique, elle dépend d'une part de l'agressivité propre du sol dans lequel la canalisation est posée, d'autre part l'existence des phénomènes d'électrolyse liés à la nature de produit transporté.

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier sont causés par des substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans le brut ou le gaz naturel [35].

Les principaux facteurs conférant à l'eau une agressivité sont :

**. L'oxygène**

**. La salinité**

**. Les micro-organismes**

**. L'acidité** : La présence des acides dans le milieu augmente l'agressivité des attaques de ce dernier envers le métal.

Dans le pétrole brut et ses dérivés, on peut trouver une grande quantité et variété d'acides, parmi les plus répandus, on a l'acide sulfurique, est utilisé en grande quantité dans de nombreuses opérations, telles que l'alkylation et la polymérisation.

### I.4.10. Principaux risques de la corrosion des pipelines :

La corrosion est l'une des causes principales de rupture de canalisations d'hydrocarbures. Les principaux risques de corrosion des pipelines étaient très clairement identifiés par les expériences antérieures.

. Les pertes économiques en matériel attribuées à la corrosion en général sont très importantes. On distingue :

. Les effets directs qui concernent les dépenses dues à détérioration du matériel et son remplacement.

On estime que le remplacement d'une pipe coûte 10 à 20 M€ Il s'agit de :

- Des pertes de productivité consécutives à l'arrêt des installations pour réparation. Ces pertes sont variables, on estime qu'un mois d'arrêt de production serait de l'ordre de 3M€ Des pertes de production (fuites dans les canalisations, émissions de gaz, ...). Coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique).
- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- Contamination du produit par les produits de corrosion.
- Arrêt de production.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves, et contribuer à la pollution de l'environnement naturel [36].

Cette corrosion pourrait entraîner une tragédie écologique et des pertes humaines majeures, si du pétrole se répandait par un trou de pipelines, ou si le feu prenait à l'ouverture accidentelle d'un point corrodé [37].

# *Chapitre II :*

## *Matériels et méthodes*

## II. Matériaux, méthodes et condition expérimentales :

Dans ce chapitre, nous décrivons sommairement les méthodes de préparation des échantillons et les différentes techniques de caractérisation.

### II.1. Présentation et préparation des échantillons

#### II.1.1. Type d'acier utilisé :

Des échantillons de deux nuances d'aciers à haute limite élastique laminés à chaud. Les deux tableaux 3 et 4 montre la composition chimique des deux nuances étudiées en pourcent poids. L'acier A de norme (grade X70), et l'acier B (grade X80).

Ce sont des aciers à faible teneur en carbone et en éléments de micro alliage tels que le niobium, le vanadium et le titane.

Ces avantages qualifiaient les aciers micro alliés à l'utilisation dans un large domaine d'application comme : les gros tubes soudés pour le transport des gaz et de pétrole, les réservoirs de l'azote liquide, les installations de haute pression, l'industrie de la mécanique lourde, construction navale, et récemment l'industrie d'automobile, l'échafaudage et le domaine des chemins de fer [1-4].

#### II.1.2. Composition chimique des échantillons :

##### Composition chimique de L'acier X70 :

% X70	C	Si	Mn	P	S	W	B	Pcm	Nb+V+ +Ti	Sn
	0.0613	0.3521	1.7216	0.0075	0.0075	<0.0010	0.0001	0.1642		0.0008
	Al	Co	Nb	Ti	V	Fe	Cr	Mo	Ni	Cu
	0.0311	0.0013	0.0618	0.0194	0.0034	97.6289	0.0397	0.0077	0.0380	0.0236

**Tableau 3.** La composition chimique pour analyses nuance X70

##### Composition chimique de L'acier X80 :

% X80	C	Si	Mn	P	S	W	B	Pcm	Nb+V+ +Ti	Sn
	0.0318	0.2998	1.7114	0.0156	0.0070	0.0016	0.0002	0.1689		0.0040
	Al	Co	Nb	Ti	V	Fe	Cr	Mo	Ni	Cu
	0.0311	0.0080	0.0955	0.0148	0.0043	96.8665	0.0298	0.2765	0.2969	0.3056

**Tableau 4.** Composition chimique de l'acier X80 (en % massique)

### II.2. Préparation des échantillons :

Après la découpe, nous avons enrobé les échantillons en utilisant la résine acrylique.

Certaines étapes sont impératives avant de procéder à l'enrobage. Celles-ci sont essentielles pour l'obtention d'un bon enrobage :

- Nettoyer l'échantillon : l'échantillon doit être nettoyé avant d'être enrobé afin d'améliorer l'adhérence entre la résine d'enrobage et l'échantillon.
- Utiliser de l'acétone ou au moins de l'alcool.
- Ne pas oublier de sécher l'échantillon.
- Le nettoyage des échantillons doit se faire en portant des gants ou à l'aide d'une pince.

Ajuster la taille de l'échantillon à celle du moule d'enrobage

#### a. Polissage des échantillons :

Le polissage : La préparation mécanique est la méthode de préparation la plus courante des échantillons en vue d'un examen microscopique.

Les exigences spécifiques de la surface préparée sont déterminées par le type d'analyse ou d'examen envisagé. Les échantillons peuvent être préparés jusqu'à l'obtention d'une finition parfaite pour avoir la vraie structure, ou bien, la préparation peut être stoppée lorsque la surface est compatible avec l'examen souhaité.

Au-delà des exigences de la préparation, les objectifs principaux sont énumérés ci-dessous.

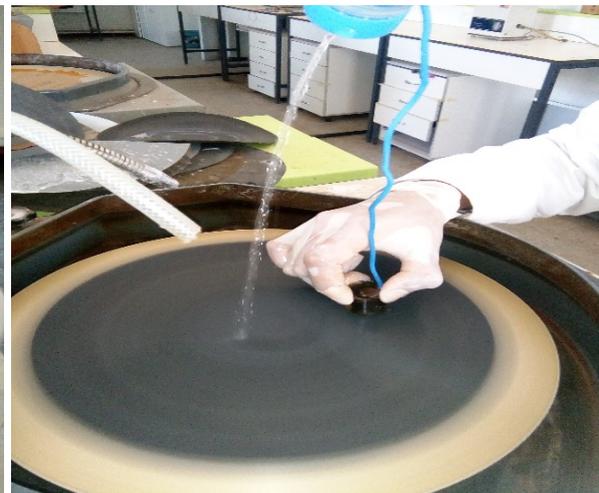
- Tous les éléments structurels doivent être conservés
- La surface doit être exempte de rayures et de déformations
- Aucun matériau étranger ne doit contaminer la surface de l'échantillon
- L'échantillon doit être plan et poli miroir si possible
- On recherche toujours un coût par échantillons optimal
- Toutes les préparations doivent être 100 % reproductibles
- Le polissage qui suit confère à la surface de l'échantillon la planéité d'un poli miroir.

Le processus mécanique de base de préparation de l'échantillon est un enlèvement de matière au moyen de particules abrasives de plus en plus fines au niveau de la surface de l'échantillon jusqu'à obtention du résultat recherché.

Ce montage permet un polissage performant et rapide sur une polisseuse automatique. Le polissage automatique assure la planéité de l'échantillon et la régularité de l'état de surface. Les disques de polissages utilisés sont à base de carbure de silicium, la lubrification est assurée par un jet d'eau.



**Figure21.** Polisseuse automatique



**Figure22.** Echantillon pendant le polissage

### **b. Attaque chimique**

Il s'agit de réaliser une dissolution sélective des différentes phases afin de permettre leur observation au microscope. Effectuez une première attaque très courte (quelques secondes) afin de pouvoir juger de l'agressivité du produit. Une attaque trop poussée détruit les détails fins et force à repolir l'échantillon avec le papier 1000.

### II.3. Microscope Optique

Le microscope optique utilisé dans cette étude est de type LEICA

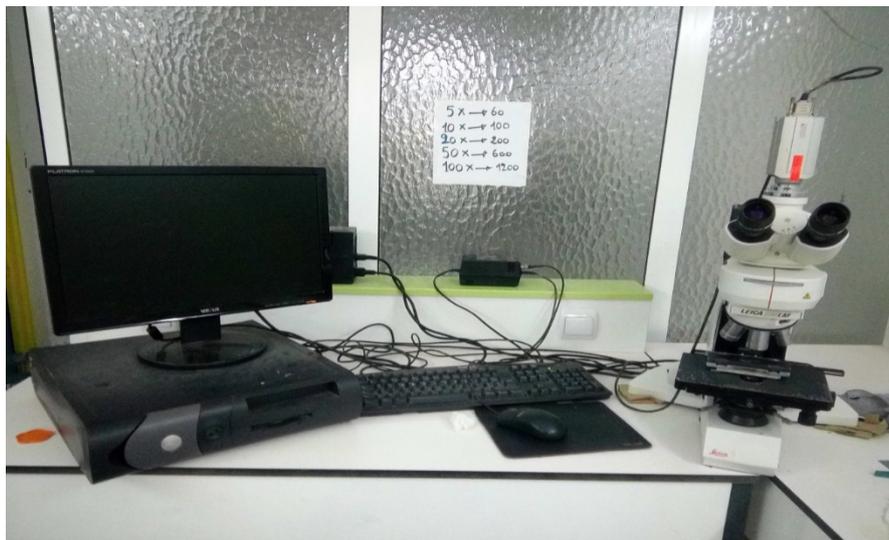


Figure23. Un microscope optique relié avec un ordinateur

### II.4. Les essais de corrosion

#### II.4.1. Appareillage utilisé

L'étude électrochimique a été réalisée à l'unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM/CRTI, à l'aide d'un Autolab, piloté par un micro-ordinateur. En utilisant le montage à trois électrodes présentées sur la Figure28 :

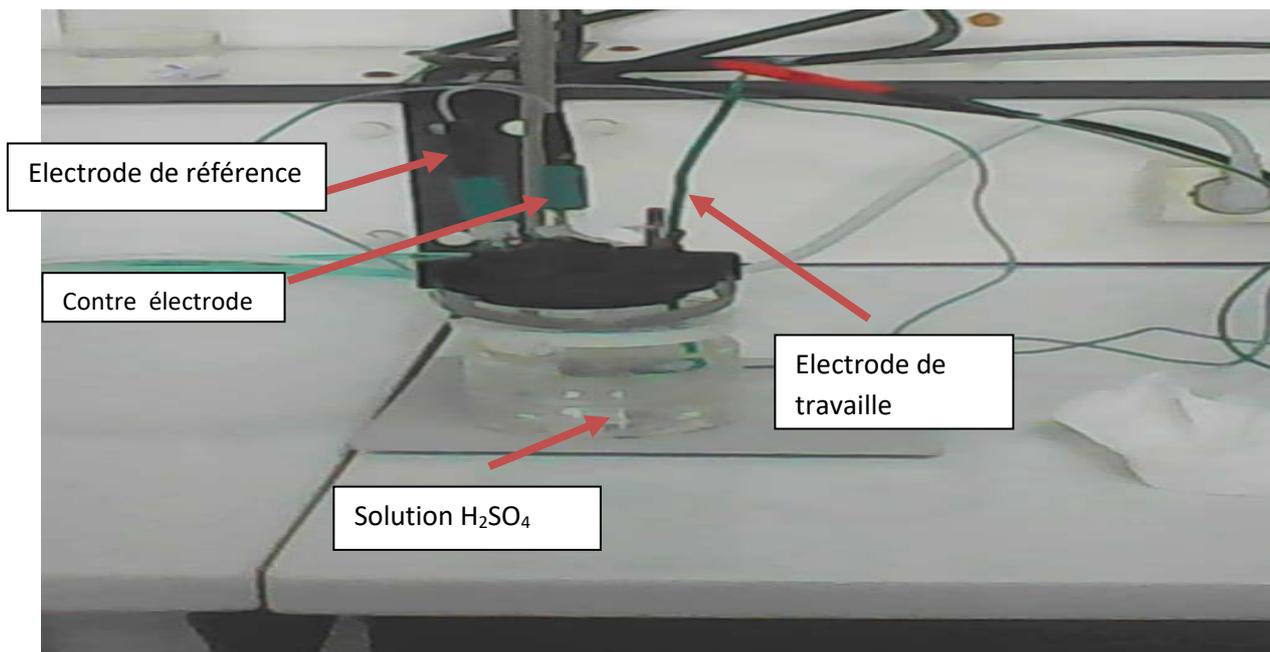


Figure24. chaine de corrosion Autolab

### • Montage classique à trois électrodes

Dans toutes les expériences on a utilisé le montage à trois électrodes : une électrode de référence, une contre-électrode et une électrode de travail (le substrat). La cellule électrochimique : La cellule utilisée est en verre PYREX, d'une capacité de 75 ml, volume suffisant pour que la concentration en espèce électro active reste constante pendant la manipulation. Cette dernière est munie d'une double paroi et d'un couvercle à 4 orifices pour faire passer les trois électrodes et le tube de dégazage.

1. L'électrode de travail : sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat.
2. La contre-électrode : permettant le passage et la mesure du courant ; elle est aussi reliée au potentiostat.
3. L'électrode de référence : par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré.



**Figure25.** La chaîne électrochimique

### II.4.2. Conditions Expérimentales :

Les conditions expérimentales qu'on travailler avec sont :

Dans notre travail, on a utilisé une cellule à trois électrodes, une électrode en platine et une électrode de référence en calomel saturé ainsi que nos deux électrodes de travail en acier, le X80 et le X70.

Les tracés des courbes de polarisation sont faits avec Autolab.

Dans notre cas, le balayage a été effectué entre -1, -0.1 V/Ag/AgCl. Notons que pour tous les essais une période d'attente de 1h après immersion correspond au temps de formation et stabilité de la double couche électrique a été respectée.

Pour les SIE, le balayage des fréquences a été effectué des hautes fréquences (HF) (100 KHz) vers les basses fréquences (BF) (10 mHz) avec une perturbation sinusoïdale de 1 mV d'amplitude autour du potentiel libre.

Le tracé de la courbe  $I=f(E)$  s'est fait au voisinage du potentiel de corrosion  $\pm 10$  mV, avec un balayage de 0,001 V/s.

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené une étude potentiodynamique du l'acier dans une solution d'acide sulfurique 1M à des températures 25,45 et 55 C°.

### II.4.3 Préparation de la solution d'étude

- **Préparation des solutions :**

A partir d'une solution concentrée d'acide sulfurique on a préparé solution de la concentration 1M.

**Le tableau 5.** Présente les propriétés de l'acide sulfurique utilisé.

Forme brute	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Densité	1.84
Masse molaire	98.07 g/l
Pureté	96 - 98 %

### II.5. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont des essais dits accélérés, ils sont en général classés en deux grandes catégories :

- Les méthodes stationnaires ;
- Les méthodes non stationnaires (transitoires).

#### II.5.1. Méthodes transitoires

Les techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

\* méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

#### II.5.2. Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution.

### Conclusion

Les méthodes d'étude de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non.

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné, il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration et la température du réactif, dépend aussi de l'état de surface du métal. Il tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal dans l'électrolyte.

Un état stationnaire d'un système électrochimique est réalisé lorsque le courant et la tension d'électrode sont constants dans le temps, ce qui implique que les concentrations des espèces qui participent à la réaction d'électrode, les conditions de convection de la solution, la température de la cellule électrochimique, la surface active de l'électrode soient invariantes.

L'étude des courbes intensité/potentiel donnent des informations sur les potentiels de réaction et sur les cinétiques. On peut distinguer deux types de phénomènes limitant la vitesse :

— transport des espèces entre solution et électrode ;

— processus se déroulant sur ou au voisinage immédiat de l'électrode qui se décompose en :

- i) Transferts de charge,
- ii) Réactions chimiques associées,

phénomènes de surface (adsorption)

### II.6. Essais gravimétriques

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $DP$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant un temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion, exprimée en mg, est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta P}{S.t}$$

Les valeurs obtenues sont globales et cette méthode ne donne pas la vitesse de corrosion instantanée. On peut toutefois relier théoriquement la perte de masse et le courant de corrosion (loi de Nernst). Les résultats de Vu confirment l'applicabilité de cette méthode puisque la perte de masse et les courants sont statistiquement concordants.

Pour les mesures gravimétriques, nous avons pris des échantillons de dimensions (1x1, 1x1cm<sup>3</sup>), qui ont été soumis aux mêmes opérations de prétraitement : un polissage mécanique, dégraissage, rinçage.

Les plaques métalliques, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 60 ml contenant une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

Après une durée de 24h, 72h et 120 h jours, les échantillons sont retirés de la solution, rincés avec l'eau distillée et l'acétone puis séchés.

Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et la vitesse de corrosion pour chaque acier.

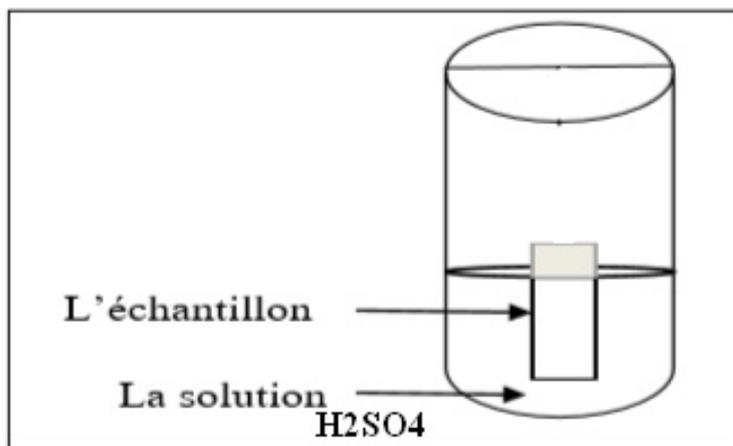


Figure 26. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue

*Chapitre III :*

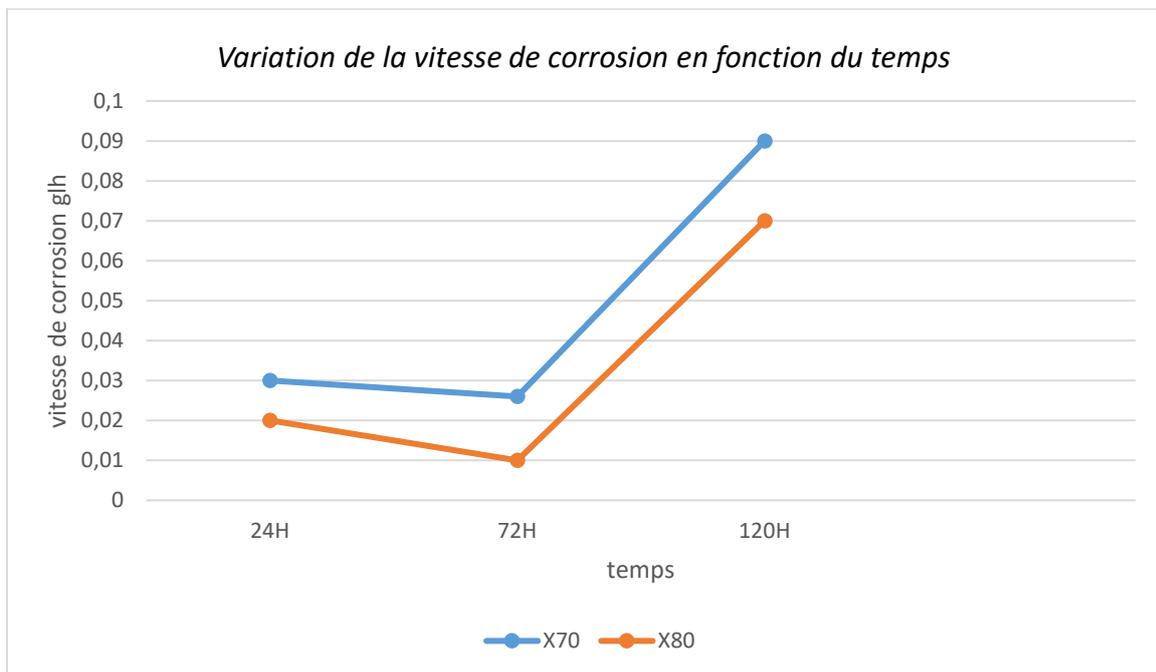
*Résultats et*

*discussions*

### III.1. Etude gravimétrique :

Les vitesses de corrosion ont été étudiées en utilisant le test de perte de masse qui s'avère une première approche en ce qui concerne la corrosion des aciers et des métaux plongés dans un électrolyte.

- Etude de la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps :



**Figure 27.** variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps

La courbe présentée dans la figure 27. Montre que la vitesse de corrosion après 24 et 72 h est faible que la vitesse après 120h d'immersion.

Avec 
$$V = \frac{\Delta M}{S \cdot t} \text{ (mg/h.cm}^2\text{)}$$

$$M = M_0 - M_1$$

$\Delta M$  est la différence entre la masse initiale  $M_0$  et la masse finale  $M_1$  après un temps d'immersion  $t$ , et par rapport à une surface métallique exposée à l'électrolyte  $S$ .

Le **tableau 6**.rassemble les calculs et mesures réalisé dans  $H_2SO_4$  à 1M.

Temps	X70			X80		
	M <sub>0</sub>	M <sub>1</sub>	V	M <sub>0</sub>	M <sub>1</sub>	V
<b>24H</b>	25,677	25,12	0.03	61,5402	60,6312	0.02
<b>72H</b>	22,7821	22,4488	0.027	60,6298	58,1838	0.01
<b>120H</b>	22,4310	11.631	0.09	58,0562	49.6562	0.07

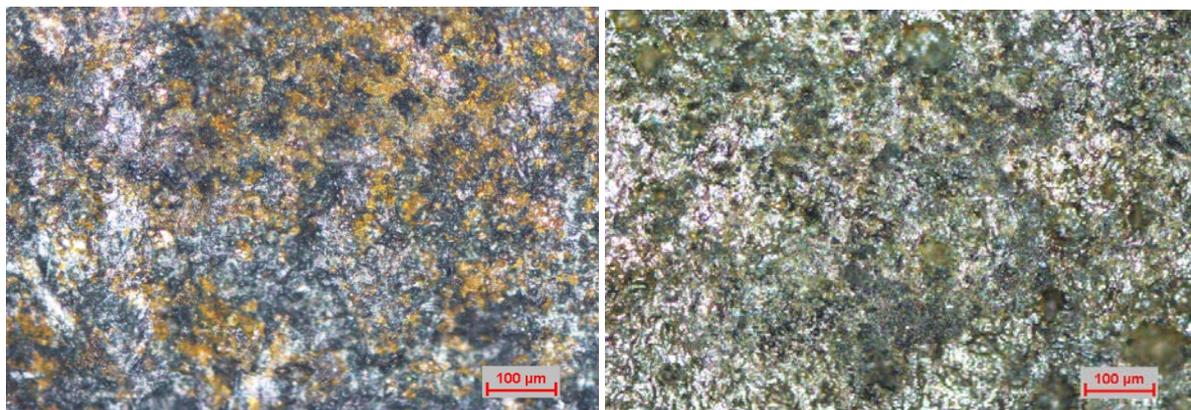
Pendant les 72h le materiau se couvre par des produits corrossive et le consequence une faible perte.

Après 120h d’immerssion commence la degradation et la perte augmente elle est de l’ordre de 0.09 g/h pour X70 et 0.07 g/h pour le X80.

On peut dire que le comportement de X80 à la corrosion de  $H_2SO_4$  est meilleur que l’ X70 cela est due à la composition chimique .

Les micro alliés pour X80 sont en quantité plus grande que X70, et le précipitation plus importante.

### III.1.1Les micrographies :



**Figure 27.** Corrosion par piqûration en surface de l’acierX70 **Figure 28.** Corrosion par piqûration en surface de l’acierX80

Les états de surface prises après 120h d’immersion montrent que l’acier X70 présente plus de piqûres de corrosion que X80 .

**III .2.Etude électrochimiques des deux aciers inoxydable X70 et X80 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M :**

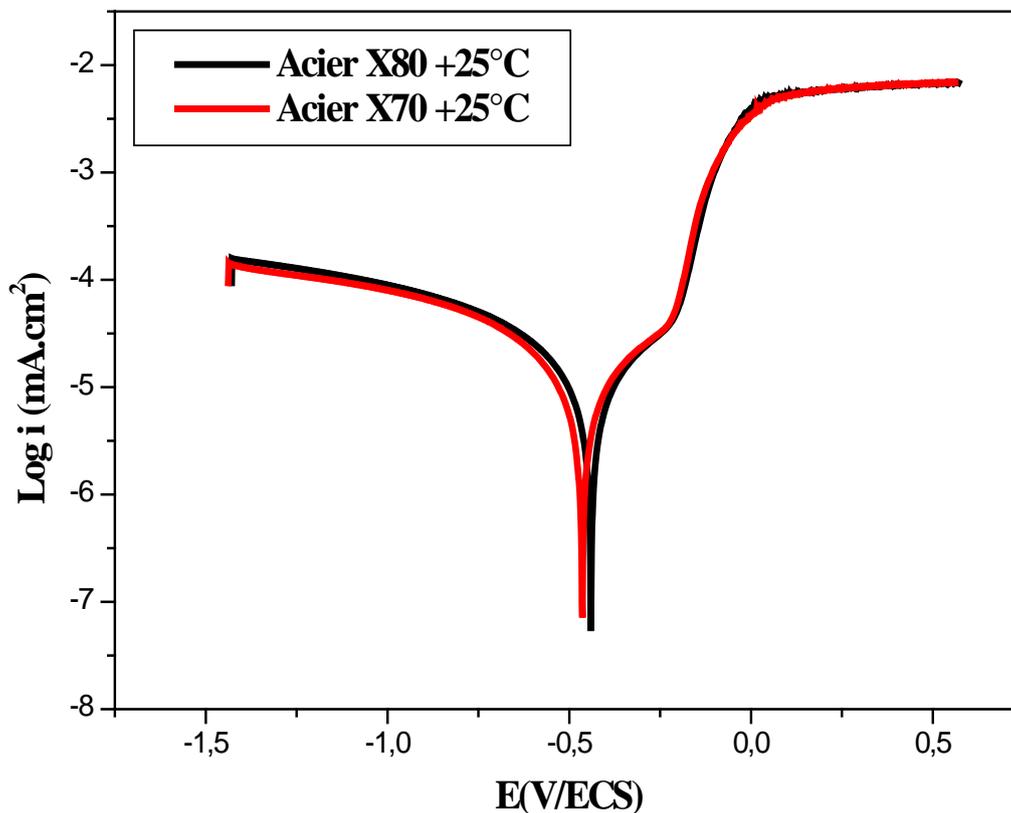
**III.2.1 Courbes de polarisation des deux aciers dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M :**

Les résultats obtenu après les essais de corrosion sont regroupés dans les tableaux suivants

on peut les déduire à partir de l'équation de Stern et Geary :

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3 R_p} \frac{(\beta_a \beta_c)}{(\beta_a + \beta_c)}$$

Les tracés de Tafel pour les deux aciers de la temperature de 25°C sont presentés par la figure



**Figure 28.** Courbes de polarisation des deux acier

L'examen des courbes de polarisations obtenue, montre que les potentiels de corrosion de l'acier X80, tendent vers des valeurs plus cathodiques comparées au potentiel de l'électrode à de X70 .les branches cathodiques des courbes de polarisation dans les deux cas ne montre pas

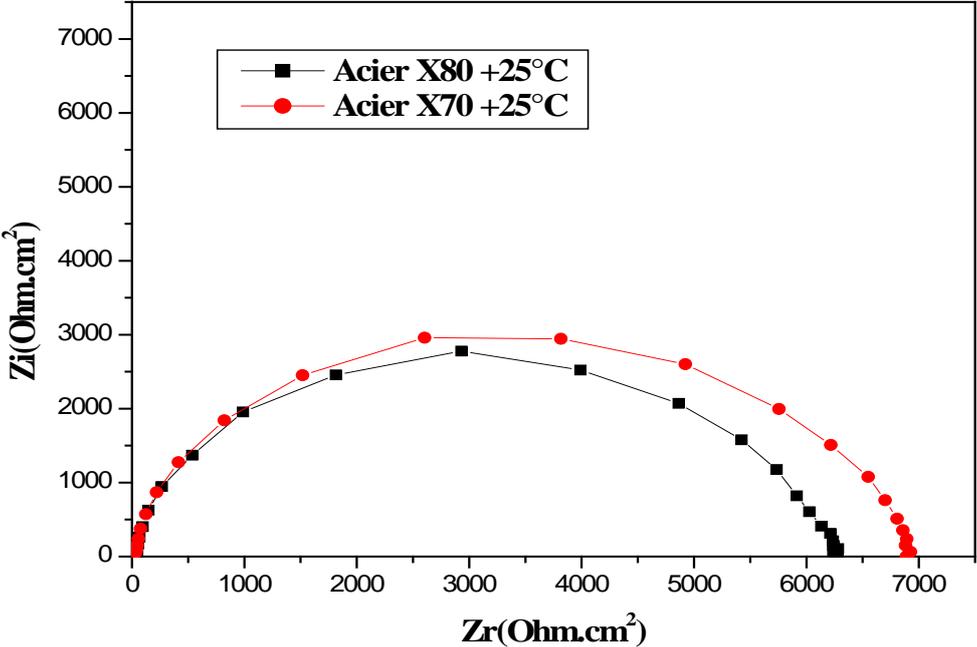
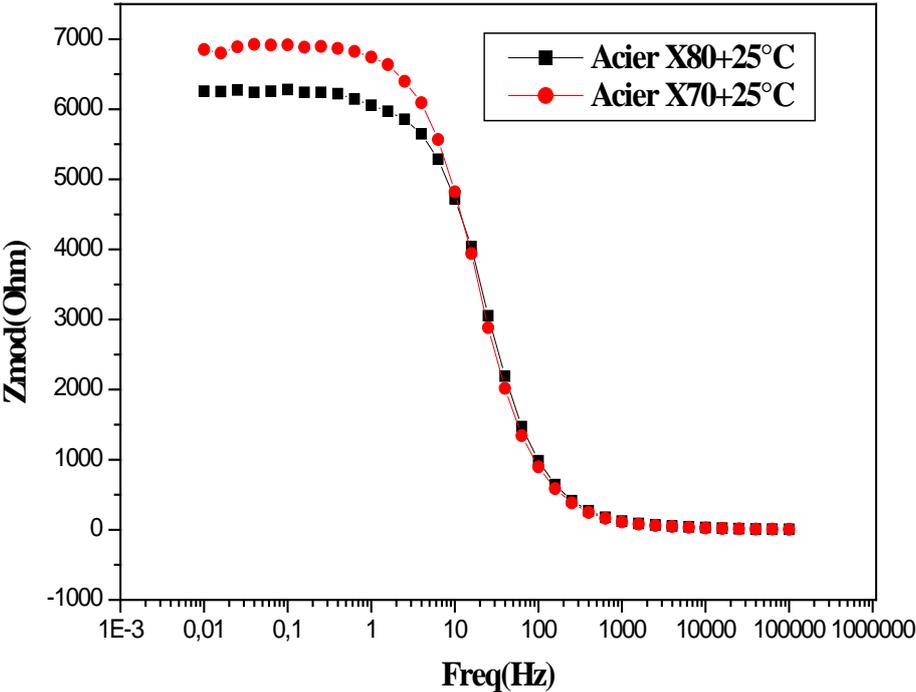
une grande différence ou les courbe se superpose presque avec une léger diminution du courant pour l'acier X70.

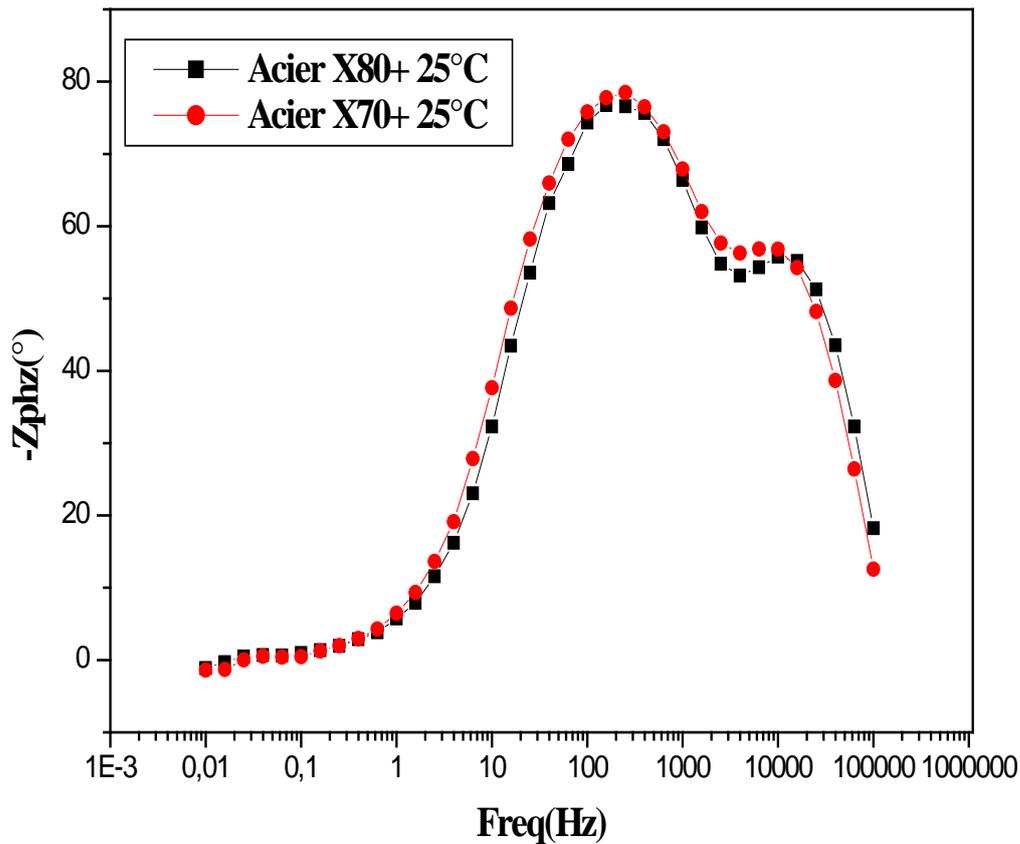
On peut explique ce comportement à la composition des deux acier où on trouve moins de microallies pour l'X70 que pour l'acier X80

Substrat	E corr (mV)	I corr (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	Rp ( $\Omega\text{cm}^2$ )
X70	-440.1	0.101	139.2	214.1	5248
X80	-464.3	0.115	93.9	102.9	4892

### III.2.2. Spectroscopie d'impédances électrochimiques EIS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M :

Des mesures d'impédances ont été réalisé dans les mêmes conditions sur es deux électrodes de travail.





**Figure 29.** Diagrammes d'impédances électrochimiques représentation de Nyquist et Bode des deux aciers dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

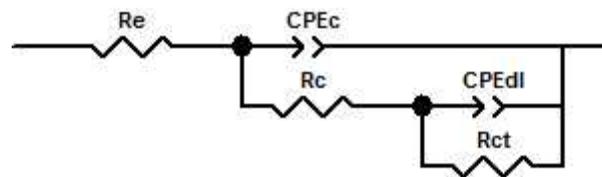
Les diagrammes SIE obtenus sur les deux aciers dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont montré une boucle capacitive avec au moins la présence de deux constantes de temps, la première due à la double couche électrique qui se forme dès l'immersion de l'acier qui est la double couche électrique, et la seconde représente le dépôt de produits de corrosion à la surface de l'acier. On remarque que la boucle capacitive de l'acier X70 est plus grande comparée à celle de l'acier X80.

Cela est confirmé par les valeurs de résistance de transfert de charge représentées dans le tableau 8, qui s'explique par la bonne résistance à la corrosion de l'acier X70 comparé au X80. Sachant que la couche de produits de corrosion et des oxydes du métal fournit une protection à l'acier et cela confère à l'acier X70 ce bon comportement et résistance à la corrosion.

Les paramètres électrochimiques sont regroupés dans le **tableau 8** :

Substrat	$R_e(\Omega)$	$CPE_{dl}$ ( $F.s^{1/n}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}(\Omega)$	$CPE_{dl}$ ( $F.s^{1/n}$ )	$R_{ct}(\Omega)$
X70	6.2	$1.3210^{-3}$	0.7	6989.24	$1.52 \cdot 10^{-3}$	6997.81
X80	7.9	$2.23 \cdot 10^{-3}$	0.7	6254.52	$3.38 \cdot 10^{-3}$	6325.81

Une interface électrochimique peut être simulée par un circuit électrique avec des éléments passifs tel que des résistances, des capacités et des inductances. Ainsi le circuit équivalent donnant la réponse de l'interface électrochimique relatif aux deux substrats X70et X80 immergé dans l'acide sulfurique à 1M, qui présentent le même comportement électrochimique, est schématisé dans la figure qui suit :



III.2.3.Effet de température sur les deux acier X70 et X80 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1 M

a.Courbes de polarisation :

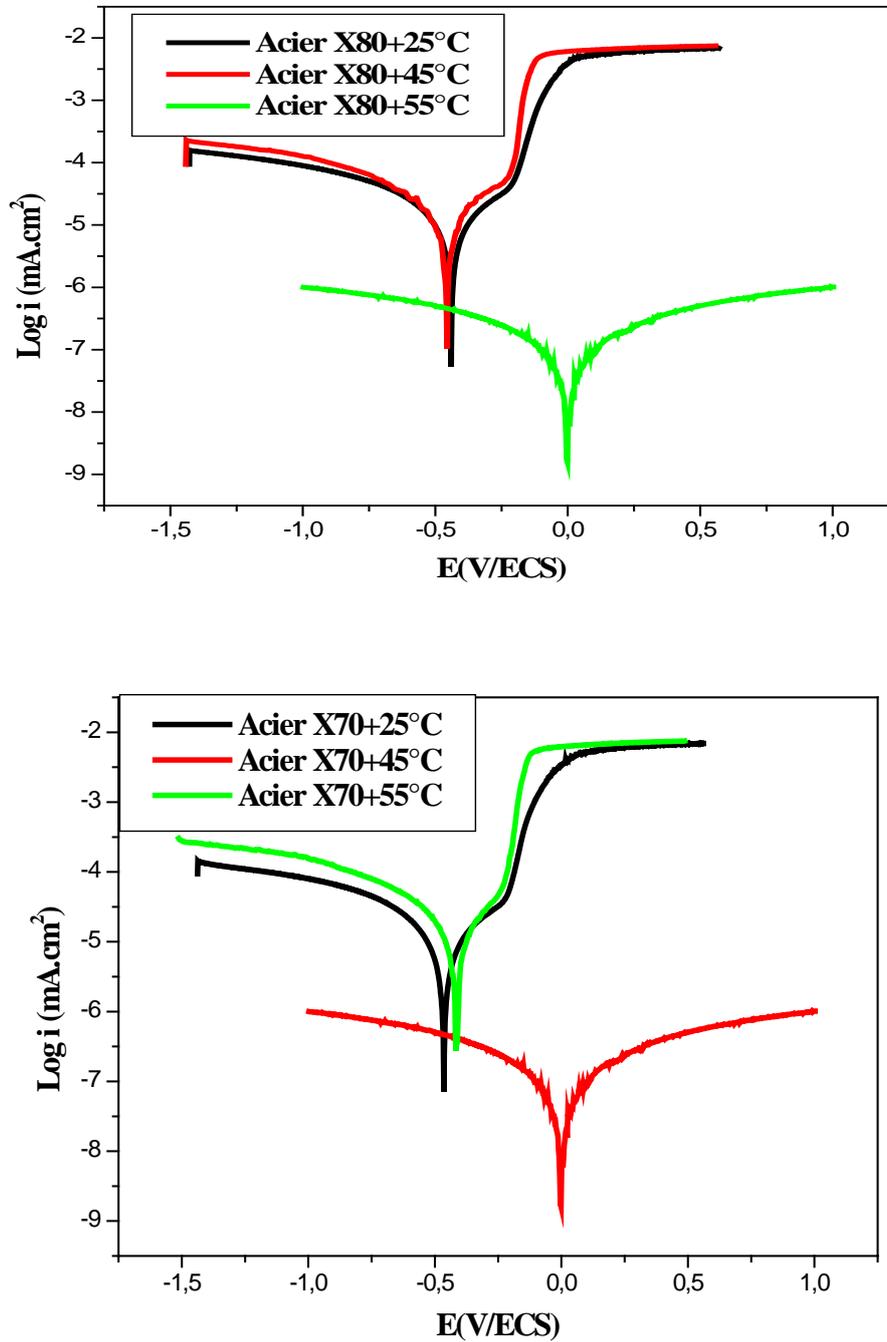
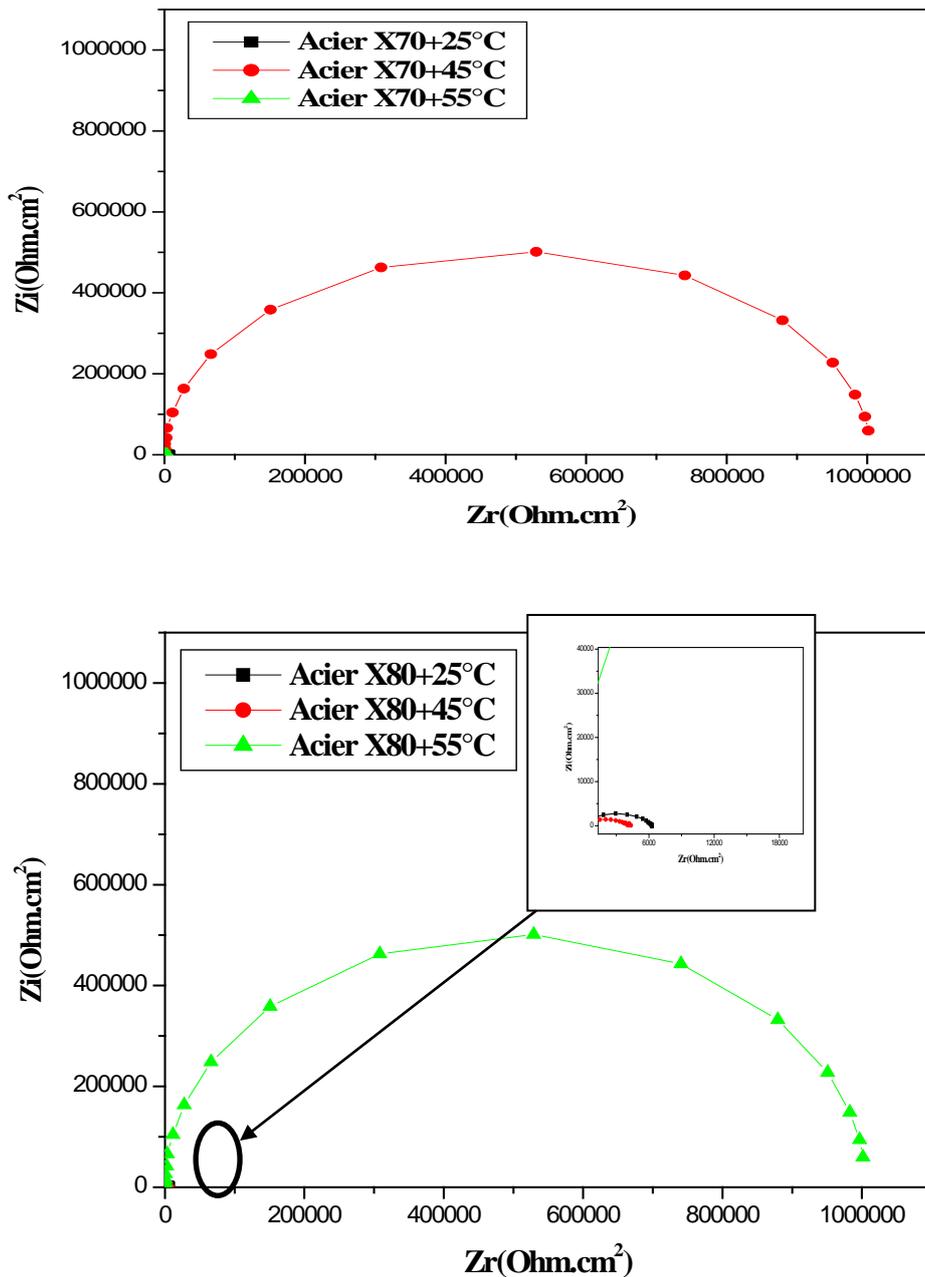


Figure 30. courbes de polarisation des deux acier dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes températures.

On peut observer directement apartir des courbes que à 55 °C le comportement des deux acier est très différent des deux autres température 25°C et 45°C, et le potentiels de corrosion tend vers des valeur positives présentant un anoblissement des aciers.

**b.Impédance électrochimique :**



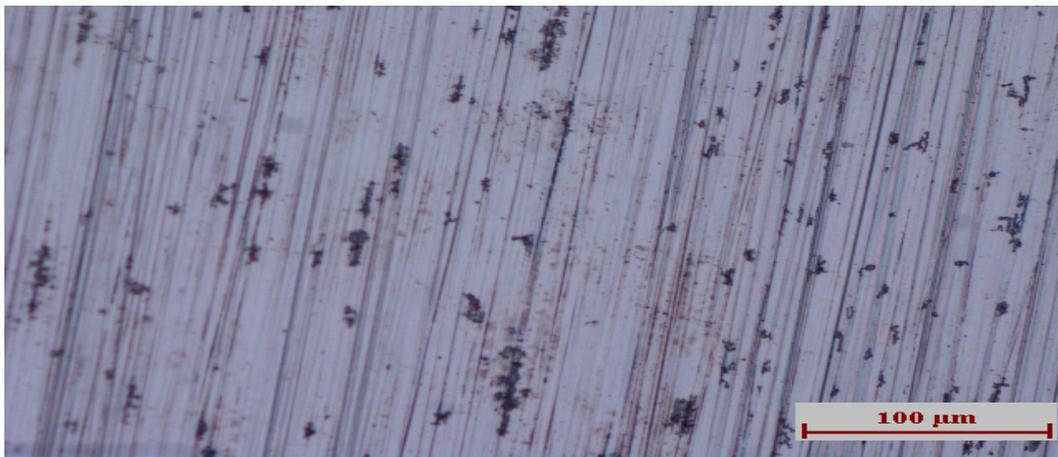
**Figure 31.** Diagrammes d'impédances électrochimiques représentation de Nyquist et bode des eux acier dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes températures .

Les diagramme de Nyquist confirme ce qui a été dit et observé avec les courbes de polarisation où à 55°C la résistance de polarisation augmente d'une manière importante dans les deux cas étudié, on peut expliquer cela par l'épaississement de la barrière composé de produits de sorrosion où l'oxydation est plus accéléré à haute température. Ainsi stimulant une bonne protection de l'acier et cela pour X70 et X80.

### Metallographie :



**Figure 32.** Corrosion par piqûration en surface de l'acier X80



**Figure 33.** Corrosion par piqûration en surface de l'acier X70

*Conclusion générale*

## Conclusion générale

Le présent travail se focalise sur l'étude de comportement électrochimique de deux aciers à haute limite élastiques de nuances X70 et X80 sous l'effet de la température en milieu acide sulfurique.

Nous avons débuté notre manuscrit par un bref rappel sur les aciers à haut limite élastique et leur propriétés mécaniques, par la suite une partie consacrée à l'étude de la corrosion et ses différents types qui peuvent affecter les aciers les différents types de corrosion qui peuvent affecter les aciers.

Pour déterminer la cinétique du phénomène de corrosion, des méthodes basées essentiellement sur l'étude électrochimique telles que la potentiocinétique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été employées afin de suivre ce phénomène. Sous l'effet de la température.

En vue des différentes résultats obtenues lors de ce travail, on a conclu que :

- ✓ Le comportement de l'acier X80 à la corrosion dans l'acide  $H_2SO_4$  est meilleur que l'acier X70. Cela est due à la composition chimique.
- ✓ L'augmentation de la vitesse de corrosion est proportionnelle la température du milieu.
- ✓ Le comportement électrochimique des aciers aux carbone X70 et X80 varie avec l'augmentation de la températures (25.45 et 55) °C et cela pendant une heure.
- ✓ Les potentiels de corrosion à la température de 25C° de l'acier X80, tendent vers des valeurs plus cathodiques comparées au potentiel de l'électrode à de X70

## ***Références Bibliographiques***

- [1] T. Lung, M. Difaut, A. Pineau. « Réalisation et ténacité pour gazoducs. Cas de l'arrêt des fissures en rupture par clivage ». Revue de Métallurgie, C. I. T / Sciences et Génie des Matériaux (1995).
- [2] Rapport SAAB TUNNPLAT « Transports sur rails allégés grâce à l'acier HLE ». (2006).
- [3] Rapport Mittal Steel USA – Plate, Spartan Navy HSLA -80/100 and HPS 100W Steels. (2003)2.
- [4] Séminaire «Open you mind» SAAB Swedish Steel (2006).
- [5] M.Z. Touhami. Lebanese Scientific Research Reports 4 (1988)164.
- [6] R. E. Reed Hill and R. Abbaschian. Physical Metallurgy Principles (1993) 679.
- [7]. A. Constant, G. Henry, J. C. Charbonnier. « Principes de Base des Traitements Thermiques Thermomécaniques et Thermochimiques des Aciers ».PYC Edition (1992).
- [8] R. W. Fonda, G. Spanos. «Microstructural evolution in Ultra-Low-Carbon Steel Weldments. Controlled Thermal Cycling and Continuous Cooling Transformation Diagram of the Weld Metal». Metallurgical and Materials Transactions (2000).
- [9] J. E. Ramirez, S. Mishael, R. Shockley «Properties and Sulfide Stress Cracking Resistance of Coarse- Grained Heat – Affected Zones in V – Micro alloyed X60 Steel Pipe». Welding Journal (2005) 113.
- [10]. D. Babusiaux, Recherche et Production du pétrole et du gaz, Réserves, coût, contrats, Editions technip, Paris, (2002).
- [11]. P.S.Rothman, W.T.Toung, Pipelines, Edition Robert Baboian, (2005).
- [12]. R.Marchal, « Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer », Oil & Gas Science and Technology 40, (1999), 649-659.
- [13]. C.Adam, l'inspection des pipelines par racleurs instrumentés, Société du pipeline méditerranée, Rhône, (2006).
- [14]. E. M. Ionescu, M. Patarlageanu, S.Suditu, Pertes des hydrocarbures liquides associées au transport par pipelines, France, (2008).
- [15]. Association des techniciens et professionnels du pétrole, Entretien et maintien de l'intégrité des pipelines, Paris, (2008).
- [16] (Pickering 1992) l'inspection des pipelines par racleurs instrumentés, Société du pipeline méditerranée,

- [17] Soudage des canalisations et installation connexes, segment canalisation. Norme API 1104, deuxième édition, septembre 1999.
- [18] J. Vincent-Genod. Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation. Institut français du pétrole. Société des éditions technique de paris. (1989).
- [19] J.M Gray. And poutremoli Métallurgical options for API grade X70 and X80 linepipe. In international conference: pipe technology. (1987).
- [20] Chunming Wang, Xingfang W. jie lie, Transmission electron microscopy of martensite, austenite, islands in pipeline steel X70. Materials science and engineering. (2006).
- [21] J.Vincent-Genod. (1989). Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation. Institut français du pétrole. Société des éditions technique paris
- [22] Frank MONTHEILLET, Laurent BRIOTTET. Endommagement et ductilité en mise en forme. Technique de l'ingénieur M601 p2.3
- [23] Dominique FRANÇOIS. Essais de rupture. Technique de l'ingénieur M126-3
- [24] Jean. Paul Bailon. Jean. Mrie Darlot. Des matériaux. Troisième édition, Presses internationales Polytechnique de Montréal 2000
- [25] :[Helie] : Helie M., Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion, Université d'Evry – Val d'Essonne
- [26] : A. Chekkat ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et l'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol) » ; Thèse de magister. Ecole militaire polytechnique, Alger (2006).
- [27]. S. GASTAUD, Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion Des canalisations enterrées de transport de gaz, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002.
- [28] : [Landolt, 1993] : Landolt Dieter, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traite des matériaux - Tome 12 - Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993
- [29]: [Norme 6] : ASTM C8 76-91, "Standard Test Method for Half-cell potentials of reinforcing steel in concrete", Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.02, 1991
- [30]: [Stern & Geary, 1957]: Stern M., Geary A., A theoretical analysis of the shape of polarization curves, Journal of the Electrochemical Society, 104 (1) 56-63, 1957
- [31] : [Vu, 2011] : Vu N. T., Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste, Thèse de doctorat es Genie Civil, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA Toulouse, 2011

[32] : M.Pourbais; Atlas d'équilibre électrochimique à 25 0c; Gauthiers-Villars; Paris. (1963).  
312-313.

[33]. B.Normand, N.Pébére, C.Richard, M.Wery, prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique, édition presses polytechniques et universitaires romandes, Italie, (2004).

[34]. H.Uhlig, « corrosion et protection », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).

[35]. Y.Berger, « Corrosion et inhibiteurs des puits et collectes », Edition Technip, Paris, (1981).

[36]. H.Uhlig, « corrosion et protection », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).

[37].P.Boumersbach, C.Dumont, J.P.Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism” 27th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).