

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

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
-ANNABA-



جامعة باجي مختار-عنابة-
Année/2020

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en chimie

Option : Science des matériaux et corrosion

Thème

*Etude des processus de dégradation et
prédiction des défauts de structures
métalliques en milieux agressifs variés sous
protection cathodique*

Présentée Par :

HENDI Rawiya

Devant le jury :

Prof. REHAMNIA Rabah	Président	Université Badji Mokhtar-Annaba
Prof. BELMOKRE Kamel	Directeur	Université 20 août 1955-Skikda
MCA. SAIFI Hayette	Co-directeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Prof. MOUATS Chabane	Examinateur	Université Mentouri-Costontine 1
MCA. AMIRAT Samia	Examinatrice	Université Badji Mokhtar-Annaba
Prof. BOUCHELAGHEM Wahiba	Examinatrice	Université Badji Mokhtar-Annaba

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes **Parents** qu'Allah les protège pour m'avoir toujours accompagnée et encouragée lors des mes choix. Merci pour votre écoute, vos sages conseils et votre amour infini.

Merci à mes **Sœurs**, pour leur soutien sans faille et bravo pour vos brillants parcours sans faute. Je m'en inspire souvent... ainsi qu'à leur famille.

Merci à mon **frère**.

Merci à me **tonton** et sa mariée.

Merci à ma Belle **Sœur Abir Tabai** pour son écoute et qui ma soutenue tout le long de ce parcours.

A tous mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux inorganiques de l'Université de Annaba dirigé par le **Professeur MAOUFY Moussa** et au CNR CSC Cherag-Alger, dirigé par le **Professeur ZERGOUG Mourad**, je tiens à les remercier pour leur contribution aussi bien scientifique qu'humaine.

En premier lieu, mes remerciements vont à mon Directeur de thèse **Monsieur le Professeur BELMOKRE Kamel**, de l'Université du 20 août 1955 – Skikda, qui a accepté de diriger ce travail malgré ses occupations et les différentes charges qu'il a sur lui. Il m'a vraiment sauvée et a été à mon secours, sans l'aide du bon Dieu et la sienne, cette thèse ne pourra jamais aboutir. Vraiment, j'ai profité de ses connaissances scientifiques, de sa compétence, de ses conseils et de son expérience. Il m'a été un vrai et excellent guide au sens propre du mot. Je l'ai beaucoup apprécié pour son soutien, son expérience et sa gentillesse tout au long de ma thèse. Je lui réitère mes remerciements. Je lui dis Monsieur le Professeur, je n'oublierais jamais le premier jour de contact avec vous à Skikda pour m'encadrer et votre accueil chaleureux dans votre bureau à l'Université de Skikda. Que Dieu vous garde pour plusieurs générations. Franchement vous êtes un symbole.

Je tiens à remercier le **Docteur SAIFI Hayette** de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, co-encadreur pour son soutien et son expérience que j'ai pu apprécier tout au long de ma thèse, Merci pour les discussions matinales et pour m'avoir toujours encouragée à chercher plus loin. Je la remercie pour sa disponibilité afin de trouver à chaque fois une solution aux problèmes scientifiques posés.

Je remercie **Monsieur le Professeur REHAMNIA Rabah** de m'avoir fait l'immense honneur de présider ce jury. Je vous exprime mes remerciements les plus sincères pour l'intérêt que vous avez apporté à ma thèse et pour toutes vos remarques qui certes contribuent à améliorer ce travail.

Que messieurs et mesdames les examinateurs: **MOUATS Chabane, AMIRAT Samia et BOUCHELAGHEM Wahiba** Soient remerciés d'avoir accepté avec beaucoup de générosité d'examiner mon travail et de m'avoir honorée d'être membre de ce jury. Veuillez accepter

mes sincères remerciements et reconnaissances pour vos encouragements, conseils et soutiens continuels. Je vous souhaite beaucoup de succès dans votre vie professionnelle.

Un grand merci à **Monsieur le docteur OUADAH M'hammed** Ecole Supérieure en Science Appliquées-Alger pour leur suivi rigoureux, leurs conseils avisés et surtout leur constante bonne humeur et leur vision toujours positive de l'avancée de mes travaux. Je tiens à remercier individuellement tous les membres de l'équipe de corrosion et protection cathodique du centre de recherche et soudage et contrôle CSC à Cheraga- Alger pour m'avoir accueillie avec beaucoup de patience et pour l'aide apportée et de m'avoir conseillée, guidée et transmise de précieuses connaissances avec bienveillance.

Je tiens à remercier **Madame le Dr LOMBOUB Samia, Monsieur le Professeur BOUDEBANE Said et la Doctorante MEZRAG Samiha** Département de Métallurgie UBMA-Alger, pour son aide, ses orientations, et ses conseils très précieux. Je vous remercie pour la confiance que vous m'avez accordée. Je souhaite beaucoup de bonheur et de santé pour vous et pour votre chère famille et je n'oublie pas de remercier **Monsieur le Professeur TALHI Brahim**.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici mes reconnaissances et sincères remerciements, particulièrement, les ingénieurs **A.M. FEGHOUL** technicien de laboratoire du centre de recherche CSC et l'ingénieur de laboratoire de Chimie des matériaux inorganiques de Annaba **T. ALLAGI**.

Je souhaite remercier très chaleureusement, Mes collègues du laboratoire de Chimie des matériaux inorganiques, qui m'ont soutenue tout au long de la réalisation de ce travail.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1.	Carte d'Algérie du réseau de transport par canalisations.	6
Figure I.2.	Répartition de la longueur de réseau de transport par canalisation par produit	7
Figure I.3.	Mise en place des revêtements sur le pipeline	10
Figure I.4.	Evolution des fuites en fonction des années	11
Figure I.5.	Répartition des causes d'incidents pour les pipelines	12
Figure I.6.	Etat de l'art de corrosion	13
Figure I.7.	La corrosion chimique sur la surface d'acier de pipelines	14
Figure I.8.	Métal (Fer) subissant un phénomène de corrosion électrochimique en milieu acide	15
Figure I.9.	Diagramme potentiel – pH du fer dans l'eau	17
Figure I.10.	Cycle humidification- séchage gouvernant la corrosion du fer	20
Figure I.11.	Distingue plusieurs types de corrosion localisée	22
Figure I.12.	Corrosion localisée par piquête	23
Figure I.13.	Corrosion bactérienne sur acier de carbone	24
Figure I.14.	La corrosion externe d'une conduite enterrée sous l'effet de l'hétérogénéité du terrain	26
Figure I.15.	La corrosion d'une conduite enterrée par courants vagabonds	27
Figure I.16.	Les trois phases d'un sol	28
Figure I.17.	Récapitulatif des paramètres directs environnementaux ayant une influence sur la corrosivité du sol	29

Chapitre II

Figure II.1.	Principe de la protection cathodique	45
Figure II.2.	Courbes de réaction anodique et cathodique	46
Figure II.3	Influence de changement de diffusion d'oxygène sur les paramètres de protection Cathodique	47
Figure II.4.	Principe de la protection cathodique par courant impose	49
Figure II.5.	Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles	50

Figure II.6.	Montage d'un système de protection cathodique par anode sacrificielle	57
Figure II.7.	Point de mesure correspondant le système de PC	59
Figure II.8.	Problématique de l'erreur de chute ohmique lors des mesures de potentiel	60
Figure II.9.	Examen visuel de la conduite	64

Chapitre III

Figure III.1.	Pièces découpées puis polies par papiers abrasifs et nettoyer par Bain à ultrason	70
Figure III.2.	Spectrophotomètre d'émission optique type SPECTRO	71
Figure III.3.	(a) Microscope optique de type NIKON ECLIPES LV150N. (b) Microstructure de la surface X70 après immersion dans le réactif Nital 4%	72
Figure III.4.	La terre noire (Argileuse)	73
Figure III.5.	Dispositif Expérimental pour les mesures électrochimiques	76
Figure III.6.	Electrode de travail enrobée	77
Figure III.7.	Droites de tafel	82
Figure III.8.	Représentation schématique d'un système de corrosion	83
Figure III.9.	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique	85
Figure III.10.	Diagramme de Nyquist correspondant à une interface métal/solution	87
Figure III.11.	Variation du module et de la phase en coordonnées de Bode correspondant à une interface métal/solution	88
Figure III.12.	Circuit équivalent représentant l'interface électrochimique métal / solution	88
Figure III.13.	Diagramme d'Evans en présentation de trois électrodes	89
Figure III.14.	(a) Microscope électronique à balayage (MEB) ZEISS EVO MA 25. (b) Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon	92
Figure III.15.	Principe de diffraction faisceau des rayons X par les plans cristallins	95
Figure III.16.	Montage de Bragg-Brentano θ - θ	96
Figure III.17.	Diffractomètre du type <i>Rigaku Ultima IV</i>	97

Chapitre IV

Figure IV.1.	Potentiel d'EOCP en fonction du temps de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidités	102
Figure IV.2.	Courbes de polarisation de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidités	103

Figure IV.3.	Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidités	104
Figure IV.4.	EIS Diagrammes de Nyquist de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidité	106
Figure IV.5.	Variation des paramètres Cdl et Rct de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidités	108
Figure IV.6.	Diagramme de Bode de l'acier API X70 après exposition au sol a 50 %Pds. d'humidité	109
Figure IV.7.	Le modèle de circuit équivalent électrochimique utilisé pour l'EIS de l'acier API X70 exposé à l'humidité du sol	110
Figure IV.8.	Les morphologies microscopiques de la surface des aciers API X70 après 15 jours d'exposition au sol à diverses teneurs en humidité (a) 20 %Pds., (b) 50 %Pds. et (c) 100 %Pds.	111
Figure IV.9.	Les morphologies microscopiques de la surface des aciers API X70 après 30 jours d'exposition au sol à diverses teneurs en humidité (a) 20 %Pds., (b) 50 %Pds. et (c) 100 %Pds.	112
Figure IV.10.	Les morphologies microscopiques de la surface des aciers API X70 après 45 jours d'exposition au sol à diverses teneurs en humidité (a) 20 %Pds., (b) 50 %Pds. et (c) 100 %Pds.	112
Figure IV.11.	Les morphologies microscopiques de la surface des aciers API X70 après 60 jours d'exposition au sol à diverses teneurs en humidité (a) 20 %Pds., (b) 50 %Pds. et (c) 100 %Pds.	113
Figure IV.12.	Diagramme de DRX de l'acier API X70 après 15 jours d'exposition dans un sol soumis à diverses teneurs en eau	114
Figure IV.13.	Diagramme de DRX de l'acier API X70 après 30 jours d'exposition dans un sol soumis à diverses teneurs en eau	115
Figure IV.14.	Diagramme de DRX de l'acier API X70 après 45 jours d'exposition dans un sol soumis à diverses teneurs en eau	116
Figure IV.15.	Diagramme de DRX de l'acier API X70 après 60 jours d'exposition dans un sol soumis à diverses teneurs en eau	116
Figure IV.16.	Vitesse de corrosion de l'acier API X70 après 15, 30, 45 et 60 jours d'exposition au sol à différentes teneurs en eau	118

Figure IV.17.	Mécanisme de corrosion de l'acier API X70 sur la teneur en eau du sol argileux noir	119
Figure IV.18.	Le diagramme d'Evans d'acier API X70 couplé avec Mg exposé dans un sol humidifié	120
Figure IV.19.	La densité de courant d'acier API X70 couplé avec Mg exposé dans un sol humidifié.	121

Chapitre V

Figure V.1.	Géométrie de la structure 3D, (a) Pipe de nuance API X70, (b) Anode sacrificielle en magnésium.	127
Figure V.2.	Conditions aux limites d'un système de PC	128
Figure V.3.	La géométrie du module de PC	130
Figure V.4.	Maillage de la géométrie du système de la protection cathodique dans le sol	130
Figure V.5.	La protection cathodique par anode sacrificielle dans le 20 %Pds. d'humidité	131
Figure V.6.	La protection cathodique par anode sacrificielle dans le 50 %Pds. d'humidité	132
Figure V.7.	La protection cathodique par anode sacrificielle dans le 100 %Pds. d'humidité	132
Figure V.8.	La géométrie conditionnelle du système de PC	133
Figure V.9.	Le potentiel de la protection d'une pipe dans un sol humidifié	133
Figure V.10.	La densité du courant de la protection d'une pipe dans un sol humidifié	134

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1.	Nuances et caractéristiques des aciers des pipelines les plus utilisés	8
Tableau I.2.	Nuances d'acier typiquement utilisées sur le réseau de transport	9
Tableau I.3.	Oxydes et hydroxydes de fer rencontrés dans les couches de rouille résultant de la corrosion	20
Tableau I.4.	Taille des particules avec les classes du sol	29
Tableau I.5.	Echelle de corrosivité en fonction du type de sol	31
Tableau I.6.	Effet de la concentration en chlorure sur la corrosivité du sol	32
Tableau I.7.	Effet de la concentration en sulfate sur la corrosivité du sol	33
Tableau I.8.	Echelle de corrosivité du sol en fonction du pH	36
Tableau I.9.	Echelle de corrosivité du sol en fonction de la résistivité du milieu	38

Chapitre II

Tableau II.1.	Les potentiels des métaux par L'échelle de Nernst	51
Tableau II.2.	Les caractéristiques de l'anode de Magnésium	53
Tableau II.3.	Les caractéristiques de l'anode de Zinc	54
Tableau II.4.	Paramètres caractéristiques de l'anode d'Aluminium	55

Chapitre III

Tableau III.1.	Composition chimique de l'acier API X 70 (%Pds.).	71
Tableau III.2.	Propriétés physico-chimiques du sol noir a Skikda -Algérie	74
Tableau III.3.	Composition chimique du sol noir	74
Tableau III.4.	Variation de PH du sol a différents taux d'humidités	75

Chapitre IV

Tableau IV.1.	Paramètres de corrosion de l'acier X70 tirés des courbes de polarisation	104
Tableau IV.2.	Valeurs des paramètres R_s , R_{ct} et C_{dl} obtenus pour l'acier API X70 en fonction de la teneur en eau	107

Chapitre V

Tableau V.1.	Les valeurs des dimensions des deux électrodes.	126
Tableau V.2.	Les expressions de la conductivité du sol.	127

Tableau V.3.	Les paramètres correspondant la structure de pipe API X70 et l'anode Mg	129
Tableau V.4.	Propriétés des matériaux	129

Liste des abbreviations

API	American Petroleum Institute (Alfa Pipe Internationale)
PE	Polyéthylènes
PC	Protection cathodique
ECS	Electrode au calomel saturé
OCP	Potentiel d'abondant (Open Circuit Potential)
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
FEM	Méthode des éléments finis

Liste des symboles

E_{corr}	Potentiel de corrosion
I_{corr}	Densité du courant de corrosion
n	nombre de valence du métal
E	Potentiel
f	Fréquence
$\text{wt.}\%$	Taux d'humidités
R_p	Résistance de polarisation
$E-i$	Potentiel-courant
t	temps
B_a, B_c	Droites de Tafel
V_{corr}	Vitesse de corrosion
S	Surface
ρ	Masse volumique
R_s	Résistance de l'électrolyte
R_{ct}	Résistance de transfert de charge
C_{dl}	Capacité de double couche
σ	Conductivité

Table des Matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	2
Chapitre I. Corrosion des pipelines enterrés	
I.1. L'Acier au carbone	5
I.2. Les canalisations enterrées	6
I.3. Activité du Transport par Canalisation (TRC)	7
I.4. Caractéristiques des matériaux utilisés dans les pipes	8
I.5. Corrosion des pipelines dans l'industrie de pétrole et de gaz	11
I.5.1. Corrosion externe des aciers	12
I.5.1.1. Définition de la corrosion	13
I.5.1.2. Conséquences économique de la corrosion	13
I.5.1.3. Les types de corrosion	13
I.5.1.3.1. Corrosion chimique	14
I.5.1.3.2. Corrosion électrochimique	14
a. Principe de la corrosion électrochimique	15
b. Cinétique de la corrosion électrochimique	17
c. Quelques types de piles électrochimiques	18
I.5.1.3.3. Corrosion atmosphérique du fer : les cycles humidification-séchage	19
I.5.1.4. Morphologie de la corrosion	21
I.5.1.4.1. Corrosion Uniforme (généralisée)	21
I.5.1.4.2. Corrosion localisée	21
a. Corrosion par piqûres	22
b. Corrosion bactérienne	23
I.5.2. Facteurs agissant sur la corrosion des ouvrages métalliques enterrés	25
I.5.2.1. Hétérogénéité du terrain	25
I.5.2.2. Corrosion par courants vagabonds	26
I.5.3. Paramètres environnementaux influençant sur la corrosivité du sol	27
I.5.3.1. Les paramètres directs	28

I.5.3.1.1. La granulométrie-la texture	29
I.5.3.1.2. La composition chimique du sol	31
a. Les chlorures	32
b. Les sulfates	33
c. Les carbonates	34
I.5.3.1.3. L'Humidité	34
I.5.3.1.4. Le pH	36
I.5.3.1.5. L'aération	37
I.5.3.1.6. La résistivité	38
Références bibliographiques	39

Chapitre II. Protection cathodique des pipelines

II.1. La protection contre la corrosion	42
II.2. Généralités sur la protection cathodique	42
II.3. Définition de la protection cathodique.	42
II.3.1. Potentiel de protection	43
II.3.2. Courant de protection	43
II.4. Principes de la protection cathodique	44
II.5. Normes standards en protection cathodique	48
II.6. Méthodes de la protection cathodique	49
II.6.1. Protection cathodique par courant impose	49
II.6.2. Protection cathodique par anode sacrificielle	50
II.6.2.1. Domaine d'application	51
II.6.2.2. Types des anodes sacrificielles	52
III.6.2.2.1. Particularité de l'anode de magnésium	52
III.6.2.2.2. Particularité de l'anode de zinc	53
III.6.2.2.3. Particularité de l'anode d'aluminium	55
II.6.2.3. Propriétés de l'anode	56
II.6.3. Installation des anodes galvaniques pour la protection des conduites	56
II.6.4. Paramètres agissant sur le débit de l'anode	57
II.6.4.1. Consommation de l'anode	57
II.6.4.2. Variation de la résistivité	58
II.6.4.3. Variation du coutant nécessaire	58

II.6.5. Contrôle du système de la protection cathodique	59
II.6.5.1. Points de mesure	59
II.6.5.2. Mesure de potentiel	60
II.7. Facteurs affectant la protection cathodique	61
II.7.1. Insuffisance de continuité électrique	61
II.7.2. Perte d'adhérence des revêtements	62
II.7.3. Influence des structures adjacentes	62
II.7.4. Influence des courants vagabonds	62
II.8. Méthodes d'inspection de la conduite	63
II.8.1. Inspection visuelle générale de la conduite	63
II.8.2. Évaluation du phénomène de graphitisation	64
II.8.3. Détermination de l'épaisseur résiduelle de la paroi	64
II.8.4. Profondeur des piqûres	65
Références bibliographiques	67

Chapitre III. Matériel et techniques expérimentales électrochimiques

III.1. Préparation des échantillons	70
III.1.1. Origine des échantillons	70
III.1.2. Préparation des surfaces	70
III.1.3. Composition chimique du matériau d'étude	71
III.1.4. Microstructure du matériau	72
III.2. Description du milieu d'étude	73
III.2.1. Préparation du sol	73
III.2.2. Composition chimique du sol	74
III.2.3. pH du sol	75
III.2.4. Détermination de l'humidité du sol	75
III.3. Dispositif expérimental pour l'étude électrochimique	75
III.3.1. Potentiostat	76
III.3.2. Générateur	76
III.3.3. Cellule électrochimique a trois électrodes	76
II.3.3.1. Electrode de travail	77
II.3.3.2. Electrode de référence	77
II.3.3.1. Electrode d'auxiliaire	78

III.4.	Détermination des vitesses de corrosion	78
III.4.1.	Méthodes électrochimiques stationnaires	78
III.4.1.1.	Potentiel d'abondant	79
III.4.1.2.	Polarisation potentiodynamique	79
III.4.1.2.1.	Méthode de tafel (extrapolation)	79
III.4.1.2.2.	Resistance de polarisation	83
III.4.2.	Méthode de perte de masse (gravimétrie)	84
III.4.3.	Méthodes électrochimiques transitoires	84
III.4.3.1.	Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	85
III.4.3.1.1.	Diagrammes de Nyquist	86
III.4.3.1.2.	Diagrammes de Bode	87
III.5.	Montage expérimental du Diagramme d'Evans	89
III.6.	Caractérisations structurales	91
III.6.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	91
III.6.1.1.	Principe	91
III.6.1.2.	Appareillage du microscope électronique a balayage	92
III.6.1.2.1.	Les électrons secondaires	93
III.6.1.2.2.	Les électrons rétrodiffusés	93
III.6.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	93
III.6.2.1.	Principe	94
III.6.2.2.	Description de la diffraction de rayons X	94
III.6.2.3.	Type de diffractomètre utilisé	95
III.6.2.3.1.	Diffractomètre équipé d'une anticathode de cuivre	96
III.6.2.4.	Appareillage	96
	Références bibliographiques	98

Chapitre IV. Résultats des études électrochimiques

IV.1.	Résultats et discussion des études électrochimiques	102
IV.1.1.	Potentiel à circuit ouvert	102
IV.1.2.	Polarisation potentiodynamique	103
IV.1.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	106
IV.1.4.	circuit électrique équivalent	109
IV.2.	Analyse de la Morphologie de la surface par MEB à différents taux d'humidité	111

IV.2.1. Après 15 jours d'exposition dans le sol humidifié	111
IV.2.2. Après 30 jours d'exposition dans le sol humidifié	112
IV.2.3. Après 45 jours d'exposition dans le sol humidifié	112
IV.2.4. Après 60 jours d'exposition dans le sol humidifié	113
IV.3. Analyse par DRX à différents taux d'humidité	114
IV.3.1. Après 15 jours d'exposition dans le sol humidifié	114
IV.3.2. Après 30 jours d'exposition dans le sol humidifié	115
IV.3.3. Après 45 jours d'exposition dans le sol humidifié	115
IV.3.4. Après 60 jours d'exposition dans le sol humidifié	116
IV.4. Vitesse de corrosion de l'acier à différentes teneurs d'humidité	118
IV.5. Diagramme d'Evans à différents taux humidité	120
Références bibliographiques	122

Chapitre V. Résultats de la simulation numérique de PC

V.1 La simulation numérique	125
V.2. Méthode des éléments finis	125
V.3. Description du modèle	125
V.3.1. Géométrie du modèle	126
V.3.2. Protection cathodique	128
V.3.3. Maillage	130
V.4. Résultats de la simulation numérique de la PC dans différents sol humidifiés	131
V.4.1. Sol 20 % Pds. d'humidité	131
V.4.2. Sol 50 % Pds. d'humidité	132
V.4.3. Sol 100 % Pds. d'humidité	132
Références bibliographiques	136
Conclusion générale	139
Perspectives	

Résumé

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à la défaillance par la corrosion localisée de l'acier de nuance API X70 utilisé dans la fabrication des pipelines pétroliers. Les travaux de recherche entrepris sur ces alliages ont montré la dégradation de leur surface externe par la corrosion localisée. Notamment dans les zones où le sol présente une faible résistivité. Nous avons suivi en fonction du temps l'effet de la variation de la teneur en humidité (20-100 %Pds.) sur le comportement électrochimique de l'acier enfoui dans le sol noir argileux au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoire à savoir : la polarisation potentiodynamique, évolution du potentiel en fonction du temps, résistance de polarisation, diagrammes d'Evans, droites de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE). Afin de déterminer la vitesse de corrosion des essais de perte de masse ont également été effectués.

Les échantillons après leur exposition au sol humidifié, ont fait l'objet d'une caractérisation par DRX et par MEB.

Les résultats obtenus par les mesures électrochimiques ont montré une augmentation brusque de la vitesse de corrosion des échantillons exposés au sol humidifié à 50 %Pds. Cela a été confirmé par l'observation au MEB et par la DRX qui a révélé la prédominance des phases FeOOH, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ sur la surface du subjectile.

L'étude électrochimique réalisée a été combinée par celle de simulation numérique de protection cathodique par anode sacrificielle. Les résultats obtenus ont montré que les éprouvettes enfouies dans le sol humidifié à 100 %Pds. sont totalement protégées, en revanche celles enterrées dans le sol à 20 %Pds. et 50 %Pds. ne le sont pas.

Mots clés: *Corrosion, acier, sol, humidité, simulation numérique.*

Abstract

In this study, we investigated localized corrosion failure of API X70 steel used in the manufacture of oil pipelines. Research work undertaken on these alloys has shown the degradation of their external surface by localized corrosion, particularly in areas where the soil has a low resistivity. We have tracked over time the effect of moisture content variation (20-100 wt.%) on the electrochemical behavior of steel buried in black clay soil using stationary and transient electrochemical methods : potentiodynamic polarization, evolution of potential as a function of time, polarization resistance, Evans diagrams, Tafel plots and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In order to determine the corrosion rate, mass loss tests were also carried out.

The samples, after exposure to moist soil, were characterized by DRX and SEM.

The results obtained by electrochemical measurements showed an abrupt increase in the corrosion rate of samples exposed to soil moistened to 50 wt.%. This was confirmed by observation at the SEM and by the DRX which revealed the predominance of FeOOH, Fe₃O₄ and Fe₂O₃ phases on the surface of the substrate.

The electrochemical study conducted was combined with a numerical simulation of cathodic protection by sacrificial anode. The results obtained showed that the specimens buried in the 100 wt.% soil are totally protected, however those buried in the soil at 20 wt.% and 50 wt.% are not.

Keywords: *Corrosion, steel, soil, moisture, numerical simulation.*

ملخص

في هذه الدراسة، قمنا بالتحقيق في فشل التآكل الموضعي للحديد API X70 المستخدم في تصنيع خطوط أنابيب البترول. أظهرت الأبحاث التي أجريت على هذه السبائك تدهور سطحها الخارجي بسبب التآكل الموضعي، خاصة في المناطق التي تكون فيها التربة ذات مقاومة منخفضة. لقد تابعنا تأثير تغير محتوى الرطوبة بدلالة الزمن (20-100%) على السلوك الكهروكيميائي للحديد المدفون في تربة الطين الأسود عن طريق الطرق الكهروكيميائية. ثابتة ومؤقتة وهي: الاستقطاب الديناميكي الفعال، تطور الجهد الكموني بمرور الوقت، مقاومة الاستقطاب، مخططات إيفانز، خطوط تافيل و التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (SIE). من أجل تحديد معدل التآكل، تم إجراء اختبارات فقدان الكتلة أيضًا.

أخضعت العينات التي تم الحصول عليها بعد التعرض للتربة مختلفة الرطوبة إلى مختلف أنواع لتوصيف، بنيوي عن طريق الأشعة السينية والمورفولوجي بالمجهر الإلكتروني الماسح.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بالقياسات الكهروكيميائية زيادة حادة في معدل التآكل للعينات المعرضة للتربة المبللة بنسبة 50%. وقد تم تأكيد ذلك من خلال الملاحظة عن طريق الأشعة السينية والمورفولوجي بالمجهر الإلكتروني الماسح والتي كشفت على وجود تركيز عالي لمواد التآكل المتمثلة في Fe_2O_3 و Fe_3O_4 ، $FeOOH$ على سطح العينات.

بعد ذلك تم دمج الدراسة الكهروكيميائية التي تم إجراؤها بالمحاكاة الرقمية للحماية الكاثودية بواسطة أنود موضعي. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن العينات المدفونة في التربة الرطبة بنسبة 100% محمية تمامًا، من ناحية أخرى، تلك المدفونة في تربة رطبة بنسبة 20% و 50% ليست محمية إطلاقًا.

كلمات البحث: تآكل، حديد، تربة، رطوبة، المحاكاة.

Introduction générale

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. La corrosion est de plus en plus perçue comme une préoccupation permanente et commune dans plusieurs secteurs industriels aussi bien en Algérie que d'autres pays. C'est donc un ennemi industriel redoutable qui provoque la détérioration des équipements et des installations. La gravité du phénomène n'est plus à démontrer. En effet, les pertes résultantes chaque année de la corrosion sont estimées à des centaines de milliards de dollar. Généralement, les experts évaluent le coût de la corrosion de 3 à 5% du PIB, selon les pays développés [1,2].

La maîtrise de la corrosion des métaux est donc un enjeu majeur pour assurer la fiabilité, la durabilité des matériaux et le respect de l'environnement. Dans ce cadre, l'acier au carbone suscite un grand intérêt chez les industriels grâce à ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, son faible poids et son faible coût d'achat et de fabrication. Ce matériau se trouve sous différentes formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : industrie automobile, bâtiments, appareils électriques, installations pétrolières ...etc. Malgré les efforts déployés pour améliorer les propriétés mécaniques de l'acier au carbone pour des applications industrielles et techniques, l'acier est cependant confronté à des problèmes de corrosion sous toutes ses formes, en particulier la corrosion du sol. Le phénomène de corrosion observé sur les structures en acier enterrés, peut être fortement influencée par six paramètres tels que la teneur en humidité, le pH, la résistivité, le potentiel redox, la teneur en chlorure et en sulfate [2-5]. L'étude de ces paramètres est considérée comme étant d'un grand intérêt, permettant de comprendre la corrosivité induite par le sol et donc de minimiser les conséquences produites par ce phénomène [6]. De nombreuses études ont été rapportées, montrant une relation inverse entre le taux de corrosion et la résistivité du sol, révélant que les sols sableux et graveleux ont une forte résistance à la corrosion des structures en acier enterrés en raison de leur faible conductivité et de leur forte résistivité ($>6000 \Omega \cdot \text{cm}$). La teneur en humidité du sol est considérée comme un facteur déterminant sur le comportement des structures métalliques en acier au carbone enterrées vis-à-vis de la corrosion. Cependant, lorsque la teneur en humidité augmente, la valeur de la résistivité du sol diminue et le sol devient corrosif.

La corrosion des installations métalliques provoqué par les sols humides est un processus électrochimique dont l'oxygène a été reconnu comme le dépolarisant cathodique le plus courant dans le processus de corrosion [7-11] à des conditions de pH neutre et en milieu chloruré, la corrosion de l'acier au carbone est généralement localisée et se produit principalement des piqûres avec la formation des oxydes de fer à savoir ; Lepidocrocite (FeOOH , brun jaunâtre) et l'hématite (Fe_2O_3 , rouge), tandis que la corrosion généralisée se produit à pH faible par dissolution uniforme de la couche d'oxyde.

L'objectif du présent travail est:

D'une part, d'étudier l'influence du taux d'humidité et le temps d'immersion sur comportement de l'acier API X70 vis-à-vis de la corrosion. Pour ce faire, des mesures électrochimiques (suivi de E_{corr} en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation anodiques et cathodiques, spectroscopie d'impédance électrochimique) et le diagramme d'Evans) ont été combinées à des analyses de surface par MEB et DRX.

D'autre part, de simuler avec une étude numérique, la méthode des éléments finis (FEM) qui a été appliquée au calcul de la distribution du potentiel de surface sur l'acier API X70 enterré avec la PC, afin de trouver les conditions optimales susceptibles d'assurer une meilleure protection cathodique par anodes sacrificielles.

L'originalité de cette étude repose sur la collaboration étroite entre la méthode numérique de simulation en utilisant des éléments finis et les expériences électrochimiques.

Le présent mémoire est à l'origine de l'application de plusieurs techniques électrochimiques et analytiques toutes complémentaires. Il est divisé en quatre chapitres :

- ✚ **Le Premier et le Deuxième chapitre** présentent une synthèse bibliographique, sur la corrosion et les différents moyens de protection, des canalisations enterrées.
- ✚ **Le Troisième chapitre** décrit les méthodes de préparations des différents matériaux et les techniques expérimentales employées, à savoir les techniques électrochimiques (suivi de E_{corr} en fonction du taux d'humidité, les courbes de polarisation anodique et cathodique, et la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE) pour l'étude du comportement électrochimique de l'acier au carbone API X70, ainsi que les techniques d'analyse de surface telles que le MEB et DRX.

✚ L'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations ont fait l'objet du **Quatrième chapitre** du mémoire.

✚ **Le Cinquième chapitre** est consacré à une étude de simulation numérique.

Le manuscrit est achevé par une conclusion générale, des perspectives, des références bibliographiques et des annexes.

Références bibliographiques

- [1] **S. Wang**, C. Du, X. Li, Z. Liu, M. Zhu et D. Zhang. Field corrosion characterization of soil corrosion of X70 pipeline steel in a red clay soil. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25 (3) (2015) 242–250.
- [2] **A. Benmoussa**, M. Hadjel et M. Traisnel. Corrosion behavior of API 5L X-60 pipeline steel exposed to near-neutral pH soil simulating solution. *Materials Corrosion*, 57 (10) (2006) 771–777.
- [3] **J. Bhattarai**. Study on the corrosive nature of soil towards the buried-structures *Scientific World*, 11 (11) (2013) 43–47.
- [4] **N. Yahaya**, K.S. Lim, N.M. Noor, S.R. Othman et A. Abdullah. Effect of clay and moisture content on soil corrosion dynamic. *Malaysian Journal of Civil Engineering*, 23 (1) (2011).
- [5] **S.Y. Li**, Y.G. Kim, K.S. Jeon, Y.T. Kho et T. Kang. Microbiologically influenced corrosion of carbon steel exposed to anaerobic soil, *Corrosion*, 57 (9) (2001) 815–828.
- [6] **M. Gautam** et J. Bhattarai. Study on the Soil Corrosivity towards the Buried-Structures in Soil Environment of Tanglaphant-Tribhuvan University Campus-Balkhu Areas of Kirtipur. *Nepal Journal of Science and Technology*, 14 (2) (2013) 65–72.
- [7] **C.P. Gardiner** et R.E. Melchers. Corrosion of mild steel by coal and iron ore. *Corrosion science*, 44 (12) (2002) 2665-2673.
- [8] **C.P. Gardiner** et R.E. Melchers. Corrosion of mild steel in porous media. *Corrosion science* 44 (11) (2002) 2459-2478.
- [9] **J. Jiang**, J. Wang, W. Wang et W. Zhang. Modeling influence of gas/liquid/solid three-phase boundary zone on cathodic process of soil corrosion. *Electrochimica Acta*, 54 (13) (2009) 3623-3629.
- [10] **J.N. Murray** et P.J. Moran. Influence of moisture on corrosion of pipeline steel in soils using in situ impedance spectroscopy. *Corrosion* 45 (1) (1989) 34-43.
- [11] **S.K. Gupta** et B.K. Gupta. The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel. *Corrosion science* 19 (3) (1979) 171-178.

CHAPITRE I

Corrosion des Pipelines Enterrés

Dans un premier temps, l'accent est mis sur l'importance de l'acier en tant que matériaux de fabrication de nombreuses structures. Les hypothèses du mécanisme de la corrosion ainsi que les facteurs environnementaux influençant ce phénomène sont présentées. Dans un deuxième temps, les paramètres environnementaux présentent une certaine influence sur la corrosivité du sol utilisé dans le domaine des structures enterrées de transport de carburant.

L'ancienneté de la métallurgie du fer et de l'abondance de ce minerai dans l'écorce terrestre, a fait que l'acier et la fonte ont été beaucoup employés dans le passé, que ce soit dans les domaines de l'armurerie ou de la joaillerie, dans la construction, ou les transports terrestres et maritimes. L'acier et ses dérivés modernes sont toujours très utilisés de nos jours.

I.1. L'Acier au carbone

L'acier est un alliage à base de fer additionné à un faible pourcentage de carbone (de 0,008 à environ 2 % en masse). La teneur en carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés de l'acier : en dessous de 0,008 %, l'alliage est plutôt malléable et on parle de fer ; au-delà de 2 %, les inclusions de carbone sous forme graphite fragilisent la microstructure et on parle de fonte. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage ; on parle d'aciers doux, mi-doux, mi-durs, durs ou extra-durs (classification traditionnelle). On modifie également les propriétés des aciers en ajoutant d'autres éléments, principalement métalliques, et dans ce cas on parle d'aciers micro-alliés. De plus, on peut encore améliorer grandement leurs caractéristiques par des traitements thermiques (notamment les trempes); on parle alors d'aciers traités. Outre ces diverses potentialités, et comparativement aux autres alliages métalliques, l'intérêt majeur des aciers réside d'une part dans le cumul de valeurs élevées de leurs propriétés mécaniques fondamentales: résistance aux efforts (module d'élasticité, limite élastique, résistance mécanique), dureté, résistance aux chocs (résilience).

Les aciers sont d'une importance capitale, puis qu'on les retrouve quasiment dans tous les domaines [1]. Ils sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux. Pour résister à ces sollicitations et/ou agressions, des éléments chimiques peuvent être ajoutés en plus du carbone, dont les plus importants sont le manganèse (Mn), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et le molybdène (Mo) [2]. Par conséquent, on obtient des aciers offrant les caractéristiques principales suivantes: excellente résistance à la corrosion dans un grand nombre de milieux et résistance mécanique notablement plus élevée que celle des matériaux traditionnels...etc [3].

De ce fait, les aciers restent privilégiés dans presque tous les domaines d'application technique: équipements publics (rails, signalisation), bâtiment (armatures, charpentes, ferronnerie, quincaillerie), moyens de transport (carrosseries, transmission, pipeline).

I.2. Les canalisations enterrées

ALFA PIPE ex ALFATUS est une entreprise spécialisée dans la fabrication des tubes pour canalisation d'hydrocarbures et hydrauliques. Elle dispose d'un système de contrôle qualité assurant la conformité du produit selon les normes internationales API et ISO 9001-2008. ALFA PIPE a pour rôle de produire des tubes soudés en spirale à partir des bobines de tôles. La gamme de tubes fabriqués varie en diamètre entre 16 pouces (406,4 mm), et 52 pouces (1320,8 mm). Actuellement, la plupart des commandes concerne des tubes 48 pouces (1219,2 mm) et de longueur entre 9 à 12 m. Le tube soudé en spirale est obtenu à partir d'un formage à froid d'une bobine d'acier, conformément aux normes API 5L et NFA 49150.

Un pipeline est un mode de transport des matières fluides réalisé au moyen de conduites constituant généralement un réseau présenté dans la **figure I.1**. Selon le produit transporté, les pipelines portent des noms spécifiques : gazoduc, oléoduc, etc.

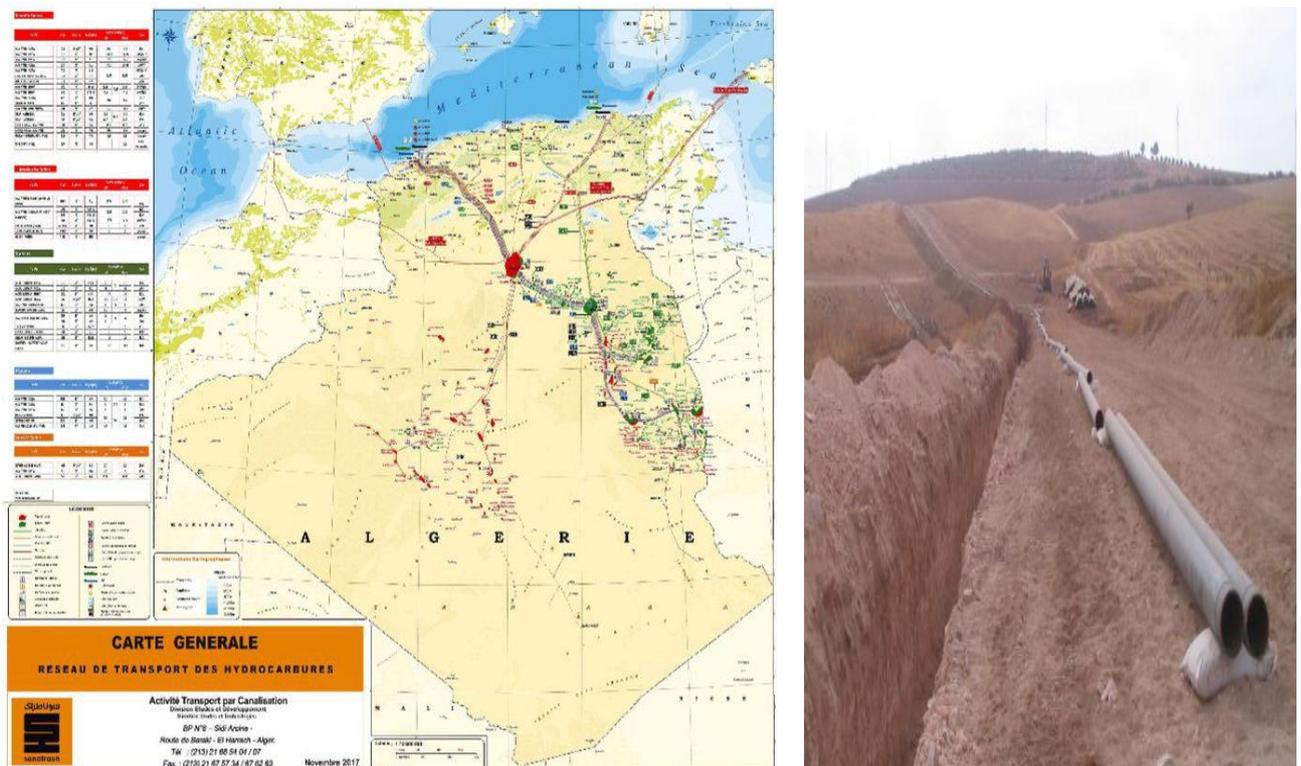


Figure I.1. Carte d'Algérie du réseau de transport par canalisations.

I.3. Activité du Transport par Canalisation (TRC)

L'Activité du transport par canalisations est un maillon important de la chaîne des hydrocarbures et ce, d'un point de vue historique, stratégique et opérationnel. L'histoire de SONATRACH a débuté avec cette activité lorsqu'elle s'est lancée dès 1966 dans la construction du premier oléoduc algérien, l'OZ1, d'une longueur de 805 KM, reliant Haoud El Hamra à Arzew. Depuis, notre réseau de transport par canalisations n'a eu de cesse de se densifier et de se complexifier en fonction du développement des activités de l'Amont et de l'Aval pétrolier et gazier de SONATRACH, en national et en international. La longueur de notre réseau de transport des hydrocarbures dépasse aujourd'hui les 19 000 Km et le nombre de pipelines est passé de un (01) à trente-sept (37). Trois gazoducs transcontinentaux nous relient à l'Europe à travers les pays du Maghreb. En 2015, les hydrocarbures (pétrole brut, condensat, GPL et gaz naturel) (Fig I.2) ont été transportés à travers un réseau de canalisations de près de 19 623 km.

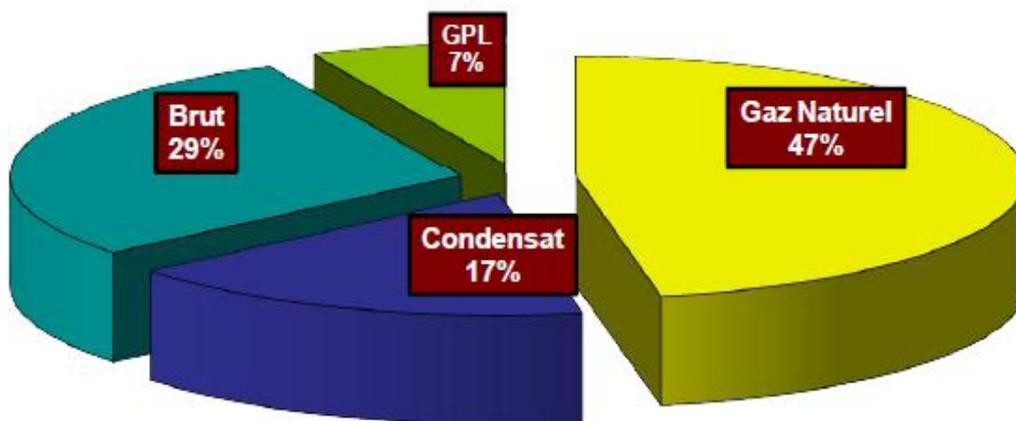


Figure I.2. Répartition de la longueur de réseau de transport par canalisation par produit.

Des centres de dispatching comptent parmi les installations névralgiques de SONATRACH car ils permettent de collecter, puis d'acheminer les hydrocarbures en provenance des zones de production vers leurs multiples destinations :

- Le Centre de Dispatching d'Hydrocarbures Liquides (CDHL) de Haoud El Hamra (Hassi Messaoud).
- Le Centre National de Dispatching Gaz (CNDG) de Hassi R'mel, qui assure la collecte du gaz naturel provenant des sites de production et son acheminement par pipeline

vers les centres de consommation (Sonelgaz, clients tiers et unités de Sonatrach), de transformation (complexes de liquéfaction) et d'exportation par gazoducs (PEDRO DURAN FARELL, ENRICO MATTEI et GZ4-MEDGAZ).

I.4. Caractéristiques des matériaux utilisés dans les pipes

Les tubes en acier standards sont les plus utilisés du fait de leur faible coût et de leurs qualités mécaniques qui conviennent pour un grand nombre d'applications. Les tubes en acier sont résistants, durables et déformables. Ils peuvent donc être utilisés pour des applications impliquant de fortes variations de température ou de pression. Ce type de tube est aussi très utilisé lorsque des chocs ou des vibrations peuvent affecter la canalisation (comme c'est le cas sous les routes par exemple). Les tubes en acier sont assez simples à fabriquer et peuvent être pliés ou coupés assez facilement [4,5].

Les qualités d'acier couramment utilisées dans la construction des pipelines sont définies dans deux spécifications de l'A.P.I (American Petroleum Institute). Dénommées 5L pour les qualités normales et 5LX pour les qualités à haute résistance. Les qualités d'aciers les plus employées dans le monde, ils ont présentées sur le [tableau I.1](#).

Tableau I.1. Nuances et caractéristiques des aciers des pipelines les plus utilisés [6].

Spécification A.P.I	Grade	Limite d'élasticité (kg/mm ²)	Résistance à la rupture (kg/mm ²)
5L	A	21	34
5LX	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	46	56
5LX	X 70	51	59

On estime, à peu près, à 98% la part du minerai de fer employé pour la fabrication de l'acier. Ce pourcentage très élevé s'explique notamment par le caractère extrêmement polyvalent de cet alliage en comparaison avec la fonte [7].

Étant donné, son faible coût, la maîtrise des techniques de son élaboration et sa production, l'acier au carbone est largement utilisé dans le secteur de l'énergie. Comme le forage (plates-formes de forage), le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs [8,9]. Dans l'industrie pétrolière, l'acier au carbone est présent sous forme de tôles d'épaisseurs. Les pipelines sont conçus de telle façon qu'il soit résistant contre la corrosion.

Néanmoins, vu le changement de la composition et les conditions du milieu corrosif, il est très difficile d'obtenir des aciers très efficaces contre toutes les formes de corrosion. Un remplacement de matériel corrodé, même partiel constitue pour l'industrie pétrolière une charge financière très élevée, à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt nécessaire des installations pour effectuer les réparations. Les nuances d'aciers les plus communément rencontrées sur le réseau sont répertoriées dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2. Nuances d'acier typiquement utilisées sur le réseau de transport.

Désignation API 5L : 2000	Désignation EN 10208-2 : 1996	Désignation EN AFONR	Famille
Grade A	L220	TUE 220	C-Mn
Grade B	L245	TUE 250	C-Mn
X42	L290	TUE 290	C-Mn-Nb
X46	L320	TUE 320	C-Mn-Nb
X52	L360	TUE 360	C-Mn-Nb
X60	L415	TUE 415	C-Mn-Nb
X65	L450	TUE 450	C-Mn-Nb-V
X70	L485	TUE 480	C-Mn-Nb-V

Les canalisations sont protégées contre la corrosion par un revêtement organique, isolant assurant une protection passive. Deux principaux types de revêtements sont présents sur les canalisations :

- ✓ les revêtements hydrocarbonés, à base de brai de houille ou de bitume de pétrole,
- ✓ les revêtements polyéthylènes extrudés (PE) bi ou tri-couches (**Fig I.3**).

L'emploi du PE, qui présente de meilleures propriétés physico-chimiques intrinsèques, a commencé dès les années 70, et s'est systématisé dans les années 80, suite à l'abandon des revêtements hydrocarbonés en raison de leur toxicité, notamment lors de la mise en forme.



Figure I.3. Mise en place des revêtements sur le pipeline.

Ce fut d'abord le PE bi-couche, puis au début des années 90, le PE tri-couche qui, grâce à l'addition d'une sous-couche époxydique, se caractérise par une meilleure adhérence au substrat. Le revêtement des canalisations peut présenter des lacunes et des griffures créées lors du transport et de la pose. Là où il n'y a plus de revêtement, le métal est en contact avec le milieu extérieur. Il peut donc être soumis à des phénomènes de corrosion que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

I.5. Corrosion des pipelines dans l'industrie de pétrole et de gaz

La production de brut des puits, est acheminée jusqu'aux centres industriels par un réseau de collecte de pipes. Ce réseau connaît beaucoup de problèmes dont le phénomène de fuites d'effluent est le plus inquiétant. En effet, le nombre de ces fuites pour une pipe ne cesse d'augmenter d'année en année, causant ainsi des perturbations dans la production. Une étude de l'évolution des fuites et leur projection dans l'avenir proche, a été effectuée par **N.E. boukhallat [10]** sur la base de données réelle propre au champ de Hassi Messaoud, sur une période rétrospective de seize années. Cette étude a donné les résultats représentés sur la **figure I.4.**

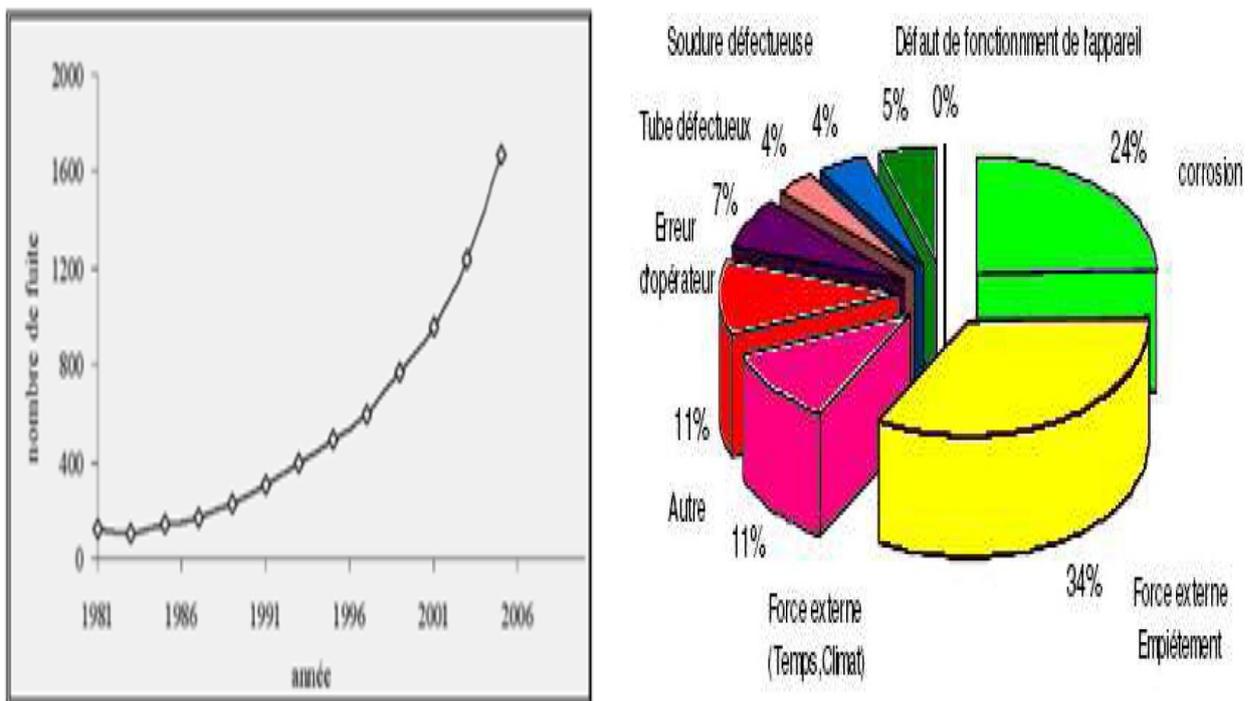


Figure I.4. Evolution des fuites en fonction des années.

La majorité des fuites enregistrées sont la conséquence, selon l'auteur, à la fois de la corrosion interne, et de la corrosion externe. Ces fuites peuvent provoquer des accidents graves, comme l'incendie survenu le 21 septembre 2004, au niveau du gazoduc GZ2, reliant Hassi-R'mel à Arzew au niveau de la localité d'El-ghomri ou une vingtaine de mètres de canalisations a été endommagée, suite à un problème de corrosion selon le ministre de l'énergie.

Les lois de vitesse et les paramètres cinétiques associés à ces réactions sur le fer ou l'acier sont assez bien documentées et, surtout, ne sont pas sujettes à controversés. Les mécanismes mis en jeu dans le processus d'oxydation du fer sont en revanche beaucoup plus complexes car dépendant fortement de l'environnement, plus particulièrement du pH et/ou de la présence de chlorure dans le milieu.

Plusieurs formes de corrosion sont susceptibles d'affecter les aciers au carbone dans les conditions des pipes enterrés. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons uniquement aux processus de corrosion généralisée et localisée. La corrosion généralisée est en effet la forme la plus courante de corrosion des aciers au carbone. Cependant, les conditions chimiques en surface du métal (pH alcalin, présence d'un film d'oxyde) peuvent conduire à l'apparition de processus de corrosion localisée comme ceux rencontrés usuellement sur des métaux et alliages passifs [11].

I.5.1. Corrosion externe des aciers

Si ce n'était la corrosion, l'ingénierie des installations pétrolière se ferait uniquement à base de mécanique et de coûts. Ceci signifie que le matériau de construction pratiquement universel est l'acier, et qu'il faut donc le protéger de la corrosion par l'environnement naturel. On regroupe alors sous le vocable de corrosion externe la corrosion par l'air, la mer et les sols. Nous aborderons dans ce qui suit la corrosion des pipelines par le sol.

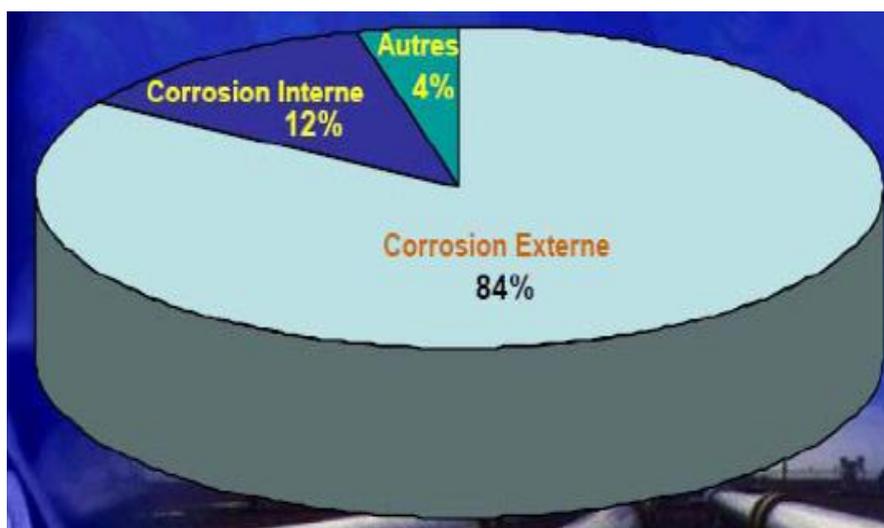


Figure I.5. Répartition des causes d'incidents pour les pipelines.

I.5.1.1. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal (Fig I.6), du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie.

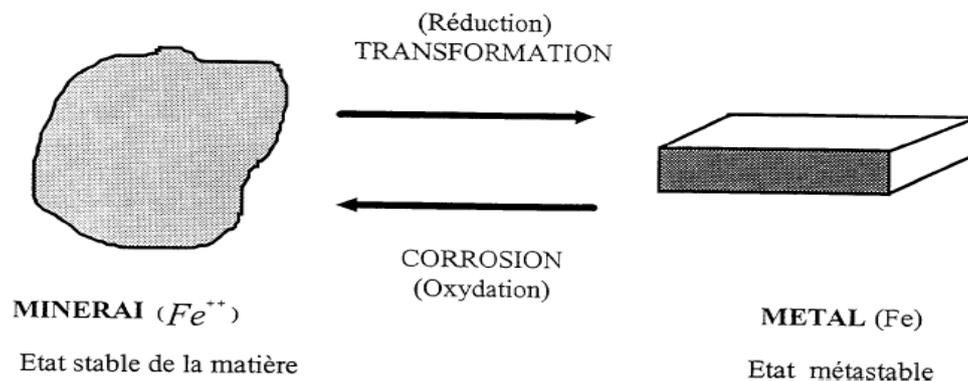


Figure I.6. Etat de l'art de corrosion.

I.5.1.2. Conséquences économique de la corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique peuvent être résumées dans les points suivants:

- ✓ Pertes directes: remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- ✓ Pertes indirectes: couts des réparations et pertes de production (temps),
- ✓ Mesures de protection: inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montant assez élevés.

I.5.1.3. Les types de corrosion

La classification des différents mécanismes de la corrosion est établie selon la nature des réactions mises en jeu :

I.5.1.3.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (métal) et une phase liquide ou gazeuse (l'électrolyte). Le plus souvent c'est l'oxydation des métaux par les gaz à température élevée ; on parle donc de corrosion sèche.

Il se produit donc une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à la surface. Ce type de corrosion (**Fig I.7**), se rencontre surtout dans les fours, les chaudières et les turbines à gaz.



Figure I.7. La corrosion chimique sur la surface d'acier de pipelines.

I.5.1.3.2. Corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans la solution. L'existence de cette hétérogénéité conduit à la formation d'une pile, ainsi la zone constituant l'anode [12] de cette pile est corrodée. Les hétérogénéités dans le métal peuvent être des inclusions d'impuretés précipités et celles de l'électrolyte des gradients de concentration d'ions ou de gaz dissout.

Autrement appelée corrosion humide ; la corrosion électrochimique représente par ailleurs la grande majorité des problèmes de corrosion rencontrés car liée à la présence de l'eau au contact des métaux (Fig I.8). C'est le cas en particulier des environnements naturels, tels que les eaux douces, l'eau de mer ou les sols.

C'est aussi le cas de la plupart des milieux liquides de l'industrie, ainsi que des gaz conduisant à des condensations liquides contenant de l'eau (seulement si l'eau est acide ou contient de l'oxygène dissous).

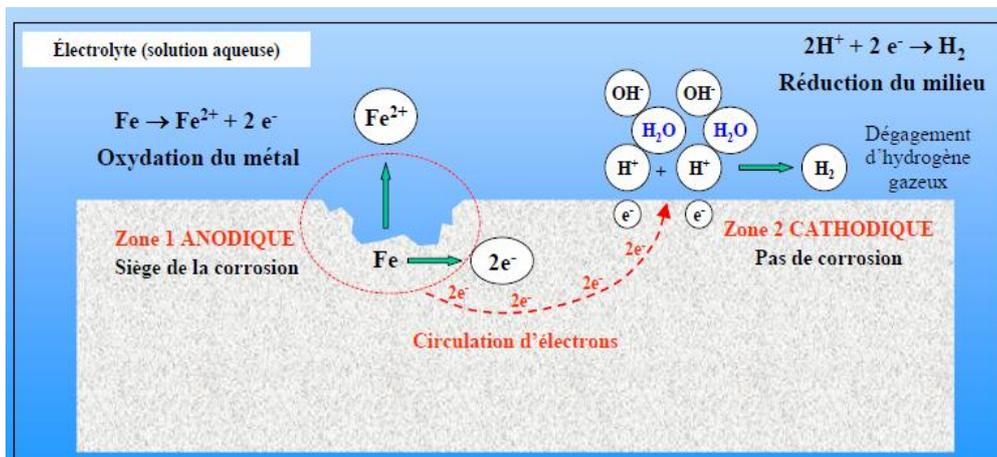


Figure I.8. Métal (Fer) subissant un phénomène de corrosion électrochimique en milieu acide

a. Principe de la corrosion électrochimique

La corrosion d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus qui peut être traduit par l'équation suivante :



Cette équation signifie simplement que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un processus de corrosion se transforment en ions positifs (Fe^{2+}) qui, quittent le métal pour passer dans l'électrolyte. Il y a donc changement d'état de la matière lié à la réaction de dissolution du métal. Comme on le constate, ce changement d'état s'accompagne de la libération d'électrons (deux électrons dans le cas du fer).

La conservation de la neutralité du milieu impose que les électrons émis par la réaction de dissolution (Eq I.1) soient consommés dans une seconde réaction [13] qui peut être par exemple :

- ✓ En milieu acide



- ✓ En milieu aéré neutre et basique



En effet, lors d'un processus de corrosion, la surface du matériau est nécessairement le siège de deux réactions qui sont:

- Une réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique).
- Une réaction de décomposition du milieu (réaction cathodique).

Le processus de corrosion, superposition des réactions anodiques et cathodiques, s'accompagne de la circulation d'un courant électrique (circulation d'électrons dans le métal et d'ions dans l'électrolyte) entre les deux zones de l'interface.

Par conséquent pour que le processus de corrosion se déclenche, il faut :

- **Une hétérogénéité dans le métal** : La surface métallique comportant des zones anodiques et des zones cathodiques, donc des hétérogénéités de potentiel; donnant naissance à des piles galvaniques.
- **Une hétérogénéité dans l'électrolyte**: L'électrolyte assurant le transport des ions afin de refermer le circuit électrique pour permettre la circulation des électrons.

La prévision thermodynamique des réactions présentées précédemment, rendue possible en établissant des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix, à l'aide des potentiels de Nernst, des constantes d'acidité et des produits de solubilités.

Ces diagrammes permettent de prévoir les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques résultant des réactions de corrosion, mais n'apportent aucune information sur leurs vitesses. Le **diagramme de Pourbaix** du fer dans l'eau, considère les espèces suivantes : Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

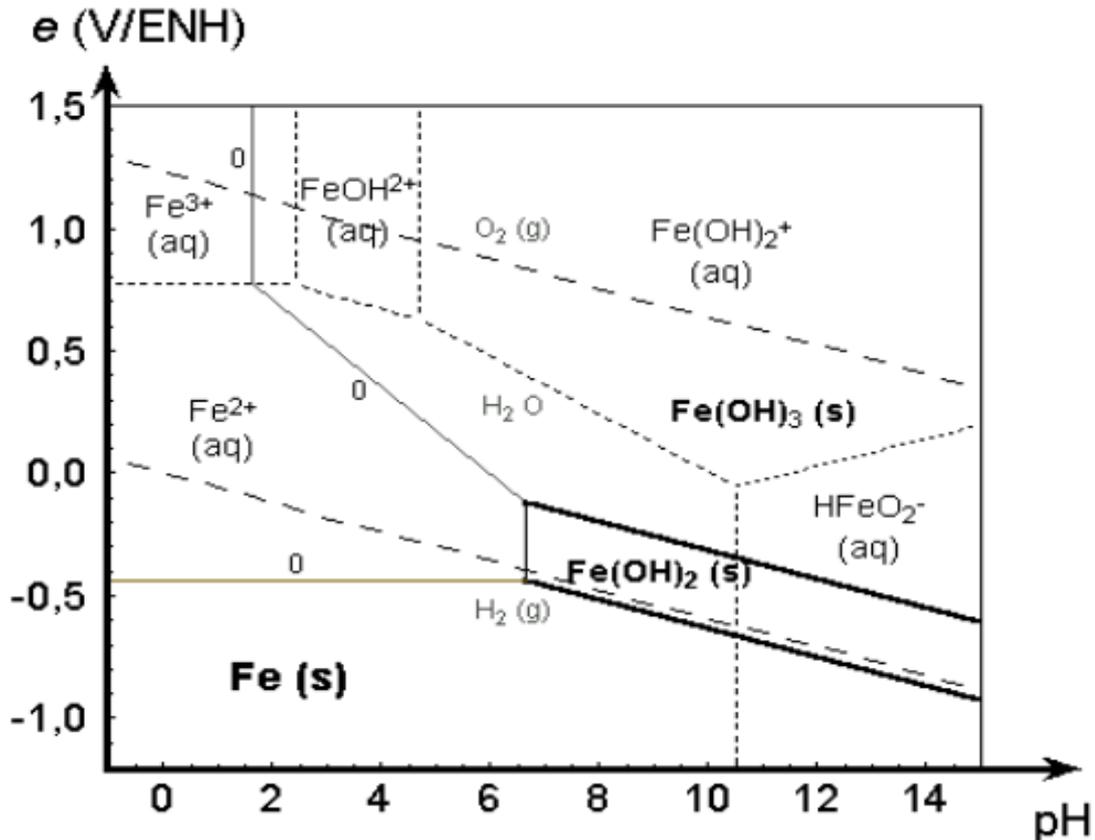


Figure 1.9. Diagramme potentiel – pH du fer dans l'eau.

Il permet de prévoir le comportement thermodynamique suivant le potentiel et le pH de la solution dans laquelle le fer est immergé: formation d'un composé solide en milieu neutre et basique ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pouvant mener à la passivation du métal, dissolution en milieux acide (Fe^{2+} et Fe^{3+}) ou très basique (HFeO_2^-) responsable de la corrosion.

b. Cinétique de la corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique prend naissance à partir du moment où l'état d'équilibre est rompu [14] ; on dit qu'on a ainsi un potentiel de dissolution ou de corrosion.

En particulier, les électrons provenant de l'ionisation sont captés soit par:

- Le cation H^+ ; on parle de corrosion électrochimique acide [15].
- L'oxygène dissout; on parle alors de corrosion électrochimique par l'oxygène [16].
- Par un autre métal plus noble; on parle de corrosion électrochimique galvanique [17].

Le mécanisme de ce type de corrosion comporte trois phases :

- ✓ La dissolution du métal à l'anode de la pile
- ✓ Le transfert des électrons libérés vers la cathode.
- ✓ La réaction à la cathode qui consiste au captage des électrons (la saturation en électrons au niveau de la cathode provoque une baisse du potentiel pouvant le faire passer dans la zone d'immunité).

Le mécanisme étant connu, nous pouvons décider de ralentir ou annuler le phénomène de corrosion en s'intéressant soit aux réactions anodiques ou cathodiques toutefois en privilégiant celles ayant la plus faible vitesse. En outre, la vitesse de corrosion est donnée par l'équation de Faraday (Eq I.4). Elle permet de déterminer la perte de métal.

$$\Delta m = A.I.c.t/n.F \quad (\text{Eq I.4})$$

Avec : Δm : perte de masse [g], I_c : l'intensité du courant de corrosion [A], t : temps [s], n : nombre de valence du métal ($n = 2$, pour le fer), F = constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), et A masse molaire ($g.mol^{-1}$), = 55.84 g/mol, pour le fer.

c. Quelques types de piles électrochimiques

➤ Dans l'électrolyte

Ce sont les piles créées par les hétérogénéités du sol (ou de l'électrolyte considérée) qui engendrent sur un ouvrage métallique pourtant parfaitement homogène, des différences de potentiels locales, donnant naissance à un courant qui conduit à l'oxydation de la zone anodique du métal.

- **Les piles géologiques** : caractéristiques des actions qui peuvent se développer sur une conduite, ouvrage de grande longueur, traversant des sols de compositions très différentes, lui conférant des potentiels locaux différents.
- **Les piles d'aération différentielle (piles d'Evans)** : Les zones les moins aérées sont des zones anodiques par rapport au reste de l'ouvrage et se corrodent donc plus facilement. Par exemple on peut citer une canalisation enterrée traversant un sol sableux et un sol argileux ; il se crée alors une pile électrochimique et la partie située dans le terrain ayant moins d'air (anode) se corrode.

➤ **Dans le métal : couplage galvanique**

Cette pile est due à l'assemblage de métaux différents. En effet la liaison électrique de deux métaux différents, entraînerait la corrosion de celui dont le potentiel est le plus négatif. Il est donc possible de prévoir le sens des réactions galvaniques en mesurant et en comparant les potentiels des métaux.

Le classement des métaux du plus noble (potentiel élevé) au moins noble (faible potentiel) avec en tête le platine, l'or et au bas le zinc et l'aluminium. Par exemple, on associe parfois des conduites en acier avec des branchements en cuivre pour une raison ou pour une autre ; cet assemblage est un couplage galvanique et provoquera par conséquent l'altération de l'acier.

1.5.1.3.3. Corrosion atmosphérique du fer : les cycles humidification- séchage

La corrosion atmosphérique du fer suit un processus de corrosion aqueuse et est donc de nature électrochimique. Elle progresse lors des cycles humidification-séchage (H/S), caractérisés par la condensation périodique d'un électrolyte suivie de son évaporation. Ces cycles conditionnent l'évolution de la composition de la couche en oxydes et oxy-hydroxydes, composition qui va être la composante fondamentale du processus lui-même. La **figure I.10** présente les cycles tels qu'il a été proposé par Evans en 1972 et étudié expérimentalement par Stratmann en 1983, 1990 et 1994.

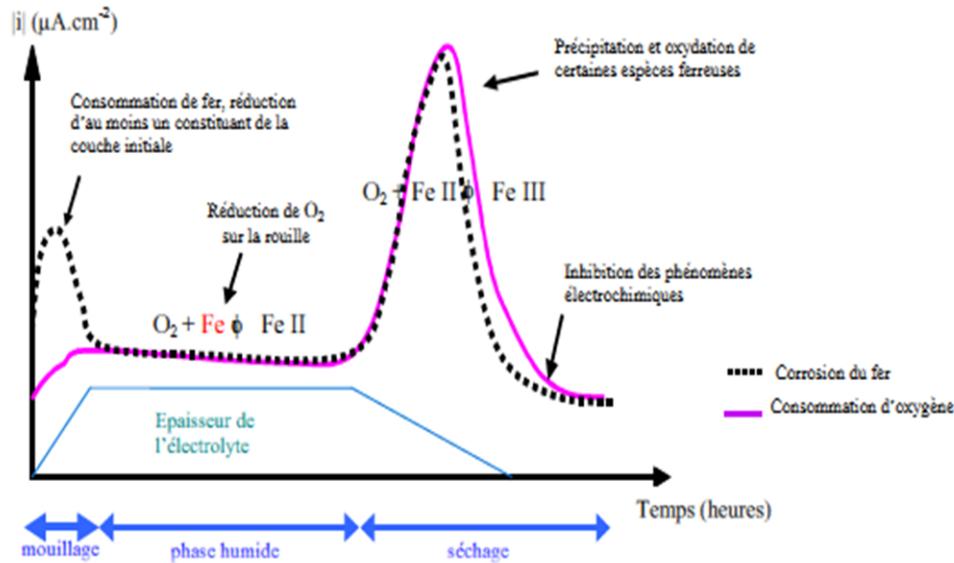


Figure I.10. Cycle humidification-séchage gouvernant la corrosion du fer, d'après Stratmann et al.

D'une manière générale les différents oxydes et hydroxydes (produits de corrosion) connus sont regroupés dans le **tableau I.3**.

Tableau I.3. Oxydes et hydroxydes de fer rencontrés dans les couches de rouille résultant de la corrosion.

	Formule	Groupe d'espace	Paramètres (a,b,c en Å)	Couleur
Feroxyhite	δ -FeOOH	Hexagonal	a = b = 2,93 / c = 4,49	Brune
Ferrihydrite	Fe ₂ O ₃ , H ₂ O	P-31c	a = 2,96 / c = 9,4	Brun-jaune à brun-noir
Akaganéite	β -FeOOH	C2/m	a = 10,587 / b = 3,031 / c = 10,515 / β = 90,03°	Brun pâle
Lépidocrocite	γ -FeOOH	Amam	a = 3,86 / b = 12,5 / c = 3,06	Cristaux : brun-rouge Poudre : jaune-orangée
Goethite	α -FeOOH	Pbnm	a = 4,6 / b = 9,96 / c = 3,02	Cristaux : bruns noirs Poudre : brun-jaune
Hématite	α -Fe ₂ O ₃	R-3c	a = b = 5,034 / c = 13,752	Cristaux : gris foncé Poudre : rouge foncé
Magnétite	Fe ₃ O ₄	Structure spinelle Fd3m	a = 8,396	Cristaux : gris foncé Poudre : noire
Maghémite	γ -Fe ₂ O ₃	Structure spinelle dérivée P2 ₁ 3	a = 8,347	Brune

I.5.1.4. Morphologie de la corrosion

De façon générale on distingue trois formes sous lesquelles la corrosion peut se développer.

I.5.1.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

C'est la forme de corrosion la plus répandue. La corrosion généralisée correspond à une diminution uniforme d'épaisseur. Le taux de corrosion permet de savoir si le matériau peut être utilisé ou non ; c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface exposée à l'électrolyte. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction, sans distinction de sites anodiques et cathodiques, exemple attaque des métaux par les acides.

I.5.1.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est définie, par opposition à la corrosion uniforme, dans les termes suivants : Corrosion intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif, elle peut, par exemple, apparaître sous forme de piqûres, fissures...etc (**Fig I.11**).

D'une façon plus générale, on peut dire qu'une corrosion localisée intervient chaque fois qu'il existe, dans le système de corrosion considéré, une hétérogénéité soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface. La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, on distingue traditionnellement les corrosions localisées, soit par la forme de l'attaque qui en résulte (corrosion par piqûres), soit par la localisation (corrosion inter granulaire). Dans d'autres cas cependant, la désignation est associée à un mécanisme (corrosion par effet de crevasse, corrosion sous contrainte, corrosion par érosion).

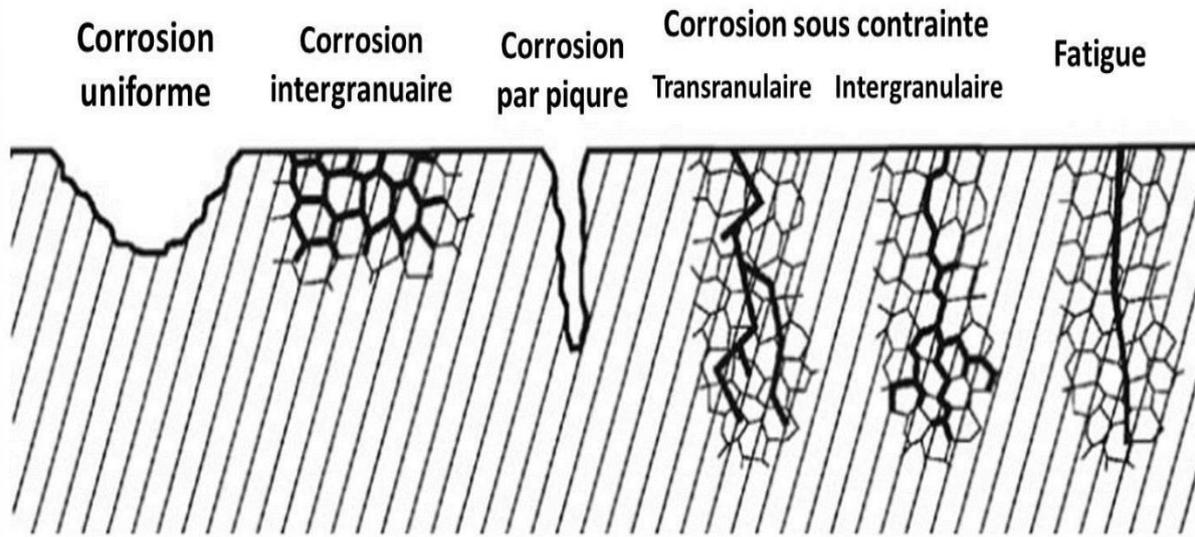


Figure I.11. Distingue plusieurs types de corrosion localisée.

a. Corrosion par piqures

Elle se localise en certains points de la surface du métal (**Fig I.12**). Ce type de corrosion trouve son origine en particulier dans l'existence d'une solution de continuité dans une couche recouvrant le métal, dans les recoins d'une pièce métallique, ou encore suite à une alio-corrosion.

Bien que la quantité du métal attaquée soit très faible, cette forme de corrosion est l'une des plus dangereuses car elle se produit en profondeur et peut conduire rapidement à la perforation des tôles épaisses. Cette forme de corrosion est d'autant plus grave que l'on observe :

- ✓ Une augmentation de la température.
- ✓ Une augmentation de la teneur en ions Cl^- , Br^- , ClO^- .
- ✓ Un mauvais état de surface (rayure...).
- ✓ Une présence d'oxydant dans le milieu.

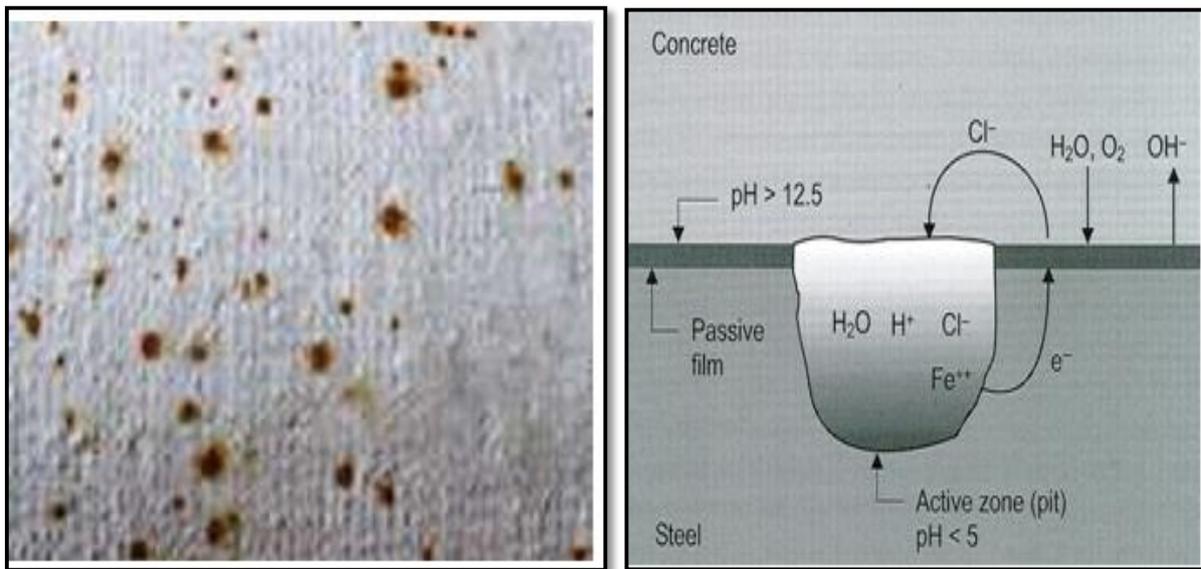


Figure I.12. Corrosion localisée par piqûre.

b. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne induite par les bactéries sulfurogènes en milieu anaérobie ce qui est le cas de certaines eaux stagnantes, ou de terrains argileux, vaseux imperméables et riches en sulfates [18]. 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 accélération un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Certaines bactéries consomment l'hydrogène produit au niveau des microcathodes, permettant ainsi à la corrosion de se poursuivre, et transformant les sulfates en sulfure de fer, elles créent ce que l'on appelle un bio film sur la [figure I.13](#) [19]. La présence de microorganismes est susceptible de modifier l'une des réactions cathodique ou anodique, et par là même d'accélérer la corrosion du matériau. L'action des bactéries est donc ici purement électrochimique, et ne correspond pas à une nouvelle forme de corrosion mais à la modification de la cinétique d'une corrosion existante ou à l'apparition d'une corrosion par la modification des conditions de fonctionnement du système.

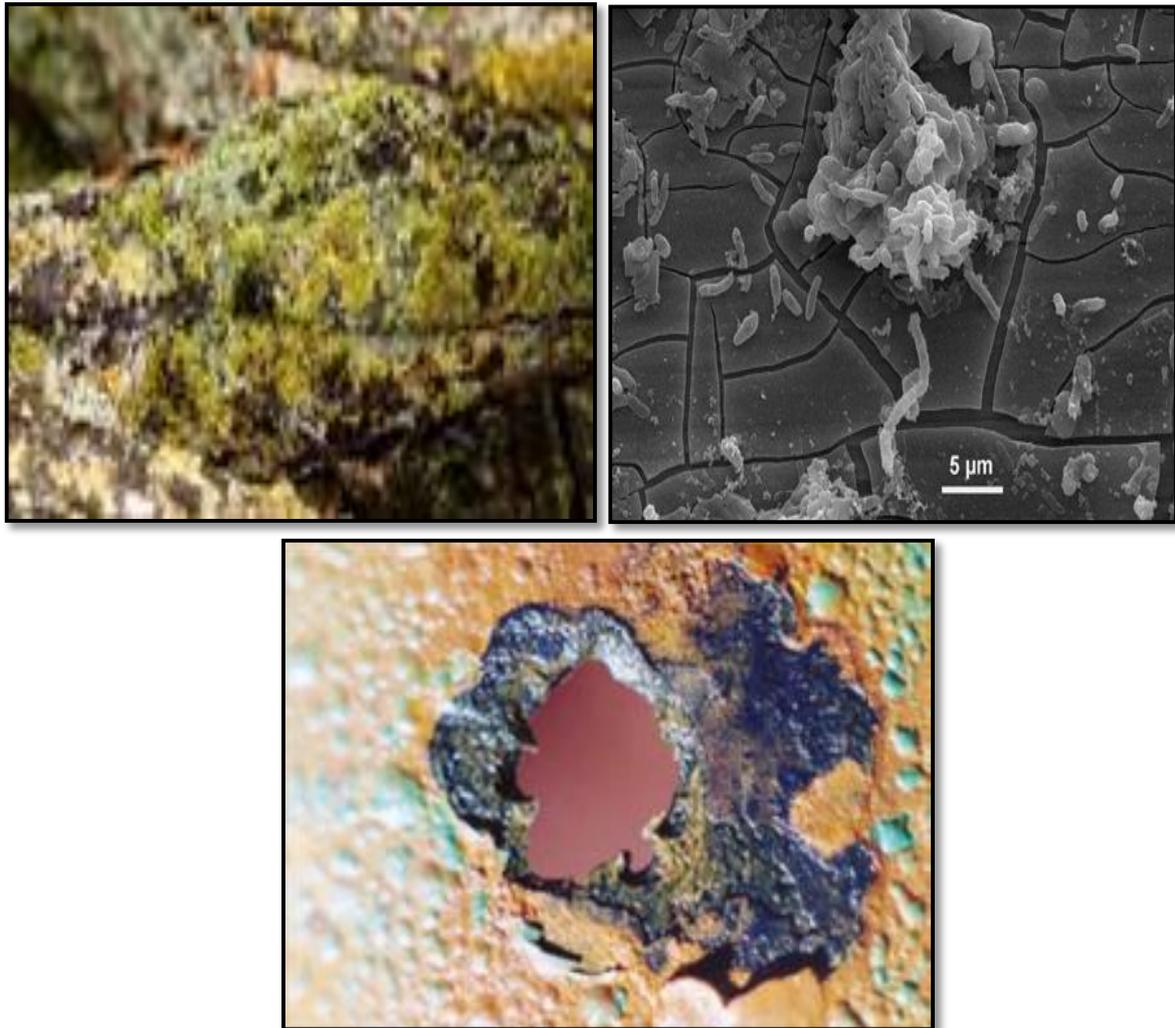


Figure I.13. Corrosion bactérienne sur acier de carbone.

Les développements de colonies bactériennes sont en effet fréquentes dans de nombreux milieux (sols ; eau ; etc) et peuvent avoir différentes incidences sur les métaux [20].

- ❖ Productions de substances corrosives (acides organiques ou minéraux, sulfures, substances complexantes).
- ❖ Dépolarisation cathodique associée à des développements anaérobies. Les bactéries anaérobies (bactéries se développant en absence d'oxygène), peuvent en effet accélérer la réaction de réduction des ions H^+ en hydrogène par émission de substances pouvant jouer le rôle de catalyseur (sulfures, enzymes,...).

- ❖ Modification locales d'environnement provoquant des différences de potentiels de corrosion en différentes zones du même métal. Il en résulte l'établissement d'une réaction de type caverneuse. Les modifications d'environnement peuvent intéresser l'aération, le pH, les concentrations salines, etc...
- ❖ Dégradation de substances protectrices (dégradation des revêtements protecteurs de canalisation enterrées).
- ❖ La corrosion bactérienne peut provoquer des dégradations rapides dans des milieux dont la corrosivité à l'état stérile est faible. Certaines zones de conditions enterrées par exemples subissent une corrosion pouvant aller jusqu'au percement alors que les régions non exposées aux bactéries sont pratiquement intactes.

En milieu aqueux non aéré et proche de la neutralité ou basique par contre, ou la vitesse de corrosion des aciers est limitée par celle de la réaction cathodique de réduction de ions H^+ et est donc normalement assez lente, des attaques sévères ont pu être constatées et attribuées aux bactéries, sulfatoréductrices (SRB).

I.5.2. Facteurs agissant sur la corrosion des ouvrages métalliques enterrés

I.5.2.1. Hétérogénéité du terrain

Une conduite, en fonction de sa longueur, va inévitablement traverser des terrains de natures différentes donc des électrolytes différents dans la [figure I.14](#). L'équilibre de potentiel dépend de la nature de la solution, et ce dernier ne pouvant être pas atteint, et la différence de potentiel du métal par rapport à cet électrolyte va varier. Par exemple le cas d'une conduite traversant un terrain particulièrement très salé, puis un terrain de faible salinité. Le métal prend un potentiel plus élevé dans le sol de faible salinité et plus négatif dans le sol de haute salinité, et ce dernier se corrode par suite d'une circulation de courant, et la conduite va se corroder dans la zone de haute salinité.

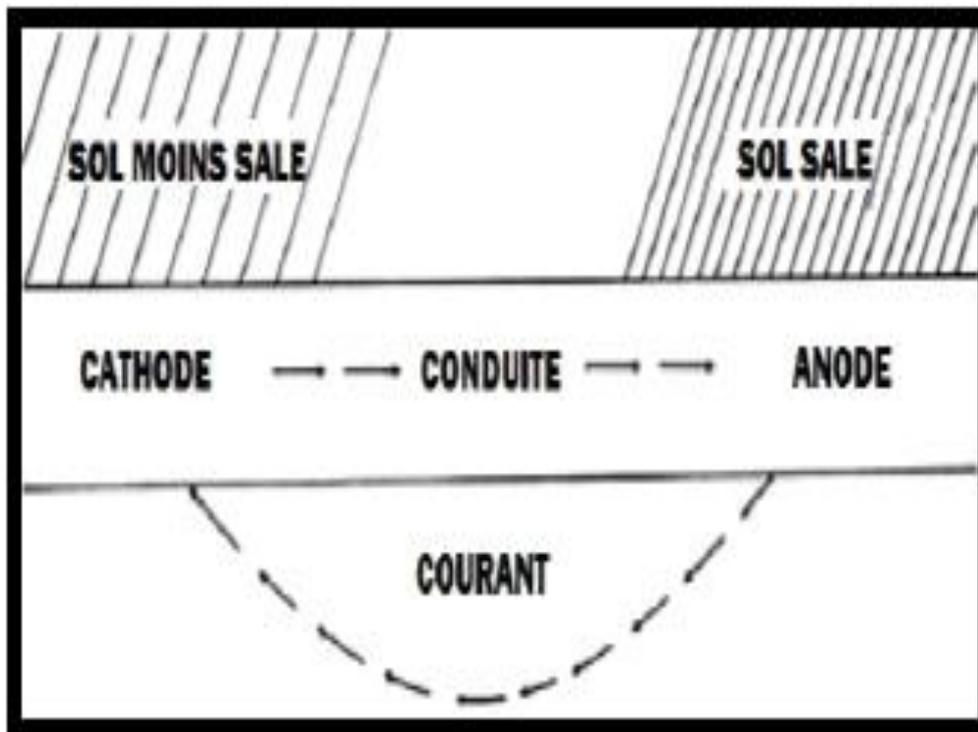


Figure I.14. La corrosion externe d'une conduite enterrée sous l'effet de l'hétérogénéité du terrain.

I.5.2.2. Corrosion par courants vagabonds

Un courant vagabond est défini comme étant le courant qui s'échappe de sa source pour venir circuler dans le sol. Ce dernier cherche le chemin le moins résistant et il pénètre dans la conduite enfouie, offrant ainsi une faible résistivité. Les réseaux électriques, les systèmes de transports utilisant un courant continu (tramway, chemin de fer) et les postes de soudures, constituent la source la plus fréquente des courants vagabonds. Ces courants vagabonds vont créer la dissolution du fer constitutif de la structure métallique enfouie. Si une conduite subit le phénomène d'interférence par des courants vagabonds (Fig I.15), elle devient sujette à la corrosion de manière très prononcée. L'entrée du courant dans la structure correspond à la zone cathodique et la sortie de courant correspond à la zone anodique, où la corrosion est accélérée [21].

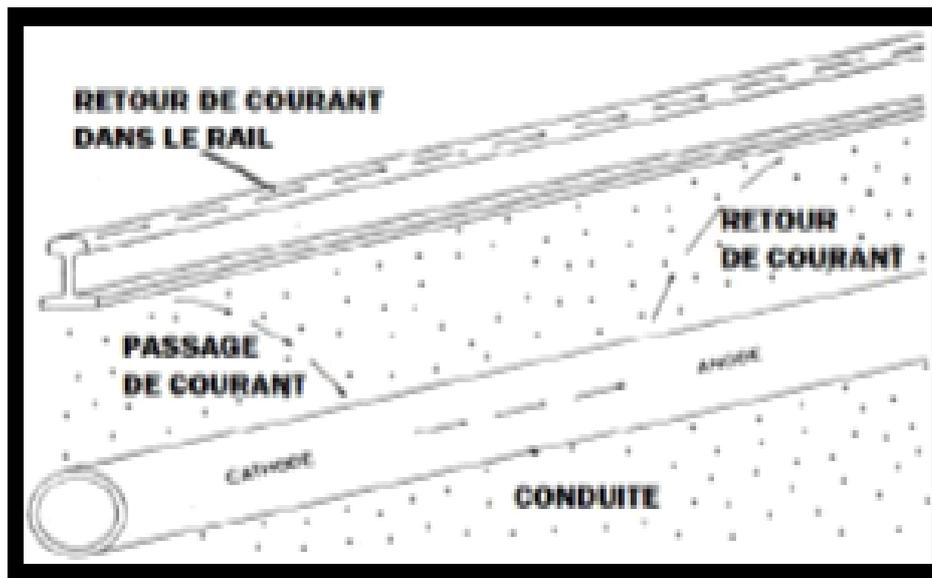


Figure I.15. La corrosion d'une conduite enterrée par courants vagabonds.

II.5.3. Paramètres environnementaux influençant sur la corrosivité du sol

Les paragraphes précédents, nous ont permis de découvrir le phénomène de corrosion sous plusieurs aspects, mais pour lutter contre ce phénomène il est important de connaître les facteurs qui le favorisent.

Le sol est un milieu hétérogène, triphasique (solide/liquide/gaz) (**Fig I.16**). La fraction minérale de la phase solide est généralement le résultat de la désagrégation mécanique ou chimique des roches de l'écorce terrestre [22]. Elle est avant tout un mélange d'éléments solides insolubles, le squelette du sol : ce sont des combinaisons oxygénées du silicium, de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium, ainsi que du carbonate de calcium dans les terrains calcaires. A côté de ce squelette, les constituants solubles, OH^- , H^+ , mais aussi Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- , SO_4^{2-} passent dans l'eau du sol et ce sont eux qui peuvent influencer sur les processus de corrosion [23]. La phase solide peut aussi contenir une fraction organique provenant de l'activité biologique se développant dans la couche de sol considérée ou dans les couches de sols placées au-dessus. Cette fraction n'est a priori pas considérée dans le cadre de cette étude, car dans le cas des sols non sujets à corrosion bactérienne, son importance vis-à-vis de la corrosivité des sols est en principe limitée.

La deuxième phase est donc constituée par l'eau pouvant circuler ou non entre les particules et la troisième concerne les gaz, soit à l'état gazeux soit dissous dans les solutions de sol.

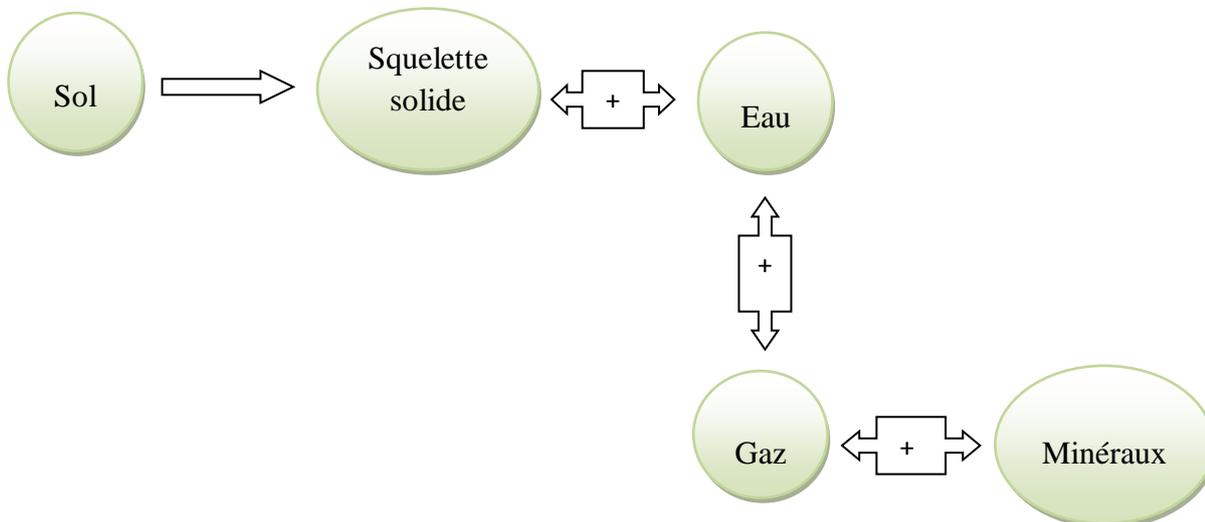


Figure I.16. Les trois phases d'un sol.

I.5.3.1. Les paramètres directs

Sous le terme paramètres directs, ont été rassemblés les paramètres environnementaux qui concernent une des trois phases décrites plus haut. La granulométrie permet d'analyser la partie solide. La teneur en eau, la chimie du sol ainsi que le pH se rapportent à la partie liquide du sol.

Enfin nous étudierons l'aération du sol pour la partie de gaz mais il est clair que, d'un point de vue corrosion, le niveau d'aération d'un sol influe directement sur la teneur en oxygène dissous de la phase aqueuse qui s'y développe. Cependant nous caractériserons cette propriété au moyen d'un autre paramètre (**Fig I.17**).

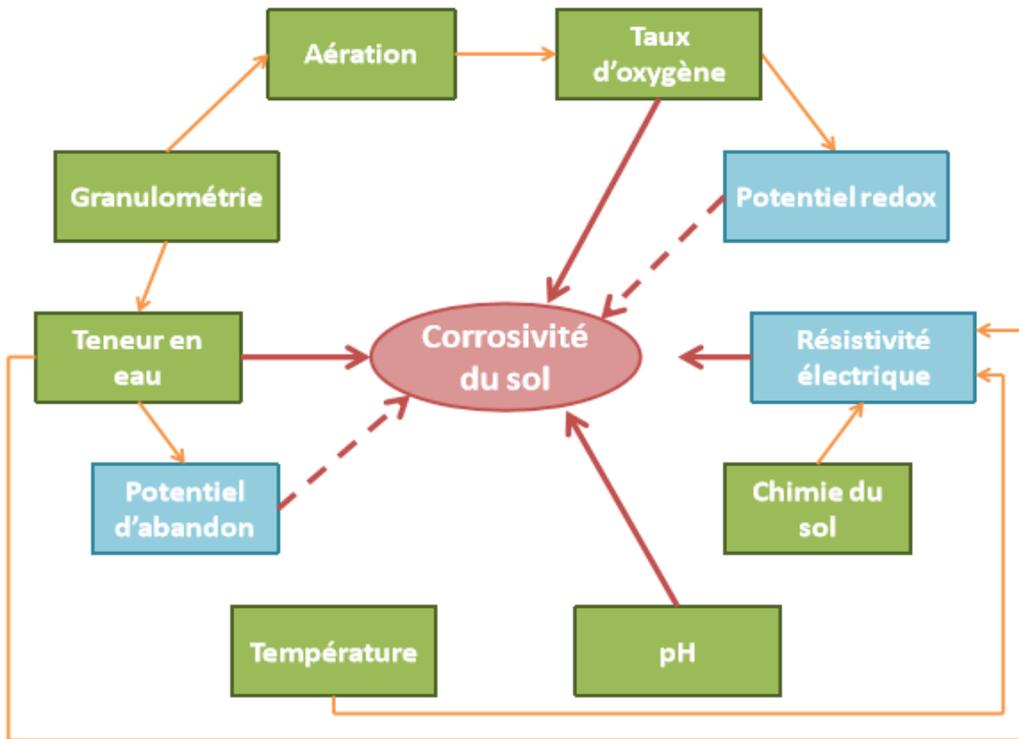


Figure I.17. Récapitulatif des paramètres directs environnementaux ayant une influence sur la corrosivité du sol [24].

I.5.3.1.1. La granulométrie-la texture

La granulométrie répartit les particules dans différentes classes de sol en fonction de leur taille (Tab I.4).

Tableau I.4. Taille des particules avec les classes du sol.

Diamètre des particules (µm)	Classe de sol
< 0,002	Argile
De 0,002 à 0,05	limon
De 0,05 à 2	Sable

Les fractions de sols doivent être déterminées conformément aux normes internationales (ISO 13317-1-2-3 : 2001) et cette analyse granulométrique s'effectue en laboratoire. Selon la norme ISO 11259 : 1998, le terme texture permet une désignation des sols en fonction de la répartition dans des classes de dimension des éléments minéraux.

Le terme texture est à rapprocher des termes cohésion et plasticité. La norme DIN 50929 : 1985 cote le facteur granulométrie en considérant uniquement la proportion de particules fines (diamètre inférieur à 60 μm) : si cette proportion dépasse 50 %, le facteur est coté avec une note de risque élevée. Si le facteur est proche de 0, on peut considérer que le sol est de type sable, et la note attribuée est de 4. La norme DIN cote donc implicitement les sols sableux comme des sols non agressifs. Cette norme prend en compte dans sa cotation le risque de corrosion influencée par des métabolismes bactériens. Ainsi tous les paramètres conduisant à une faible aération sont cotés négativement et accroissent la note de corrosivité du sol.

La norme AFNOR A05-250 : 1990 présente un mode de cotation similaire à celui de la norme DIN, mais avec une qualification plus précise et plus graduelle des différentes sources d'hétérogénéités du sol pouvant conduire à des macro-couplages sur les ouvrages de grandes dimensions. Elle prend en compte les textures lourdes, de type argilo-sableux et les sols perméables et grenus, comme le sable par exemple. Elle attribue, classiquement, une plus forte corrosivité aux premiers, c'est-à-dire aux sols argileux. En lien avec la teneur en eau, la texture d'un sol peut influencer sur plusieurs paramètres : la teneur en eau, l'aération, la résistivité et la perméabilité. Le lien entre corrosivité et texture n'est pas établi dans la littérature, en revanche celui entre type de sol et résistivité est proposé par la norme NF C 15-100 : 2002. La norme DIN 50929 (tout comme l'AFNOR A05-250) associe une faible résistivité à un facteur élevé de corrosivité.

La mise en correspondance de ces deux normes aboutit à une classification par gammes de corrosivité des différents types de sols, présentée dans le [tableau I.5](#).

Tableau I.5. Echelle de corrosivité en fonction du type de sol.

Type de sol	Résistivité selon la norme NF C15-100 : 2002 ($\Omega.m$)	Agressivité de sol associée par la norme DIN 50929 : 1985.
Argile plastique	50	Agressif
Marnes et argiles compactes	100 à 200	Peu à très peu agressif
Limon	20 à 100	Peu à très agressif
Sable argileux	50 à 500	Peu à très peu agressif
Sable silicieux	200 à 300	Peu à théoriquement pas agressif

Les sables sont donc considérés comme des milieux agressifs en la présence de cycles humide/sec et les argiles peuvent présenter des comportements très différents. Les argiles, qui ont les plus faibles tailles de particules et le minimum de volume entre les particules, tendent à réduire les mouvements de l'air et de l'eau et peuvent développer des conditions de très faible aération lorsqu'elles sont humides. Le sable est constitué de particules de taille plus grande et favorise de fortes aérations et des différences de teneur en eau en fonction de la profondeur [25]. Selon P. Dillman aussi, un sol sableux a tendance à être plus aéré qu'un sol limoneux puisque les pores entre les particules sont plus gros. Pour un sol limoneux, si la part de particules fines est importante, celles-ci vont colmater les interstices et rendre le sol moins aéré et moins perméable [26]. La texture influence aussi les propriétés de drainage du sol : un sol sableux sera plus drainant qu'une argile et donc plus sujet à l'influence des cycles humides/secs.

I.5.3.1.2. La composition chimique du sol

La composition chimique du sol, et en conséquence la composition chimique de la phase aqueuse présente dans le sol qui exerce une influence décisive sur la corrosivité d'un sol vis-à-vis de l'acier. Au-delà de la teneur en oxygène dissous et du pH de la phase aqueuse, il est bien connu que certaines espèces minérales dissoutes dans les eaux d'un sol peuvent influencer notablement sur sa corrosivité.

a. Les chlorures

Les chlorures peuvent naturellement être présents dans le sol, en conséquence d'une eau souterraine saumâtre. En corrosion électrochimique en milieu aqueux aéré, les chlorures peuvent entraver la formation de films protecteurs (pseudo-passivant) à base de produits de corrosion (oxydes) ou favoriser la pénétration locale de ces films et induire ou renforcer des phénomènes de corrosion localisée. Par son expérience du terrain, **A.W. Peaboby** propose un classement de la corrosivité en fonction de la concentration en chlorure (**Tab I.6**) [27].

Tableau I.6. Effet de la concentration en chlorure sur la corrosivité du sol.

Concentration en chlorure (ppm)	Corrosivité de sol
> 10 000	Sévère
De 1 500 à 10 000	Importante
De 150 à 1 500	Moyenne
< 150	Négligeable

Ainsi, plus la concentration en chlorure augmente, plus la cotation de corrosivité du sol est accrue. La norme DIN 50929 : 1985 ne prend pas en compte isolément la concentration des chlorures, elle définit un paramètre égal à la somme de la concentration en chlorure par le double de la concentration en sulfate. **B. Spickelmire** reprend les cotations de **Dillion** et celle de la norme AWWA C105 et ajoute des paramètres selon sa propre expérience du terrain. Ainsi il considère que le sol est agressif pour des concentrations supérieures à 200 ppm de chlorure et très fortement corrosives pour des concentrations atteignant les 500 ppm [28]. Ainsi un taux de chlorure élevé peut avoir une forte influence sur la vitesse de corrosion des canalisations mais une forte concentration en chlorure n'est pas habituellement mesurée dans un sol typique. Leur influence est de ce fait prise en compte le plus souvent indirectement dans la mesure de la résistivité.

b. Les sulfates

En corrosion électrochimique en milieu aqueux aéré, les sulfates peuvent, bien qu'à un degré nettement moindre que les chlorures, jouer un rôle analogue à ceux-ci en entravant la formation de films protecteurs à base de produits de corrosion (oxydes) ou en dégradant la protection de films existants. Selon la norme DIN 50929 : 1985, à partir d'une concentration de sulfates de 192 ppm (équivalent à 2 mmol.kg⁻¹ obtenu sur extrait acide) le sol est considéré comme agressif. **B. Spickelmire** propose la corrélation suivante (**Tab I.7**) :

Tableau I.7. Effet de la concentration en sulfate sur la corrosivité du sol.

Concentration en sulfate (ppm)	Corrosivité de sol
> 200	Très sévère
De 150 à 200	Sévère
De 100 à 150	Minime
De 50 à 100	Faible
< 50	Négligeable

Il est bien connu que les sulfates constituent la source d'énergie alimentant le métabolisme des bactéries sulfato-réductrices, lequel peut conduire à des corrosions localisées sévères, typiques dans les sols argileux [29]. La norme DIN 50929 : 1985 a tendance à sur coter l'impact des teneurs en sulfates élevées. Parallèlement, l'échelle de corrosivité de cette norme n'est pas très graduée pour différencier la cotation d'autres facteurs typiques des sols non ou très faiblement argileux. Cette norme n'est donc pas la plus appropriée pour coter les types de sol sélectionnés sans bactérie sulfurogène. Il est généralement admis que les chlorures et les sulfates ont une influence néfaste sur la corrosivité du sol car ils diminuent la résistivité du sol et affectent directement les réactions électrochimiques à la surface du métal [30]. Leur influence est le plus souvent prise en compte indirectement dans la mesure de la résistivité du sol.

c. Les carbonates

Les bicarbonates et les carbonates proviennent de la dissolution du dioxyde de carbone dans les solutions de sol ou bien de la dissolution de roches carbonatées présentes dans la roche mère constitutive du socle d'origine du sol considéré. En présence d'ions calcium et/ou magnésium en teneurs suffisantes dans la phase aqueuse du sol, l'accroissement du pH local de cette phase au voisinage de l'interface dans les zones cathodiques va favoriser la précipitation de carbonates de calcium et de magnésium à la surface de la canalisation. Ces dépôts peuvent être fortement adhérents et créer ainsi une barrière imperméable. En corrosion libre, la présence de bicarbonates ou carbonates dans les sols, et l'augmentation du pH concomitante à la présence de calcium et magnésium, accroissent la propension du sol à favoriser la formation de films de produits de corrosion, ou de dépôts, plus ou moins protecteurs.

I.5.3.1.3. L'Humidité

La teneur en eau correspond au pourcentage en masse d'eau présente entre les particules du sol par rapport à la masse totale de sol. Elle peut être exprimée en pourcentage absolu selon la **formule I.5** donnée par la norme A05-250 : 1990 :

$$\%_{\text{absolu}} = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{humide}}} \times 100 \quad (\text{Eq I.5})$$

Avec **% absolu** est la teneur (massique) en eau du sol, **m humide** est la masse de l'échantillon de sol dont on veut connaître la teneur en eau et **m sèche** est la masse de l'échantillon de sol après séchage complet.

La teneur en eau peut encore s'exprimer en volume d'eau sur le volume de sol sec. La teneur en eau est aussi exprimée relativement à la saturation, la saturation étant l'état du sol où 100% des sites laissés vacants par la matière sont occupés par de l'eau. Cette valeur sert ensuite de référence pour exprimer les différentes teneurs en eau de chaque état d'humidité du sol. Elle est calculée par la **formule I.6** :

$$\% \text{ saturation} = \frac{m_{\text{absolu}} \times 100}{\% \text{ absolu} - \text{saturation}} \quad (\text{Eq I.6})$$

Avec $\% \text{ saturation}$ est la teneur en eau du sol exprimée par rapport à la saturation, $\% \text{ absolu}$ est la teneur en eau du sol et $\% \text{ absolu} - \text{saturation}$ est la teneur en eau du sol à saturation.

La teneur en eau est en principe exprimée par rapport à la saturation, et peut être appelée taux d'humidité dans certaines publications. Les sources principales de l'eau du sol sont d'une part l'eau de précipitation et d'autre part l'eau des nappes phréatiques souterraines [31]. Il n'y a pas de corrosion électrochimique dans un environnement totalement sec : soit sans eau liquide constituant l'électrolyte, soit sans une humidité relative suffisante de la phase gazeuse permettant une condensation locale à la surface du métal.

Dans le sol, l'eau est nécessaire pour l'ionisation de l'état oxydé à la surface du métal, et pour l'ionisation de la solution du sol, sans lesquelles la continuité électrique du courant supportant l'activité corrosive ne peut pas être maintenue. Après l'étude de 87 sites où sont enterrées des canalisations présentant de forte corrosion, *G.H. Booth et al.* Considèrent qu'un sol ayant une teneur en eau supérieure à 20 % devient potentiellement agressif vis-à-vis d'un acier ordinaire non protégé par un revêtement et /ou par une protection cathodique [32]. Cette valeur seuil est reprise par les deux cotations de corrosivité des normes A05-250 : 1990 et DIN 50929 : 1985, toutefois les poids affectés à ce paramètre y sont faibles.

Par des études en laboratoire sur des coupons d'acier doux enterrés dans un sol argilo-limoneux, *A.I.M. Ismail et al* propose une classification légèrement plus nuancée avec trois paliers de corrosivité mais la tendance générale est la même : plus le sol est humide, plus il est corrosif [33].

I.5.3.1.4. Le pH

Le potentiel hydrogène, plus connu sous le nom de pH est un paramètre servant à définir si un milieu est acide ou basique. Ce terme a été utilisé pour les premières fois en 1909 par le chimiste Danois, S.P.L. Sorensen, alors qu'il travaillait sur les ions hydrogènes.

Ainsi de nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans le phénomène de corrosion dépendent du pH de la solution (électrolyte), car il met en évidence les propriétés chimiques de celle-ci. Pour évaluer le pH d'un milieu, il existe plusieurs méthodes, mais à l'échelle industrielle on utilise un pH-mètre. Cet instrument est généralement constitué d'un boîtier électronique (comportant entre autre équipements électriques un millivoltmètre) permettant la lecture de la valeur du pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre permettant la mesure et d'une électrode de référence. La relation générale entre le pH du sol et la corrosivité est donnée dans le [tableau I.8](#).

Tableau I.8. Echelle de corrosivité du sol en fonction du pH [34].

pH	type	Corrosivité attendue
< 5,5	Acide	Sévère
5,5 - 6,5	Légèrement acide	Modérée
6,5 - 7,5	Neutre	Neutre Faible
> 7,5	Alcalin	Faible

D'après [H.H. Uhlig et al](#), le taux de corrosion dans un électrolyte aqueux oxygéné est indépendant du pH lorsque ce dernier est compris entre 4 et 10 : il dépend alors seulement de la rapidité du transport de l'oxygène jusqu'aux zones cathodiques du métal. Cette assertion doit être nuancée dans le cas de la corrosion en milieu sol. En effet, la quasi absence de convection peut, dans le cas de sols ayant une assez forte teneur en eau, ralentir considérablement le transport d'oxygène.

La réaction cathodique de réduction des protons (et/ou de l'eau) peut alors devenir significative devant celle de l'oxygène dissous quel que soit le pH [35].

I.5.3.1.5. L'aération

L'air présent dans les sols est soit à l'état gazeux, soit à l'état dissous dans la solution interstitielle. Si le milieu est aéré, le stock d'oxygène est maintenu constant. La circulation de l'oxygène est facilitée par la présence de pores grossiers car ceux-ci retiennent l'eau moins longtemps que les pores fins dans lesquels la diffusion de l'oxygène dissous est lente. En règle générale, la teneur en oxygène de la phase gazeuse d'un sol est légèrement inférieure à celle de l'atmosphère. Cette teneur baisse lors des périodes de pluies. A 20 °C, la teneur en oxygène dissous d'une eau au contact de l'atmosphère est au maximum de 6 ml par litre de solution, mais elle est plus faible dans le cas d'eaux stagnantes. À l'inverse, les eaux froides, renouvelées régulièrement, peuvent avoir des concentrations en oxygène beaucoup plus importantes [36].

La présence du dioxyde de carbone est également importante car le pH du sol est contrôlé par la pression partielle du gaz carbonique, ainsi qu'éventuellement par la présence d'autres espèces aux propriétés acido-basiques. En général, moins la concentration en oxygène dissous est basse, moins il y a d'activité biologique et donc moins le pH de la solution de sol est bas. La teneur en CO₂ de la phase gazeuse du sol, en moyenne de 1% (volume), peut atteindre 5 à 10 % en milieu biologiquement très actif. Les eaux des sols sont souvent, particulièrement en cas d'aération médiocre ou faible, caractérisées par une concentration en oxygène dissous beaucoup plus faible et une concentration en CO₂ beaucoup plus élevée que les eaux directement exposées à l'atmosphère.

Le CO₂ dissous est influent sur la nature des produits de corrosion, mais même aux teneurs les plus élevées observées en sol, son agressivité reste faible vis-à-vis de l'acier. Son influence est en tout état de cause non analysée dans les essais propres à cette étude. En corrosion de l'acier en milieu aqueux aéré, le rôle de la disponibilité en oxygène dissous, plus précisément du transfert de masse de l'oxygène dissous vers la surface du métal a fait l'objet d'un nombre considérable d'études et est bien répertorié [37].

I.5.3.1.6. La résistivité

La résistivité électrique apparente du sol est principalement due à la résistivité de la solution interstitielle. Cette résistivité est inversement proportionnelle au nombre des porteurs de charge (les ions) et à leur mobilité, cette mobilité dépendant notamment du diamètre des ions. Ainsi plus la solution est riche en ions, plus la conductivité de la solution est forte et donc plus la résistivité du sol est faible [38]. **D. Petrocokino** propose l'échelle de corrosivité suivante dans le **tableau I.9** [39].

Tableau I.9. Echelle de corrosivité du sol en fonction de la résistivité du milieu.

Résistivité du sol ($\Omega.m$)	Classe de corrosivité
< 5	Très corrosif
5 à 15	Corrosif
15 à 24	Moyennement corrosif
> 24	Peu ou pas corrosif

Références bibliographiques

- [1] **E. Bardal**. Engineering materials and processes. Corrosion and Protection, Springer-Verlag, London Berlin Heidelberg, (2004) 5-10.
- [2] **B. Normad** et B. Balland. Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique. PPUR presses polytechniques, (2004).
- [3] **H. H. Uhlig**. Corrosion and Corrosion Control. Journal of the Electrochemical Society, 119 (12) (1972) 327C.
- [4] **M. Djama**. Etude simulation et dimensionnement d'un système de protection cathodique par courant impose d'une structure enterrée de pipeline. Diss. Université Saad Dahlab-Blida 1, (2008).
- [5] **D. Bridoux**. Développement de nouveaux aciers à hautes caractéristiques pour transport de gaz et de pétrole acides, Revue de Métallurgie, 85 (5) (1988) 424-436.
- [6] **J. Vincent-Genod**. Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation, (1979).
- [7] **M. Grumbach**. Aciers d'usage général, propriétés-techniques et produits, (2015).
- [8] **R. Marchal**. Role des bactéries sulfurogenes dans la corrosion du fer. Oil & Gas Science and Technology, 54 (5) (1999) 649-659.
- [9] **P. Alroe**, G. Pimenta, C. F. Moulin, S. L. Diaz et O. R. Mattos. Evolution of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing: a Kinetic Study. Electrochimica acta, 41 (7-8) (1996) 1165-1172.
- [10] **N.E. Boukhallat**. Prévention et remèdes, corrosion interne des pipes a écoulement multiphasique. MD Media. 4 (1998).
- [11] **R. Javaherdashti**, C. Nwaoha, et H. Tan. (eds). Corrosion and materials in the oil and gas industries. CRC Press, (2016).
- [12] **M. Roche**. La protection cathodique : une technique mature mais à employer avec compétence. Matériaux & Techniques, 99 (1) (2011) 35-39.
- [13] **M. Stratmann** et J. Muller. The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates. Corrosion Science, 36 (2) (1994) 327-359.
- [14] **I. Ibrahim**. La corrosion induite par courant alternatif sur les canalisations enterrées sous protection cathodique. Diss (2008).

- [15] **C. Brière.** La protection cathodique par anodes sacrificielles: adaptation du système pour la Sphinge «au parapluie», épreuve en béton armé. *Technè. La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels*, 46 (2018) 104-108.
- [16] **M. Debad.** Notes de calculs en protection cathodique. GAZ de France (1997).
- [17] **T. Karim.** Reglage des protections des réseaux HTA. Diss. Université Mouloud Mammeri, (2017).
- [18] **M. Magol, C.Tardy-Jacquenod et J.L. Crolet.** An updated portrait of the sulfidogenic Bacteria potentially involved in the microbial corrosion of steel. *BOOK-INSTITUTE OF MATERIALS 686* (1997): 3-10.
- [19] **S. Bakhala.** Synthèse et pyrrolisation de nouveaux hétérocycles dérivés de l'imidazo pyridine, application dans l'inhibition de la corrosion acide et bactérien, IAP. Boumerdes. (2001).
- [20] **B. Sulter.** la corrosion différentes formes prévention. Corrosion et anticorrosion, Journées Cetim du (25-26 novembre) (1997).
- [21] **B. Dan.** Pipe lines – external corrosion, Gheorghe Asachi University (Roumanie) (2008).
- [22] **F. Schlosser.** Eléments de mécanique des sols (1983).
- [23] **V. Claude.** L'association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux : école et/ou lobby. 1905-1930. Rapport pour le Plan urbain, (1987).
- [24] **M. Barbalat.** Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées. Diss. (2012).
- [25] **E. Escalante.** ed. Underground Corrosion. Vol. 741. ASTM International (1981).
- [26] **P. Dillman et N.E.F.F. Delphine.** Corrosion des objets archéologiques ferreux (2012).
- [27] **A.W. Peabody.** Peabody's Control of Pipeline corrosion. No. Ed. 2. NACE international (2001).
- [28] **B. Spickelmire.** Corrosion Considerations for Ductile Iron Pipe. *Materials Performance*, 41 (7) (2002) 16-23.
- [29] **J. Chanterau.** Corrosion Bactérienne (1978).

- [30] **C.L. Durr**, J.A. Beavers. Techniques for Assessment of Soil Corrosivity. CORROSION 98. NACE International (1998).
- [31] **P. Duchaufour**. Précis de pédologie, Masson.Ed. (1970).
- [32] **G.H. Booth**, A.W. Cooper et P.M. Cooper. Criteria of Soil Aggressiveness towards Buried Metals, II*. Assessment of Various Soils. British Corrosion Journal 2 (3) (1967) 109-115.
- [33] **A.I.M. Ismail** et A.M. El-Shamy. Engineering behavior of soil materials on the corrosion of mild steel, Applied Clay Science. 42 (3-4) (2009) 356-362.
- [34] **M. Romanof**. Underground Corrosion, Vol. 579. US Government Printing Office, (1957).
- [35] **HH. Uhlig** et RW. Revie. Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Willey & Sons, 3rd Edition, New York (1985).
- [36] **P. Duchaufour**. Précis de pédologie. Ed. (1970).
- [37] **K. Bohnenkamp**. Über die Sauerstoffkorrosion des Eisens-Versuche mit Rostschichten (Sur la Corrosion du fer par l'oxygène Etude par l'analyse des produits de corrosion), Archiv für das Eisenhüttenwesen 47 (12) (1976) 751-756.
- [38] **J.D. MacNeill**. Electrical conductivity of soils and rocks. Geonics Limited, (1980).
- [39] **D. Petrocokino**. Protection anodique, Protection cathodique. Ed. Techniques Ingénieur, (1979).

CHAPITRE II

Protection Cathodique des Pipelines

Dans ce chapitre nous rappelons quelques notions bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous mettons en évidence celles couramment rencontrées en protection cathodique depuis le transport jusqu'à la distribution des hydrocarbures (pétrole ou gaz) par pipelines enterrés, objet de notre ce chapitre. Ensuite, nous identifierons les méthodes de la protection cathodique dans le sol et donnerons les différents types d'anodes sacrificielles. Ainsi, nous présentons la technique de l'installation de la protection cathodique et comment nous avons procédé pour le contrôle du système de protection cathodique.

II.1. La protection contre la corrosion

Nous avons vu que la protection contre la corrosion d'un ouvrage enterré pouvait être réalisée par application de la protection cathodique. Cette dernière peut être active ou passive. Quatre moyens de lutte contre la corrosion sont possibles:

- ✓ Rendre la surface chimiquement inerte par revêtements organiques par utilisation d'isollements ou de revêtements adéquats [1]. Elle nécessite aussi d'isoler cet ouvrage des autres environnements.
- ✓ Modifier l'environnement au moyen d'inhibiteurs.
- ✓ Rendre la surface électrochimiquement plus noble par la protection anodique.
- ✓ Rendre la surface thermodynamiquement stable par la technique de protection cathodique [2].

II.2. Généralités sur la protection cathodique

La corrosion des métaux au contact des milieux électrolytiques aqueux (eaux, sols et béton) est de nature électrochimique. Dans ces milieux, l'application de la technique de protection cathodique a pour but de diminuer le potentiel de corrosion à un niveau pour lequel la vitesse de corrosion du métal est réduite de façon significative [3].

II.3. Définition de la protection cathodique.

La protection cathodique est la technique qui permet de conserver dans son intégrité la surface extérieure des structures en acier enterrées ou immergées, telles que les forages, Les bateaux les installations chimiques et les conduits enterrées. Cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. Les canalisations en acier constituent le champ d'application principal de cette protection.

Deux critères fondamentaux contrôlent la protection cathodique :

- Le potentiel de protection.
- La densité de courant de protection [4].

II.3.1. Potentiel de protection

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} , la vitesse de corrosion ne peut, pour des raisons thermodynamiques, dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable. On peut donc protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que $E < E_{\text{prot}}$. On définit le potentiel de protection E_{prot} par l'équation suivante :

$$E_{\text{prot}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln 10^{-6} \quad (\text{V}) \quad (\text{Eq II. 1})$$

Pour la température ambiante (25°C) cette expression devient (Eq II.2).

$$E_{\text{prot}} = \frac{E^0 - 0.354}{n} \quad (\text{V}) \quad (\text{Eq II. 2})$$

II.3.2. Courant de protection

La valeur de la densité de courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection dépend de la surface d'acier enterré à protéger S . Elle est représentée dans l'équation II.3.

$$I_{\text{prot}} = i_{\text{prot}} \cdot S \quad (\text{Eq II. 3})$$

La densité de courant partiel anodique étant négligeable. Au potentiel de protection E_{prot} correspond donc la densité de courant partiel cathodique (Eq II.4).

$$i_{\text{prot}} = i_c = -i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}}}{\beta_{\text{cH}}}\right) \quad (\text{Eq II. 4})$$

Le transport de masse de l'oxygène limite la vitesse de la réaction cathodique, I_{prot} est égal à densité de courant limité de l'oxygène $i_1\text{O}_2$ (Eq II.5) [5].

$$I_{\text{prot}} = i_1\text{O}_2 \quad (\text{Eq II. 5})$$

II.4. Principes de la protection cathodique

Le métal qui a été extrait à partir de son minerai primaire (des oxydes de métal ou d'autres radicaux libres) a tendance à retourner à cet état sous l'action de l'oxygène, de l'eau ou d'autres agents agressifs. Cette action s'appelle la corrosion et l'exemple le plus commun est la rouille de l'acier. La corrosion est un processus électrochimique qui implique le passage des courants électriques. L'anode et la cathode dans un processus de corrosion peuvent être sur deux métaux différents reliés ensemble en formant un couple bimétallique [6].

Le principe de la protection cathodique est de relier une anode externe au métal à protéger et de faire passer un courant électrique continu de manière à ce que toutes les zones de la surface métallique deviennent cathodiques et donc ne se corrodent pas, où le courant est un résultat de la différence de potentiel entre les deux métaux, ou une anode inerte, avec un système de courant imposé utilisant une alimentation de courant continu (Fig II.1).

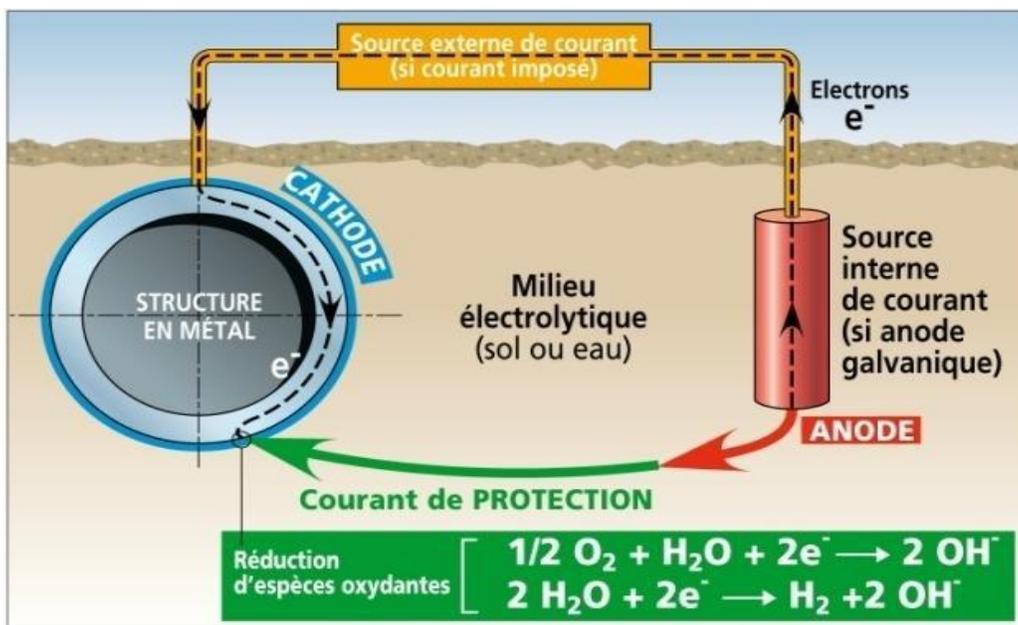


Figure II.1. Principe de la protection cathodique [7].

Ces principes peuvent être exprimés d'une façon plus quantitative en traçant le potentiel du métal en fonction du logarithme des taux de réactions anodiques et cathodiques exprimées comme des densités de courant. Des courbes anodiques et cathodiques typiques sont illustrées dans la [figure II.2](#).

Le courant de corrosion, I_{corr} , et le potentiel de corrosion, E_{corr} , correspondent au point d'intersection entre la courbe anodique et la courbe cathodique. Si des électrons sont pompés dans le métal pour le rendre plus négatif, la dissolution anodique du fer diminuera à un taux non négligeable à un potentiel E_1 , tandis que le taux du courant cathodique est monté jusqu'à I_1 . Par conséquent, un courant I_1 doit être fourni à partir d'une source extérieure pour maintenir le potentiel à E_1 où le taux de dissolution du fer est à une valeur basse. Si le potentiel est réduit à E_2 , le courant exigé de la source extérieure montera jusqu'au niveau I_2 . Dans ce cas, on dit que le métal protégé est en sur-protection.

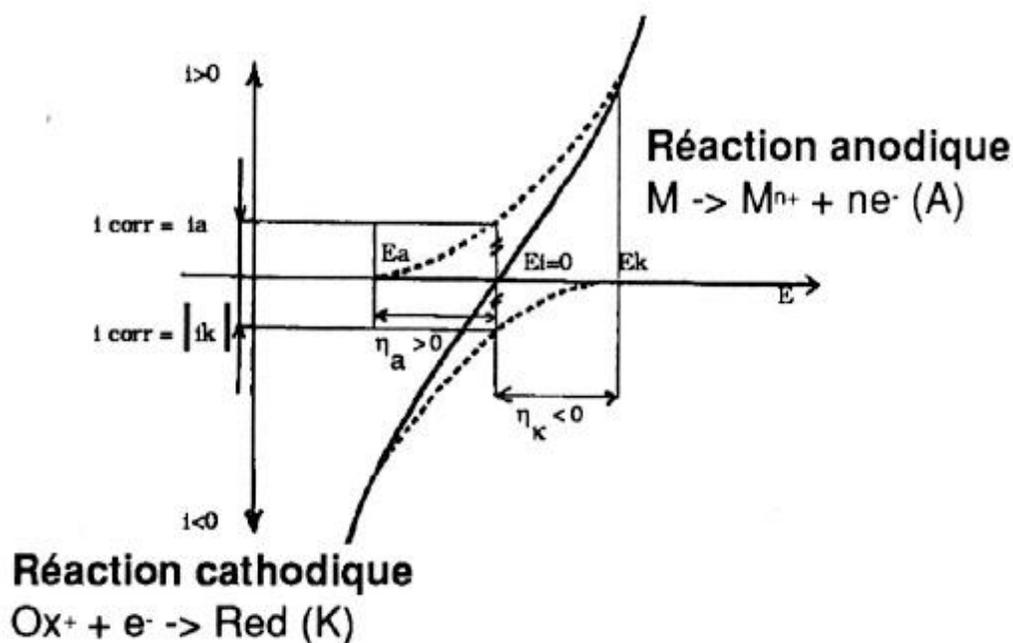


Figure II.2. Courbes de réaction anodique et cathodique.

Dans le cas de corrosion pipeline enterré dans des milieux neutres ou alcalins, le processus de corrosion est celui de la réduction de l'oxygène. La cinétique de ce processus cathodique est contrôlée par le taux de diffusion de l'oxygène à la surface exposée, qui est plus lent que le taux de consommation de l'oxygène par la réaction cathodique. Ainsi, le taux de cette réaction n'augmente pas même si le potentiel du métal est rendu plus négatif, il reste constant à moins que le taux d'approvisionnement en oxygène sur la surface du métal soit augmenté [8].

La figure II.3 montre l'influence de changement de diffusion d'oxygène sur les paramètres de protection cathodiques. Par exemple un courant initial I_1 est exigé pour maintenir le métal au potentiel de protection E_1 .

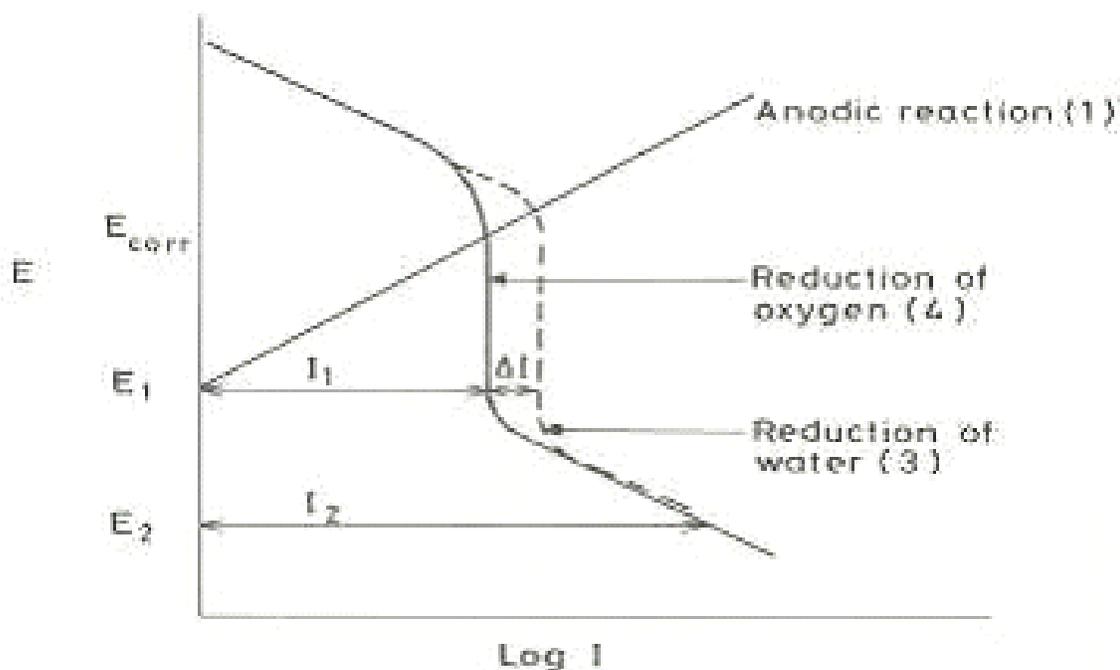


Figure II.3. Influence du changement de diffusion d'oxygène sur les paramètres de protection Cathodique.

Cependant, si le taux de diffusion augmente, le courant nécessaire pour la réduction de l'oxygène augmente et le courant exigé pour maintenir le métal au potentiel de protection augmente de I . Ainsi, la densité de courant exigée pour maintenir la valeur correcte de potentiel de protection changera avec les conditions de service.

Si la structure était au-dessus de la protection et le potentiel a été réduit à des valeurs où la réduction de l'eau peut avoir lieu (en diminuant le potentiel de E_1 à E_2), le courant exigé de la source extérieure augmentera de E_1 à E_2 en raison de l'augmentation du taux de réduction d'eau. D'un point de vue thermodynamique, la protection cathodique est basée sur l'existence d'un potentiel thermodynamique et d'une zone dite Immunité visible sur le diagramme de stabilité thermique de Pourbaix [9].

II.5. Normes standards en protection cathodique

Plusieurs normes françaises et plus récemment européennes sont proposées afin de combattre la corrosion de pipeline au moyen des dispositifs de protection cathodique. L'application de protection cathodique est réglementée par des normes nationales. La France s'est dotée d'une gamme de normes AFNOR depuis 1990. Par la suite, le CEN (Comité Européen de Normalisation) a lancé une réglementation dans le cadre d'une normalisation européenne. Quelques normes sur la protection cathodique sont récapitulées dans les points suivants : [10].

- ✓ **BS EN 12954**: Protection cathodique des structures métalliques enterrées ou immergées – Principes généraux et applications aux canalisations.
- ✓ **BS EN 13509**: Techniques de mesures applicables en protection cathodique.
- ✓ **BS EN 12501-2**: Protection des matériaux métalliques contre la corrosion - Risque de corrosion dans les sols - Partie 2 : Matériaux ferreux peu ou non alliés.
- ✓ **BS EN 50162**: Protection contre la corrosion due aux courants vagabonds issus de systèmes à courant continu.
- ✓ **BS EN 14505**: Protection cathodique des structures complexes
- ✓ **BS EN 13636**: Protection cathodique des réservoirs métalliques enterrés et canalisations associées.
- ✓ **CEN/TS 15280**: Evaluation de la probabilité de corrosion des canalisations enterrées par les courants alternatifs – Application aux canalisations protégées cathodiquement
- ✓ **Pr EN 16299**: Protection cathodique des surfaces externes des fonds de bacs de stockage aériens en acier au contact du sol ou des fondations.
- ✓ **NF EN ISO 15589-1**: Industries du pétrole, de la pétrochimie et du gaz naturel - Protection cathodique des systèmes de transport par conduites - Partie 1: Conduites terrestres.

Aux Etats-Unis, la NACE (National Association of Corrosion Engineers) international publie des recommandations techniques pour la protection cathodique [11].

II.6. Méthodes de la protection cathodique

Pour fournir la polarisation nécessaire à la protection du métal, il y a deux méthodes de protection cathodique :

- ✓ La protection cathodique par courant impose.
- ✓ la protection cathodique par anode sacrificielle.

II.6.1. La protection cathodique par courant impose

Cette méthode offre l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant) en fonction des besoins, ce qui permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces, en revanche la protection par courant imposé nécessite une ligne électrique et demande un entretien continu.

Selon cette méthode, pour protéger des structures enterrées (**Fig II.4**) (conduits de gaz, câbles de haute tension) on utilise généralement des anodes en fer, en silicium ou en graphite pour préserver les armatures du béton des réactions chimiques. Pour les bateaux on emploie des anodes en titane recouvertes d'oxydes de métaux nobles.

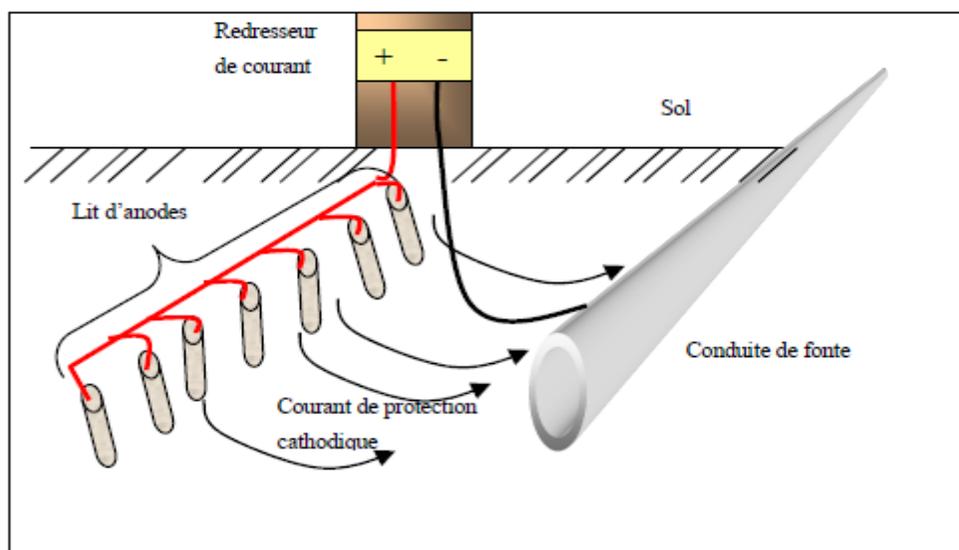


Figure II.4. Principe de la protection cathodique par courant impose.

II.6.2. Protection cathodique par anode sacrificielle

C'est une pile électrochimique avec la structure à protéger, qui joue alors le rôle de cathode. L'anode sacrificielle doit donc posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut préserver. Par exemple pour protéger le pipeline, on utilise le magnésium, le zinc et l'aluminium ainsi que leurs alliages. De préférence, on utilise le magnésium pour protéger des structures enterrées, car il donne la différence de potentiel la plus élevée et possède la meilleure capacité volumique (**Fig II.5**).

En revanche dans l'eau de mer qui constitue un électrolyte de bonne conductivité, la différence de potentiel est moins critique, on utilise alors souvent l'aluminium et le zinc (bateaux, plateformes de forage etc...). Les anodes sacrificielles ont différentes formes : tiges, blocs, anneaux, etc. soit on les fixe sur l'objet à protéger, soit on les enterre a une certaine distance [12,13].

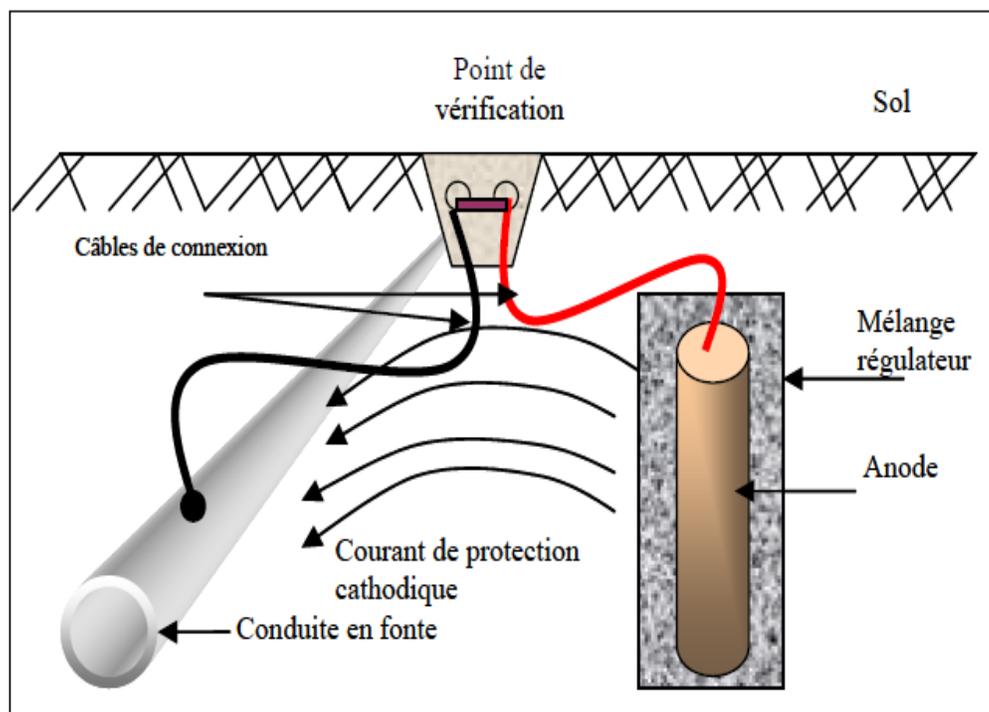


Figure II.5. Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.

L'échelle de Nernst représentée dans le **tableau II.1** permet de voir la valeur des potentiels de chaque élément par rapport à une électrode à hydrogène. Les métaux en rouge corrodent l'acier (Fer) et les métaux en vert le protègent contre la corrosion.

Tableau II.1. Les potentiels des métaux par l'échelle de Nernst.

Eléments	Potentiels (mV/ESH)
Or	+1420
Cuivre	+1200
Bronze	+700
Plomb	-130
Fonte	-390
Fer	-440
Zinc	-760
Aluminium	-1660
Magnésium	-2370

II.6.2.1. Domaine d'application

Cette méthode de PC par anode sacrificielle pour lutter contre la corrosion des métaux, est couramment utilisée pour la protection des équipements au contact de l'eau, mais on l'utilise également pour la protection des ouvrages enterrés de certaines profondeurs et surtout pour une protection provisoire des canalisations en cours de réalisation [14].

II.6.2.2. Types des anodes sacrificielles

Les anodes sacrificielles (anodes consommables ou réactives) sont à base de magnésium, de zinc ou d'aluminium. Dans tous les cas, les anodes pour la protection cathodique doivent être impérativement constituées d'alliages spécifiques conformes à la norme NF EN 12496 qui ont été préalablement qualifiés par des mesures permettant de connaître leurs caractéristiques électrochimiques, notamment leur réactivité et leur polarisabilité. Dans le cas des ouvrages au contact du sol, seules les anodes à base de magnésium entourées d'un mélange régulateur ou backfill constitué de bentonite et de sulfate de calcium sont utilisables.

Les anodes à base d'aluminium ou Zn Al sont à exclure car les sols ne contiennent généralement pas assez d'ions chlorures pour éviter leur passivation qui conduit à une chute du débit du courant galvanique. Le débit des systèmes à anodes galvaniques s'adapte naturellement en fonction de la résistance du circuit.

III.6.2.2.1. Particularité de l'anode de magnésium

Ces anodes sont le plus souvent utilisées pour la protection des conduites enterrées sur une faible longueur et celle des conduites offshores sur de grandes distances. Par rapport aux autres anodes, elles ont un potentiel également élevé, et un rendement médiocre, et un potentiel également élevé. Ces anodes peuvent être utilisées dans des terrains de fortes résistivités.

En général on distingue deux types d'anodes de magnésium :

- **Type standard:** constitué de magnésium (Mg) et une faible quantité de zinc (Zn) et Aluminium (Al).
- **Type haut potentiel:** constitué de magnésium et de faibles quantités de plomb (Pb) et nitrure de bore (BN).

Tableau II.2. Les caractéristiques de l'anode de Magnésium [15].

Caractéristiques électrochimiques	Types standard	Types haut potentiel
Potentiel a débit nul (V)	-1,5 à -1,6	-1,7
Potentiel en charge : Eao (V)	-1,5 à -1,4	-1,7 à -1,6
Capacité pratique (Ah/Kg)	1100	1230
Consommation massique pratique : m (Kg/A.an).	6,3 à 8	/
Rendement électrochimique (%)	55	55

Le type d'anodes utilisé au G.D.F. correspond à un alliage à 90 % de magnésium contenant 6 % d'aluminium, et environ 3 % de zinc. Les produits de corrosion qui se forment autour de l'anode modèrent leur efficacité après quelques années de service : pour diminuer cet inconvénient, l'anode est toujours posée dans une boue, mélange de gypse et d'argile colloïdale bentonitique, dont le but est de constituer un milieu assurant une corrosion uniforme de l'anode, tout en améliorant son rendement.

L'anode en magnésium présente, sur celle en zinc, l'avantage d'offrir une tension plus importante, et donc de permettre son utilisation sur des ouvrages plus importants, dans des terrains de forte résistivité ou en eau douce. Cet avantage général peut, dans certains cas, être un inconvénient, car il se traduit par une durée de vie plus faible, des débits de courant plus importants qui, en milieu marin, peuvent être incompatibles avec la tenue de certaines peintures.

III.6.2.2.2. Particularité de l'anode de zinc

Le zinc utilisé dans la fabrication des ces anodes est à haute pureté (Zn = 99,99 %) avec un faible ajout d'éléments d'addition tels que : le plomb, très faible quantité de fer pour éviter la passivation, le cadmium, le cuivre, l'aluminium.

Très adapté pour la protection des ouvrages compacts, surtout pour les ouvrages marins aussi bien en terrains acides qu'alcalins, en eau douce. Ces anodes bénéficient d'une fiabilité excellente, d'un rendement élevé, d'une longue durée de vie et sont peu sensibles aux salissures marines, mais ils admettent des limites au niveau de la température d'utilisation qui est fixé à un maximum de 60°C.

Deux types d'anodes de zinc qui se distinguent par les éléments d'addition en plus de ceux cités précédemment :

- **Norme américaine:** ajout de silicium (Si).
- **Norme française:** ajout de magnésium (Mg) et d'étain (Sn).

Tableau II.3. Les caractéristiques de l'anode de Zinc [16].

Caractéristiques électrochimiques	En eau de mer	A terre
Potentiel a débit nul (V)	-1,05	-1,1
Potentiel en charge : E_a (V)	-1,05 à -1	-1,1
Capacité pratique (Ah/Kg)	780	740
Consommation massique pratique : m (Kg/A.an).	11,2	11,9
Rendement électrochimique (%)	95	90

III.6.2.2.3. Particularité de l'anode d'aluminium

Ces anodes sont plus commodes pour une utilisation en eau de mer et en eau douce que dans le sol. Leur utilisation requiert une grande attention car elles ont tendance à être recouvertes très rapidement d'une couche d'oxyde qui met l'anode dans un état de passivation, dépolarisant ainsi la protection au détriment de l'équipement sensé être protégé. Pour éviter cet inconvénient majeur, on ajoute des activateurs dont le rôle est de supprimer la couche d'alumine qui met l'anode dans un état de passivation. Elles ont un bon rendement et une valeur élevée de leur capacité pratique. On la rencontre sous deux types comprenant les éléments d'additions suivants : le zinc, le fer, le cuivre, le silicium.

- **Aluminium à base d'Indium (In):** comprend en plus des éléments cités précédemment du magnésium et de l'Indium.
- **Aluminium à base de mercure (Hg):** comprend en plus des éléments cités précédemment du magnésium. Ce type est à proscrire car le mercure est cancérigène.

Tableau II.4. Paramètres caractéristiques de l'anode d'Aluminium [17,18].

Caractéristiques électrochimiques	Aluminium à base d'indium	Aluminium à base de mercure
Potentiel a débit nul (V)	-1,05 - 1.1	-1,05
Potentiel en charge : E_a (V)	-1,05	-1,05 à -1
Capacité pratique (Ah/Kg)	2600	2830
Consommation massique pratique : m (Kg/A.an).	3,4	3,1
Rendement électrochimique (%)	87	95

II.6.2.3. Propriétés de l'anode

L'alliage constituant l'anode doit être plus électronégatif que le métal à protéger. L'anode doit pouvoir fournir un courant suffisant donc avoir une force électromotrice (f.e.m.) par rapport à la cathode permettant d'abaisser son potentiel vers la zone d'immunité. Cette f.e.m. doit être suffisante pour surmonter les résistances ohmiques associées à l'anode et à la cathode, d'où l'importance de la forme et des dimensions de l'anode.

Remarque

L'anode est autorégulatrice, elle règle elle-même le courant en fonction de la demande sans aucune action extérieure. L'anode a des propriétés différentes selon certains facteurs propres à sa constitution, comme sa forme et ses dimensions, mais aussi, en fonction de facteurs extérieurs tels que la résistivité, la température, les turbulences, la vitesse d'écoulement etc...

II.6.3. Installation des anodes galvaniques pour la protection des conduites

Les anodes de magnésium utilisées pour la protection des conduites ont la forme parallélépipédique de 20 kg en poids et 360 mm de longueur), sont livrées dans des sacs contenant des produits pour réguler la corrosion du métal et diminuer la résistivité du sol autour de l'anode. L'anode est implantée à une distance d'environ 3 m de la conduite à protéger au niveau de la génératrice inférieure de la conduite (**Fig II .6**). L'anode est posée horizontalement dans la tranchée. Avant de la remblayer, on remplit celle-ci d'eau, de façon à ce que le milieu entourant l'anode devienne une boue épaisse. On termine le remblaiement [19,20].

Les anodes de magnésium doivent être posées dans des terrains de faible résistivité électrique, inférieure à 50 Ω .m. Le terrain doit être le plus humide possible [21].

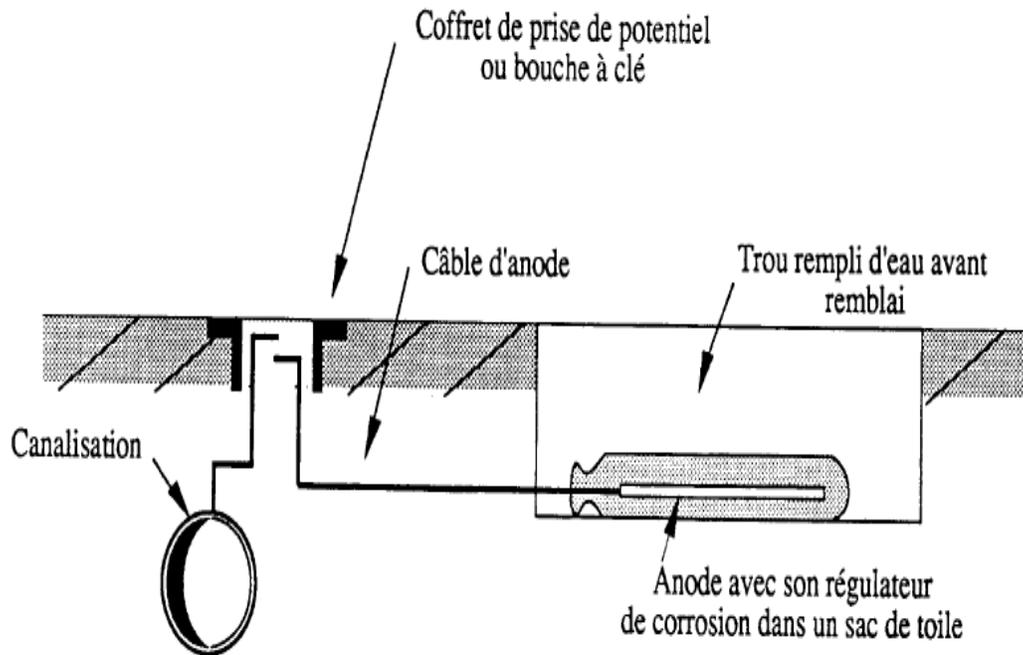


Figure II.6. Montage d'un système de protection cathodique par anode sacrificielle [22].

II.6.4. Paramètres agissant sur le débit de l'anode

II.6.4.1. Consommation de l'anode

La consommation de l'anode réduit son volume pour un poids donné et tend à ramener sa forme. Les formes allongées se corrodent en donnant une sorte d'ellipsoïde allongé. Pour ces dernières, la résistance de l'anode ne reste pas constante et augmente fortement avec l'usure. Il est donc souhaitable de remplacer les anodes quand il reste environ 20% du métal initial. La durée de vie dépend essentiellement de la forme de l'anode, elle est donnée par **l'équation II.6**:

$$t = \frac{A \cdot \mu}{C \cdot I} \quad (\text{Eq II. 6})$$

Avec : t est durée de vie de l'anode (an), A est poids net de l'anode (kg), C est la Consommation massique pratique (kg/A.an), I est courant nominal de l'anode (Ampères), μ est coefficient d'utilisation de l'anode (%) en général après 80% de consommation, usuellement l'anode est changée.

Ainsi à poids égal et dans le même milieu, une anode sphérique aura une durée de vie plus longue qu'une anode longiligne. En conséquence, le débit de la première anode sera moins important que celui de la deuxième [23].

II.6.4.2. Variation de la résistivité

Les variations de la résistivité du milieu affectent directement la résistance d'anode. Tout changement de la résistance d'anode agit sur le système de protection cathodique (débit de l'anode, sa durée de vie théorique). La résistivité est fonction de la nature du sol. Lorsque la résistivité du milieu est variable, la meilleure méthode pratique est de réaliser la protection quand la résistance d'anode est la plus élevée de sorte que l'on n'a qu'à tenir compte des diminutions de cette résistance et de la surprotéger (la cathode) [24].

II.6.4.3. Variation du courant nécessaire

Parmi les paramètres influant sur le débit d'une anode, certains agissent de manière à diminuer ou à augmenter le débit. Ces paramètres agissent dans le temps et sont difficilement mesurables. Les deux principaux sont les suivants :

- la forme d'un dépôt calcomagnésien dû au système de protection cathodique. Un dépôt de sel, d'oxyde de calcium et de magnésium se forme sur la surface métallique de la cathode et agit comme une couche de forte résistance, réduisant le passage de courant.
- la détérioration du revêtement de la structure augmente la surface métallique à protéger et, corrélativement, augmente la demande en courant jusqu'à la formation du dépôt calcomagnésien.

II.6.5. Contrôle du système de la protection cathodique

Le contrôle périodique de la protection cathodique effectué par un spécialiste certifié est indispensable pour maintenir son efficacité et prévenir contre les risques de défaillance.

Le contrôle porte essentiellement sur les points suivants :

- ✓ Le fonctionnement correct et permanent des dispositifs produisant les potentiels d'immunité attendus,
- ✓ La mesure du potentiel du métal de la structure devant respecter les valeurs des recommandations,
- ✓ La vérification du maintien de ce potentiel à des valeurs acceptables sur toute la surface du métal à protéger,
- ✓ Le contrôle et le suivi du débit de courant [25].

II.6.5.1. Points de mesure

Ils sont destinés à contrôler le potentiel d'une canalisation par rapport au sol. Le nombre de points de mesure dépend de la configuration de l'ouvrage (**Fig II.7**).



Figure II.7. Point de mesure correspondant au système de PC.

II.6.5.2. Mesure de potentiel

La mesure du potentiel des canalisations dans le sol est indispensable pour contrôler l'efficacité de la protection. On mesure le potentiel par l'intermédiaire d'électrodes de référence.

Les potentiels fixés comme critères de protection sont ceux qui existent réellement à l'interface entre le matériau de l'ouvrage et l'électrolyte environnant, comme spécifié dans la norme NF EN 12954. Or pour effectuer ces mesures de potentiel, il est en général impossible de placer l'électrode de référence utilisée pour la mesure au contact intime du matériau et plus particulièrement aux défauts de pipelines [26].

La valeur de la chute ohmique (produit de l'intensité du courant par la résistance électrique) existant entre l'électrode de mesure et la surface dont on cherche à mesurer le potentiel peut conduire à des erreurs de mesure de potentiel importantes dans les milieux peu conducteurs comme les sols, comme schématisé par la **figure II.8**.

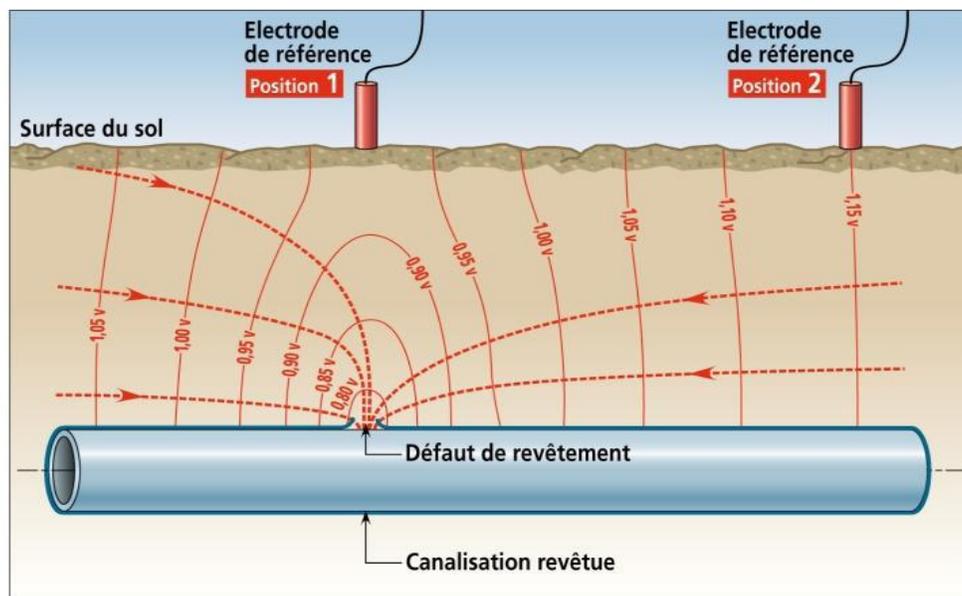


Figure II.8. Problématique de l'erreur de chute ohmique lors des mesures de potentiel.

Le potentiel à courant établi E_{on} mesuré à courant de protection non coupé dépend fortement de la position de l'électrode de référence par rapport à la surface d'acier de l'ouvrage protégé exposée à l'électrolyte. Le potentiel dans l'électrolyte est particulièrement élevé au voisinage des défauts de revêtement et des anodes.

En absence de courants extérieurs au système de protection cathodique considéré, les mesures E_{on} obtenues dont les valeurs sont inférieures au potentiel réel recherché, sont donc généralement très optimistes pour la vérification du niveau de protection. Elles sont par contre pessimistes pour la vérification du niveau de sur polarisation.

Il faut donc éliminer ou réduire le plus possible cette erreur de chute ohmique due au champ électrique causé par le courant de protection cathodique dans l'électrolyte entre la position de l'électrode de référence et la surface de l'acier aux points de défauts du corrosion recevant le courant de protection. La façon la plus courante de chercher à se rapprocher le plus possible du potentiel vrai (sans erreur de chute ohmique dans le sol) est de mesurer le potentiel à courant coupé dans un délai très court (off instantané) après coupure du courant de protection cathodique. En effet ce potentiel évolue avec le temps au fur et à mesure de la dépolarisation de l'ouvrage (retour progressif au potentiel naturel de corrosion E_{corr}).

II.7. Facteurs affectant la protection cathodique

L'efficacité d'un système de protection cathodique appliquée sur une conduite donnée peut être atténuée par certains facteurs mécaniques, physiques et environnementaux qui se manifestent sous différentes formes [27] :

II.7.1. Insuffisance de continuité électrique

L'insuffisance de la continuité électrique dans le système de protection cathodique se manifeste suite à une faible conductibilité électrique de l'électrolyte, soit par la présence d'un revêtement qui inhibe le passage du courant de protection. Ce manque de flux de courant se traduit par une insuffisance au niveau de la polarisation de la structure.

Il s'ensuit alors que les critères de protection cathodique ne peuvent pas plus être conclus. Pour éviter que cela ne se produise, il est donc nécessaire d'assurer la continuité électrique en tous points de la structure. Il est à noter que, pour le cas des réseaux d'aqueduc, la présence des joints de raccordement non continus électriquement entre les différents éléments de l'ouvrage forme un blocage de circulation de courant. Ce fait oblige le courant de s'échapper de la conduite pour aller suivre d'autres chemins moins résistants ce qui crée des zones chaudes au niveau la structure (points de corrosion).

II.7.2. Perte d'adhérence des revêtements

L'apparition du phénomène de décollement des revêtements provoqué par un excès de protection cathodique exige aux utilisateurs de ce système de respecter le seuil de potentiel d'évolution du gaz d'hydrogène une fois que le système est opérationnel. L'application d'une telle spécification permet d'éviter le décollement du revêtement et la dépolarisation rapide de la structure [28].

II.7.3. Influence des structures adjacentes

La présence voisine des structures métalliques dans un électrolyte conducteur peut induire des interférences électriques défavorables sur la structure. Le courant électrique délivré par les anodes de protection a tendance à s'échapper de la source pour embarquer sur une structure adjacente non protégée et ce avant de rejoindre la structure à protéger. De ce fait, les critères de protection cathodique peuvent être affectés et les points de sortie du courant de protection créés sur la structure voisine sont exposés à la corrosion.

II.7.4. Influence des courants vagabonds

Les courants vagabonds se définissent comme étant des courants qui abandonnent leurs sources d'origine pour aller circuler dans le sol et chercher par la suite le parcours qui leur offre le minimum de résistance. Ces courants électriques qui empruntent le chemin métallique le plus proche à rencontrer.

Le comportement de ce type de courant est généralement variable en termes d'intensité, de direction et de trajet. Ils affectent souvent le système de protection cathodique de la structure et conduisent à la formation des cellules de corrosion aux points de sorties. Les courants vagabonds proviennent souvent des installations nourries aussi bien en courant continu qu'en courant alternatif. En courant continu, ces courants s'émanent d'installations mal isolées par rapport au sol comme les voies ferrées électrifiées. En courant alternatif, les structures métalliques sont susceptibles de recevoir des interférences au voisinage des lignes de haute tension où l'excès de courant injecté dans les structures produit sous l'effet inductif et capacitif perturbe les critères de la protection cathodique. Ainsi, l'emplacement des lignes de transmission de courant alternatif devrait être souligné lors de la conception des systèmes de protection cathodique [29].

II.8. Méthodes d'inspection de la conduite

L'inspection d'une section de conduite déblayée consiste à évaluer le degré de défaillance et de déterminer l'état de performance de la conduite. La démarche d'inspection est structurée en quatre phases à savoir:

II.8.1. Inspection visuelle générale de la conduite

L'inspection visuelle consiste principalement à mettre en évidence certaines particularités relatives à l'apparence de la conduite. Le personnel des pipelines parcourt l'emprise à la recherche de tout indice tel que les flaques de pétrole ou la modification de l'environnement (corrosion). Pour cette fin, il est important de disposer d'un appareil photo pour photographier la section de la conduite excavée de manière à illustrer l'état de sa surface.

Une équipe de contrôleurs expérimentés inspecte toutes les surfaces extérieures et intérieures du tube (**Fig II.9**). Ils signalent tous les anomalies ou forme qui pourront être corrigées. Lors des mesures de pertes d'épaisseurs, il est indispensable de réaliser une inspection visuelle préliminaire afin de fournir un rapport.

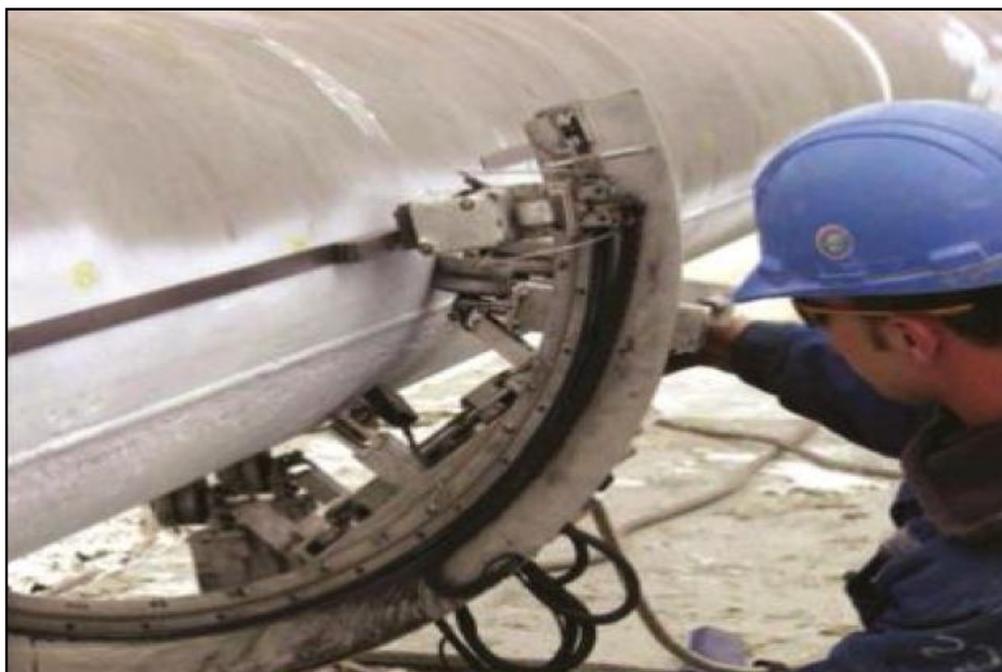


Figure II.9. Examen visuel de la conduite.

II.8.2. Évaluation du phénomène de graphitisation

Les poches de graphitisation créées sur une surface extérieure d'une conduite peuvent être détectées en martelant la paroi externe et en utilisant une brosse pour enlever les résidus de carbone. La localisation des endroits de la graphitisation devient possible une fois que les débris de carbone sont retirés. En effet, la graphitisation est une conséquence engendrée par la corrosion dont l'étendue est évaluée par les techniques d'inspection.

II.8.3. Détermination de l'épaisseur résiduelle de la paroi

La technique d'évaluation de l'épaisseur résiduelle des parois des conduites consiste à utiliser un mesureur d'épaisseurs par ultrasons. En référence à la norme, des mesures longitudinales sont effectuées à différentes zones réparties sur les quatre quadrants de chacune des conduites.

Le principe de la méthode repose sur l'émission d'une onde ultrasonore par un palpeur spécialement conçu pour ce genre de mesure. L'onde émise par le palpeur traverse la paroi métallique de la conduite dans un temps dépendant la vitesse de propagation du signal à travers le métal. Le signal émis est ensuite renvoyé à partir de la limite de l'épaisseur de la paroi. La mesure affichée sur l'écran de l'appareil indique l'épaisseur résiduelle de la conduite qui est obtenue par l'application de la formule suivante :

$$K = V \cdot t \quad (\text{Eq II. 7})$$

Où

K : épaisseur de la paroi (mm), **V** : vitesse de diffusion (m/s) et **t** : temps de réflexion (s).

Dans le cas présent, les conduites d'aqueduc inspectées sont fabriquées en fonte. Selon le manuel de l'appareil, la vitesse de propagation à utiliser est donc de 4500 m/s [(Stresstel ultrasonic testing equipment, 1998)]. En effet, les mesures d'épaisseur résiduelle des sections de conduites déblayées ont été effectuées en suivant les étapes ci-dessous :

- Nettoyage de l'endroit de prise de mesure par une brosse métallique.
- L'application de l'écho gel pour assurer la continuité entre la surface du palpeur et celle de la conduite.
- Prise de lectures.

Il est à souligner que la valeur de la vitesse de propagation (4500 m/s) est appliquée pour l'ensemble des conduites expertisées.

II.8.4. Profondeur des piqûres

Un nettoyage soigné de la conduite aux endroits de la section dégagée permet à l'inspecteur de pouvoir révéler la présence de piqûres. Ainsi, les épaisseurs résultant de ces endroits localisés sont amincies par rapport à l'épaisseur moyenne de la conduite.

La profondeur des piqûres est identifiée et mesurée afin de statuer sur l'ampleur du phénomène de la corrosion localisée [30]. À la fin de cette étude, une conclusion générale basée sur les résultats obtenus du diagnostic est présentée. Des recommandations sont également proposées pour mieux gérer le réseau.

Références Bibliographiques

- [1] **L. Diguet**. Protection contre la corrosion par des revêtements organiques en milieu H₂S. Diss. Thèse de Doctorat UPR 15, Université Paris VI, (1996).
- [2] **J.J. Lamoureux**. Précis de corrosion. (1980).
- [3] **J.C. Scully**. Corrosion protection : Principes fondamentaux. (1995).
- [4] **L. Dieter**. Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [5] **L.E. Nguyen-Thuy**. Protection cathodique. Badoris-document de synthèse relatif à une barrière technique de sécurité (BTS), Paris (2008).
- [6] **N. Pavel**. Steel passivity induced by industrial cathodic protection. Eurocorr, (2005).
- [7] **D. Mélot**, G. Paugam et M. Roche. Disbondments of pipeline coatings and their effects on corrosion risks. Journal of Protective Coatings & Linings (2009) 18-31.
- [8] **L.A. Bash**. RJ. Kuhn's 0,85 V, CSE, Cathodic Protection Criterion for Buried Coated Steel Pipelines is Scientifically Sound. CORROSION 2006 NACE International, (2006).
- [9] **H. Al Hikmat**. Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte. Diss. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2008).
- [10] **C. Compère**, J.M. Fourez, et M. Roche. La protection électrochimique : Protection cathodique et passivation anodique. Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique (2004): 321.
- [11] **X.B. Chen**, N. Birbilis et T.B. Abbott. Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys. Corrosion 67 (3) (2011) 035005-1.
- [12] **M. Roche**. La protection cathodique: une technique mature mais à employer avec compétence. Matériaux & Techniques 99 (1) (2011) 35-39.
- [13] **D.J. Klopfer** et J. Schramuk. A Sacrificial Anode Retrofit Program for Existing Cast-Iron Distribution Water Mains. Journal-American Water Works Association, 97 (12) (2005) 50-55.

- [14] **M. Azzouni**. Etude de la faisabilité et rentabilité économique d'un système de protection cathodique alimenté par système photovoltaïque. Diss. (2010).
- [15] **A. Canova**, G. Gruosso et M. Tartaglia. Insulated joint for corrosion protection of buried subway gallery structure: consideration on cable ground connection. IEEE transactions on power delivery 21 (2) (2006) 966-970.
- [16] **I.-D. Kim** et E.-C. Nho. Module-type switching rectifier for cathodic protection of underground and maritime metallic structures. IEEE Transactions on Industrial Electronics 52 (1) (2005) 181-189.
- [17] **M.O. Durham** et R.A. Durham. Cathodic protection. IEEE Industry Applications Magazine 11 (1) (2005) 41-47.
- [18] **J.P. Pautasso**, H.LE Guyader et V. Debout. Protection cathodique à potentiel modéré pour aciers à haute résistance: Définition d'une nouvelle anode à base d'aluminium dopé au gallium. In Maîtrise de la corrosion des ouvrages par protection cathodique et revêtements Aix-en-Provence, (1999) 287-305.
- [19] **M.T. Lilly**, S.C. Ihekwoaba, S.O.T. Ogaji et S.D. Probert. Prolonging the lives of buried crude-oil and natural-gas pipelines by cathodic protection. Applied Energy, Elsevier, 84 (9) (2007) 958–970.
- [20] **S.C. Anene**. Economic viability of the application of cathodic protection to underground petroleum product pipelines. NICA (2004) 33–43.
- [21] **T.J. Barlo** et W.E. Berry. An Assessment Of The Criteria For Cathodic Protection Of Buried Pipelines. Mater. Performance; (United States) 23.9 (1984).
- [22] **P. Paumelle**. Simulation des systèmes de protection cathodique, Corrosion et anticorrosion, CETIM, (1997) 71-84.
- [23] **A. Meillier**. A review of galvanic anode cathodic protection design procedure, Corrosion Control Services Limited, Stafford Park, Telford UK (2000).
- [24] **S. N. Smith**. A New Approach to the Design of Retrofit Sacrificial Anodes., Corrosion 2001. NACE International, (2001).

- [25] **D. Lauria**, M. Pagano et C. Petrarca. A novel approach to design cathodic protection system for high-voltage transmission cables. *IEEE Transactions on Industry Applications* 51 (6) (2015) 5415-5420.
- [26] **D. Ibrahim**. Etude sur les défaillances des aciers API 5LX60 pour pipelines cas de la ligne GZ1. Mémoire de master en génie mécanique option maintenance industriel université Tlemcen (2013).
- [27] **R.A. Gummow**. Cathodic protection criteria-a critical review of NACE standard RP-01-69. *Materials performance* 25 (9) (1986) 9-16.
- [28] **J. Kittel**. Nouvelles données sur l'origine du pouvoir anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation, Diss. Thèse de Doctorat UPR 15, Paris: Université Paris VI, (2001).
- [29] **H.H. Uhlig** et R.W. Revie. *Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, John Willey & Sons, 3rd Edition, New York (1985).
- [30] **G. Beranger** et H. Mazille. *Corrosion et Anticorrosion. Pratique industrielle*. Hermès-Lavoisier (2002).

CHAPITRE III

Matériel et Techniques Expérimentales Electrochimiques

Cette partie décrit les différents dispositifs mis en œuvre pour suivre la corrosion : Le matériel, les critères de choix du milieu corrosif (sol Algérien), les techniques utilisées pour les essais électrochimiques (stationnaires, transitoires et gravimétriques) et le montage de diagramme d'Evans.

Les tests ont été réalisés dans le sol en fonction de sa teneur en humidité comprise entre 20 %Pds. et 100 %Pds. et à température ambiante. Nous avons utilisé comme techniques de caractérisation : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1. Préparation des échantillons

III.1.1. Origine des échantillons

Les éprouvettes utilisées pour la réalisation de cette étude, sont celles de l'acier de nuance API 5L X70, employé pour la fabrication des pipelines de pétrole et du gaz. Nous l'avons récupéré du tronçon de la ligne après inspection de la station STP (direction *SONATRACH*). Sa mise en service date de l'année 1986, à partir duquel, nous avons préparé nos échantillons.

III.1.2. Préparation des surfaces

Pour préparer les subjectiles, nous les avons découpés en plusieurs morceaux sous forme de parallépipède pour faciliter leurs manœuvres pendant les essais (**Fig III.1**), de telle façon à obtenir la surface utile d'environ 1cm^2 . Avant la mise en expérience, les échantillons ont été enrobés dans une résine inerte chimiquement. Pour mettre à nu la surface de travail, nous avons poli mécaniquement les électrodes avec du papier abrasif de granulométrie variable, de grade progressif de 100 jusqu'à 4000 permettant d'affiner progressivement leur état de surface, ensuite pour les dégraisser, nous les avons rincés à l'acétone puis à l'eau distillée et séchés sous air.



Figure III.1. Pièces découpées puis polies par papiers abrasifs et nettoyer par Bain à ultrason.

III.1.3. Composition chimique du matériau d'étude

La composition chimique a été déterminée par analyse spectrophotométrique à l'aide d'un spectrophotomètre d'émission optique type *SPECTRO* (Fig III.2). L'analyse micrographique a été faite par microscope optique type *OPTICA*. Les valeurs mesurées ont été comparées à la valeur standard [1]. Les résultats sont rassemblés dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier API X 70 (%Pds.).

Composition chimique d'API X70 (%Pds.)	C	Si	Cu	Ni	Mn	Cr	S	Al	Ti	V	Nb	N	Fe
	0,074	0,30	0,006	0,14	1,89	0,010	<0,001	0,036	0,015	0,052	0,058	0,013	97,4



Figure III.2. Spectrophotomètre d'émission optique type *SPECTRO*.

III.1.4. Microstructure du matériau

Pour mettre en évidence les microstructures d'échantillons, nous avons procédé à un examen métallographique sur un microscope optique de type *NIKON ECLIPES LV150N* (Fig III.3.a) relié à un PC et équipé d'une caméra photographique qui permet l'obtention d'un grand nombre de photos des différentes microstructures avec différents grossissements allant de 20 μm jusqu'à 200 μm ,

L'observation a été faite sur des échantillons déjà préparés, comme il a été décrit dans le [paragraphe III.1.2](#). Ils ont été attaqués chimiquement à la surface par le Nital 4% (4 ml d'acide nitrique dans 96 ml d'alcool éthylique). La [figure III.3.b](#) montre clairement la présence de microstructure type ferrito-perlitique à prédominance ferritique avec des amas de perlite en accord avec la littérature [2].

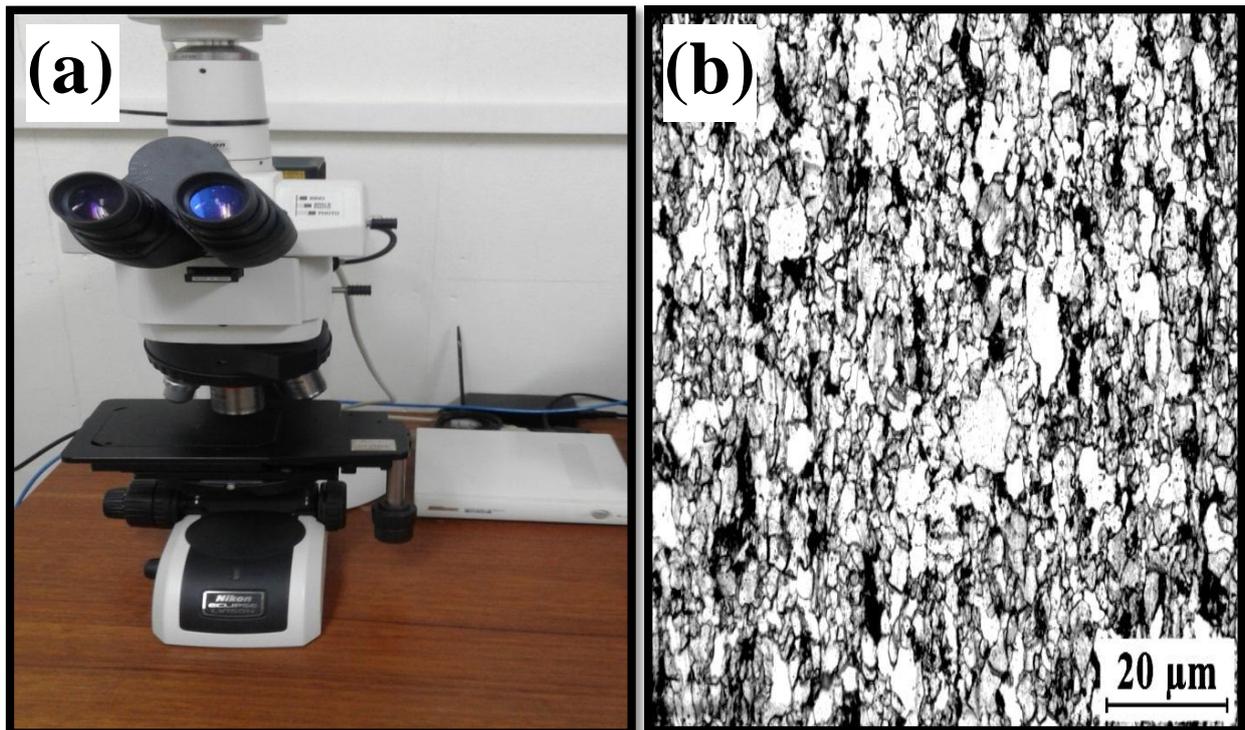


Figure III.3. (a) Microscope optique de type *NIKON ECLIPES LV150N*. (b) Microstructure de la surface d'acier X70 après immersion dans le réactif de Nital 4%.

III.2. Description du milieu d'étude

III.2.1. préparation du sol

Les spécimens (sol noir) utilisés dans cette étude est extraits à 1 m de profondeur où les pipelines sont généralement enterrés dans la région de la mer Méditerranée à l'est de l'Algérie (Skikda: Emdjez Edchich). Le sol est préparé selon la procédure suivante: un échantillon de sol noir humide est séché à température ambiante pendant 48 heures (Fig III.4), Après cela, l'échantillon est broyé et soumis à un tamis de 2 mm, dans l'ordre d'enlever les racines et les branches. Les échantillons de 10 g de sol sont pesés et séché dans un four pendant 24 heures à 105 °C. Après les échantillons sont mis dans un dessiccateur pendant 5 heures. Alors La teneur en humidité est obtenue par la différence entre les masses initiales et finales. Après cela on a préparé dans un bécher, 100 g du sol séché avec 20-100 ml d'eau, puis on a mélangé manuellement à l'aide d'un bâtonnet de verre à chaque période de temps de 30 minutes pendant 8 heures.



Figure III.4. La terre noire (argileuse).

III.2.2. Composition chimique du sol

Pour effectuer les tests de corrosion, nous avons utilisé un sol noir. Nous l'avons humidifié à différentes teneurs en eau 20 %Pds. à 100 %Pds ; le sol a été pris de la région de SKIKDA. Cependant, l'analyse a été effectuée au laboratoire d'analyse du sol de l'entreprise nationale FERTIALE (Annaba). Elle a révélé la présence d'ions de sodium, de potassium et de calcium de sorte qu'un équilibre ionique puisse être assuré. Nous avons choisi l'échantillon du sol le plus humidifié (cas extrême), car ce dernier sa conductivité est considéré à 16,4 mS/m. Les critères de l'agressivité adoptés sont principalement la concentration en chlorure et en sulfate. La composition chimique et les propriétés physico-chimiques obtenues sur le sol noir sont présentées dans les [tables III.2](#) et [3](#) respectivement.

Tableau III.2. Propriétés physico-chimiques du sol noir à Skikda-Algérie.

Carbone Total (%)	Calcaire Active (%)	Matière Organique (%)	Conductivité (mS/m)	Sable (%)	Argile (%)	Boue (%)
18,33	9,14	1,711	16,4	20	60	20

Tableau III.3. Composition chimique du sol noir.

Composition ionique (meq/100g)	K⁺	Na⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	Cl⁻	P⁺
	0,42	0,37	2,69	32,72	2,43	0,58

Pour se rapprocher des conditions climatiques, le sol a été humidifié à différentes teneurs en eau distillée allant de 20 %Pds. jusqu'à 100 %Pds.

III.2.3. pH du sol

Il est bien connu que le pH du sol influe fortement sur l'agressivité du sol. En conséquence dans nos conditions expérimentales, les changements de pH selon la teneur en eau (**Tab III.4**) indiquent la nature calcaire du sol [3-5].

Tableau III.4. La variation de pH du sol noir à différents taux d'humidités.

Humidités du sol (%Pds.)	20	30	40	50	60	80	100
pH	7,12	7,48	7,59	7,65	7,71	7,82	7,90

III.2.4. Détermination de l'humidité du sol

La teneur en humidité du sol est déterminée par perte de poids. On pèse un échantillon de terre et on le laisse dans une étuve réglée à 105°C pendant 24 heures. La différence de poids avant et après évaporation est considérée comme étant la masse d'eau évaporée. L'humidité du sol est donnée par **l'équation III.1**:

$$\text{Teneur en humidité} = \frac{\text{masse } H_2O \text{ évaporée}}{\text{masse terre sèche}} \times 100 \quad (\text{Eq III. 1})$$

Cette méthode, malgré son utilisation courante, elle n'est pas précise, car il est difficile de déterminer un poids constant après évaporation parce que la terre, une fois sortie de l'étuve et pour l'empêcher de sécher ou d'absorber de l'humidité par effet de la chaleur, doit être placée le plus rapidement possible dans un dessiccateur. Cette procédure reste aussi valable pour la pesée après dessiccation.

III.3. Dispositif expérimental pour l'étude électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques a été réalisée au sein du laboratoire de chimie des matériaux inorganiques, est un Bio-Logic SP-150 type radiomètre, associé au logiciel EC-Lab V10.37 comme il est illustré sur la **figure III.5**.

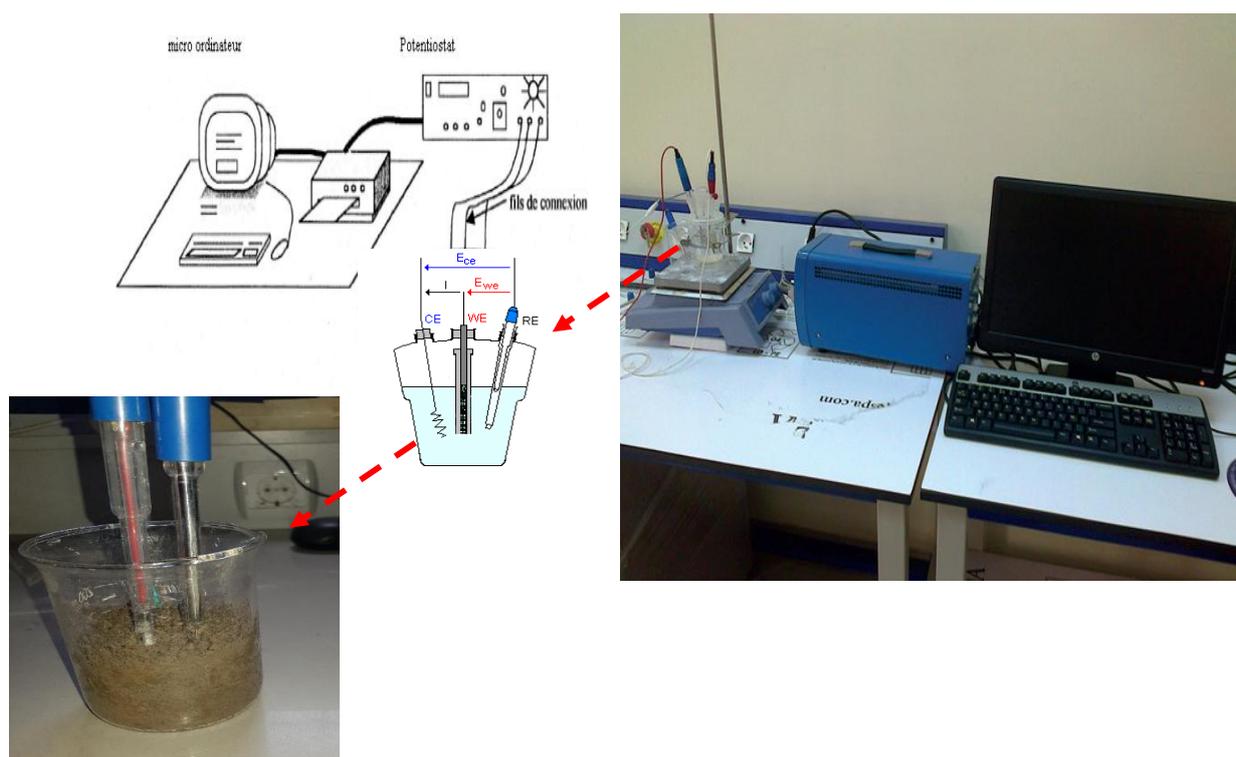


Figure III.5. Dispositif Expérimental pour les mesures électrochimiques.

La composition du montage expérimental utilisé pour l'étude des phénomènes électrochimiques :

III.3.1. Potentiostat

Qui permet d'imposer et de maintenir constante une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence quelles que soient les fluctuations dues à la polarisation de l'électrode de travail.

III.3.2. Générateur

Pilote permettant la variation linéaire du potentiel en fonction du temps.

III.3.3. Cellule électrochimique à trois électrodes

L'électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (ECS), la contre électrode en platine et l'électrode de travail de surface connu, reliée à un fil de cuivre pour assurer le contact.

III.3.3.1. Electrode de travail

Étant donné que la corrosion est un phénomène interfacial entre le métal et son environnement, donc l'état de la surface joue un rôle capital dans le comportement de l'acier vis à vis de la corrosion.

Une préparation spécifique des électrodes de la surface utile de 1 cm^2 a été effectuée. Les échantillons ont été connectés avec un fil en cuivre puis enrobés avec une résine inerte chimiquement. Une fois enrobé, l'échantillon sera poli avec du papier abrasif de différentes granulométries: 180, 400, 600 et 1200 suivi du nettoyage utilisant l'acétone et l'eau distillée pour obtenir un meilleur état de surface (**Fig III.6**).

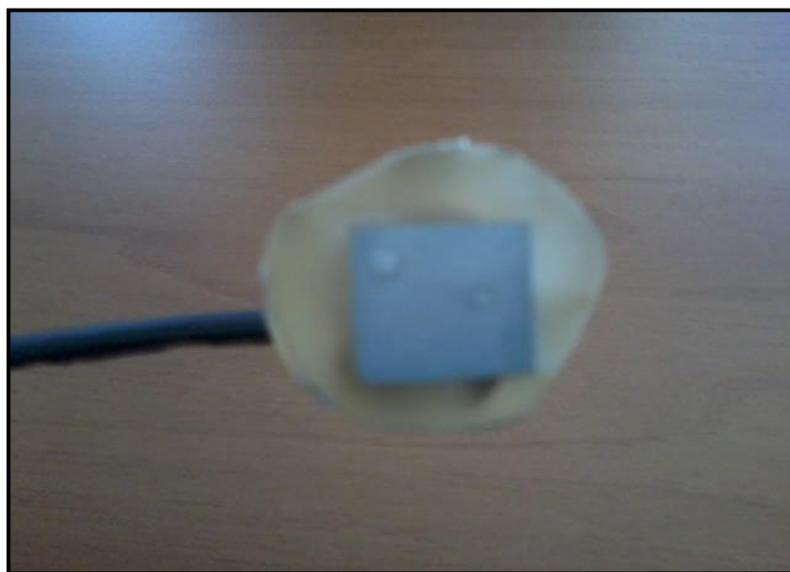


Figure III.6. Electrode de travail enrobée.

III.3.3.2. Électrode de référence

Électrode ayant un potentiel stable et reproductible, utilisée comme référence pour la mesure des potentiels d'électrode. Dans nos essais, nous avons utilisé une électrode de référence au calomel saturé (ECS), composée de mercure et de chlorure mercureux. Elle est protégée par une rallonge dont la teneur en chlorure est identique à celle du milieu d'étude, ce qui permet d'éviter un transfert des ions chlorure de l'électrode à la solution saturée de chlorure de potassium.

La reproductibilité des valeurs de potentiel est obtenue par une vérification régulière du potentiel d'équilibre de l'électrode de référence. (ECS) sont couramment utilisées comme électrodes de référence maîtresses [6].

III.3.3.3. Électrode d'auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode utilisée dans notre cellule électrochimique, est classiquement constituée d'un fil en platine. Délimitant les processus électrochimiques.

III.4. Détermination des vitesses de corrosion

Dans ce paragraphe nous avons présenté, les techniques et les conditions expérimentales utilisées dans les essais électrochimiques ainsi que les essais d'immersion. La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales, pouvant être employées pour estimer, la vitesse de corrosion et la nature des mécanismes, qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. Les méthodes électrochimiques sont des mesures indirectes, présentant une sensibilité et une précision remarquables ; elles sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

En revanche, la méthode gravimétrique est une méthode directe, qui repose sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflète mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel.

III.4.1. Méthodes électrochimiques stationnaires

Les essais électrochimiques sont des méthodes utiles pour estimer les risques de corrosion. Ils sont classés en deux groupes : les méthodes stationnaires (E(t), i-E, Rp, Diagrammes d'Evans et gravimétrie) et celles transitoires (SIE). Ces techniques permettent de déterminer la vitesse de corrosion, appelée aussi taux de corrosion.

III.4.1.1. Potentiel d'abondant

La mesure du Potentiel d'abondant ou l'OCP (Open Circuit Potential) est une technique électrochimique qui permet de suivre l'évolution du potentiel libre de l'électrode de travail au cours des 30 minutes d'immersion. Elle consiste à mesurer la différence de potentiel entre le matériau et une électrode de référence [7]. La valeur et le signe du potentiel dépendent de l'acier API X70 au contact du sol humidifié.

III.4.1.2. Polarisation potentiodynamique

Le tracé des courbes de polarisation E-i, permet de nous renseigner qualitativement sur le comportement électrochimique du matériau dans un milieu donné sans toutefois le quantifier. Mais reste un passage nécessaire et une information utile pour déterminer approximativement les différentes zones que traverse la surface métallique en fonction du temps. Certes, elle est une méthode rapide et stationnaire, assujettie à caution à cause de la négligence de la résistance de l'électrolyte, mais reste largement utilisée pour l'étude des phénomènes de corrosion.

Il est important de rappeler les notions élémentaires de calcul de vitesses de corrosion et les conditions pour lesquelles il est légitime d'appliquer la méthode de Stern et Geary [8]. La mesure du potentiel de corrosion appelé aussi potentiel à courant nul, permet de détecter les zones (corrodées, passivées, etc...) d'un matériau. Les courbes potentiodynamiques courant-potential ont été tracées dans un domaine de potentiel de -1200 mV à -200 mV avec une vitesse de balayage de 0.5 mV.S⁻¹.

III.4.1.2.1. Méthode de Tafel (extrapolation)

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps sur la surface d'électrode de travail. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement. Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, la vitesse de réaction en termes d'équivalent de courant est exprimée par la formule III.2 [9]:

$$I_{corr} = z \cdot F \cdot v \quad (\text{Eq III. 2})$$

i_{corr} : la densité de courant de transfert de charges (A.m^{-2}), z : la valence du métal, F : la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), v : la vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction représentative de la dissolution d'un métal (Eq III.3).



v_a et v_c sont respectivement les vitesses de réaction anodique et cathodique.

A ces réactions, correspondent les densités de courant anodique et cathodique, i_a et i_c respectivement. La vitesse v de la réaction électrochimique est donnée par ($v = v_a - v_c$) ou encore, en termes de densité de courant : ($i = i_a - i_c$).

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant global I (ou la vitesse globale v) est nulle. Cela ne signifie pas qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il ya égalité des réactions partielles anodique (oxydation) et cathodique (réduction), soit $|v_a| = |v_c|$ ou $|i_a| = |i_c| = |i_a|$ (I est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre). Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini précédemment par la relation de Nernst. Pour une solution diluée (sol humidifié), on peut considérer l'activité de l'ion métallique en solution égale à sa concentration ($a_{\text{M}^{z+}} = [\text{M}^{z+}]$) et l'activité du métal égale à 1, dans ce cas l'équation III.4 de Nernst s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln[\text{M}^{z+}] \quad (\text{Eq III. 4})$$

Hors d'équilibre ($E \neq E_{\text{rev}}$), les cinétiques des réactions anodique et cathodique ne sont plus égales, car l'écart à l'équilibre modifie de façon différente chacune de leurs énergies d'activation (ΔG_0^*). Une surtension anodique ($\eta = E - E_{\text{rev}} > 0$) diminue l'énergie d'activation de la réaction anodique et augmente celle de la réaction cathodique, ce qui a pour conséquence un courant résultant positif.

A l'opposé, une surtension cathodique ($\eta = E - E_{rev} < 0$) induit un courant résultant négatif. Dans ces conditions la densité du courant total de réaction est donnée par l'équation générale de Butler-Volmer:

$$i = i_a + i_c = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{rev}) \right] - \exp \left[\frac{-1(1 - \alpha) n F}{RT} (E - E_{rev}) \right] \right\} \quad (\text{Eq III. 5})$$

Où α est appelé coefficient de transfert de charge. Il représente approximativement le positionnement du complexe activé entre la surface du métal et le plan externe de Helmholtz [10]. Pour une surtension suffisamment élevée ($\eta = E - E_{rev}$), l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de l'équation III.5 devient rapidement négligeable.

- Dans le cas d'une surtension anodique ($E \gg E_{rev}$) :

$$\log_{10} |i| = \log_{10} |i_a| = \frac{\alpha n F}{2.3 RT} (E - E_{rev}) + \log_{10}(i_0) \quad (\text{Eq III. 6})$$

- Dans le cas d'une surtension cathodique ($E \ll E_{rev}$) :

$$\log_{10} |i| = \log_{10} |i_c| = \frac{-(1 - \alpha) n F}{2.3 RT} (E - E_{rev}) + \log_{10}(i_0) \quad (\text{Eq III. 7})$$

Les relations entre l'équation III.6 et l'équation III.7 sont les droites de Tafel anodique et cathodique respectivement. Ces équations décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. La représentation de $\log_{10} |i|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , avec :

$$\beta_a = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \qquad \beta_c = \frac{2.3 RT}{(1 - \alpha) n F}$$

L'intersection des droites de Tafel et à des surtensions nulles permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé dans la Figure III.7. Les domaines de potentiels et les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

$$\log_{10} |i| = \frac{-1}{\beta_c} (E - E_{rev}) + \log_{10} (i_0) \qquad \log_{10} |i| = \frac{1}{\beta_a} (E - E_{rev}) + \log_{10} (i_0)$$

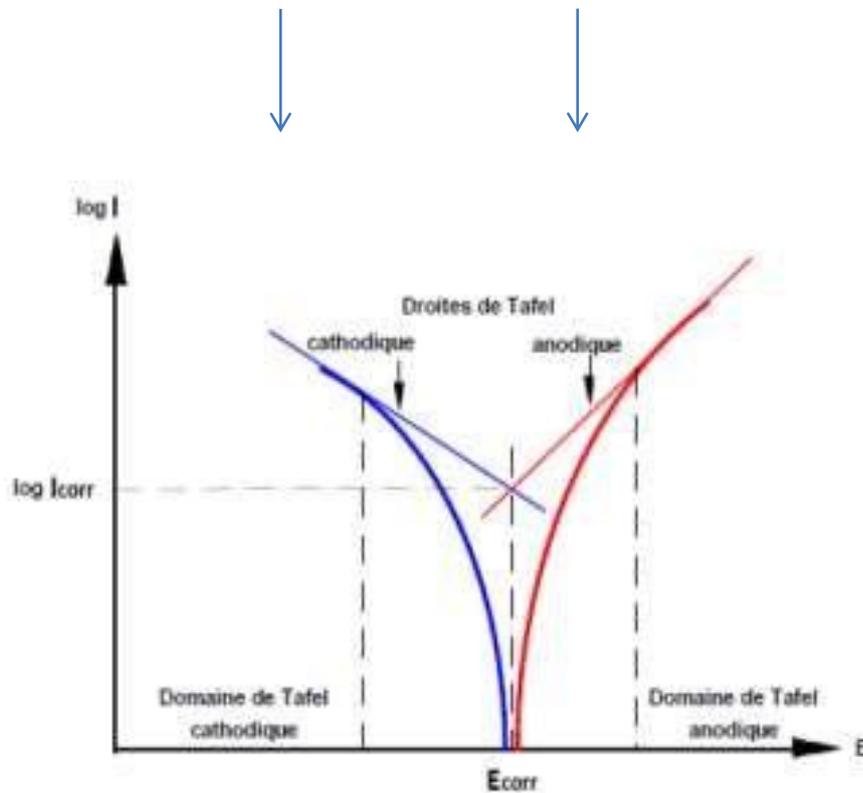


Figure III.7. Droites de Tafel.

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal (Eq III.8) et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution (Eq III.9) (dans notre cas l'oxydant est l'oxygène présent dans le sol en teneur de 20 %Pds. jusqu'à 100 %Pds.).

- Donc la réaction anodique est :



- Tandis que la réaction cathodique est :



La courbe de polarisation (**Fig III.8**) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. Dans ce cas le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre E_{rev} (réducteur) et E_{rev} (oxydant) qui correspond à des vitesses de réaction égales et opposées des deux réactions (**Eq III.8** et **III.9**). Ce potentiel est appelé potentiel mixte ou potentiel de corrosion.

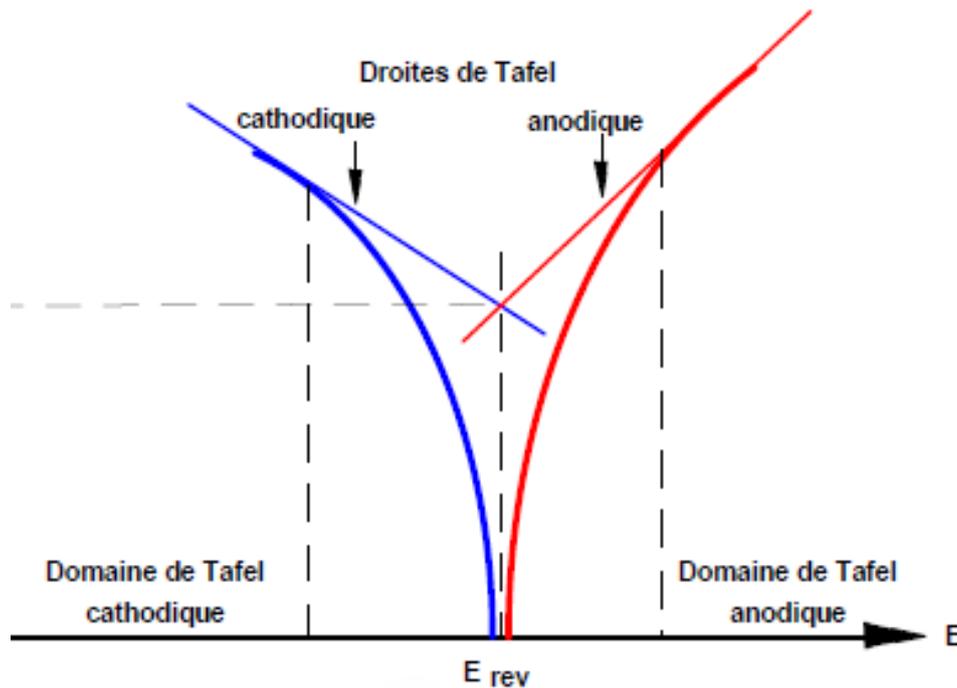


Figure III.8. Représentation schématique d'un système de corrosion.

L'analyse des courbes de polarisation stationnaires par la méthode des droites de Tafel permet d'estimer la vitesse de corrosion du système étudié [11].

III.4.1.2.2. Résistance de polarisation

La technique de résistance de polarisation, elle nous permet de déterminer la vitesse de corrosion grâce aux travaux de **M. Stern et A. Geary** [12], en mesurant le courant de corrosion I_{corr} car elle est liée directement au nombre d'électrons produits par la réaction d'oxydation du métal dans le sol humidifié (20-100 % Pds.).

III.4.2. Méthode de perte de masse (gravimétrie)

La méthode la plus précise est la mesure de la perte de masse, cependant elle présente trois inconvénients majeurs, elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai, contrairement aux méthodes précédentes qui donnent des vitesses instantanées. Pour déterminer correctement la perte de masse des échantillons de la surface corrodée d'une section de 720 mm² après avoir été enterrés dans un sol humidifié à raison de 20 à 100 %Pds. pendant une durée d'exposition de 15, 30, 45 et 60 jours. Après cela, les échantillons ont été examinés par MEB pour déterminer le type de corrosion prolongée (uniforme ou localisée) et la technique DRX pour savoir la nature de dépôts de produit de corrosion. Ces dernières ont été immergées dans une solution de HCl inhibée (500 ml de HCl + 500 ml d'eau distillée + 3,5 g d'hexaméthylène tétramine) pendant trois minutes à 25 ° C [13-18]. Par la suite, les échantillons ont été rincés à l'eau distillée et séchés à l'air. La perte du poids de l'acier du pipeline est déterminée en pesant la masse avant (m_1) et après (m_2) l'exposition au sol humidifié. La vitesse de corrosion v_{corr} de l'acier API X70 a été calculée par la relation suivante :

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho S t} \quad (\text{Eq III. 10})$$

Où v_{corr} : la vitesse de corrosion (mm/jour), $\Delta m = (m_2 - m_1)$ la perte de masse dans la solution spécifique, S : la surface (mm²), ρ : la masse volumique de l'acier ($\rho = 7,87 \text{ g / cm}^3$), et t : le temps d'exposition (jours).

Au vu de la durée de vie escomptée des canalisations de transport de gaz ou pétrole, les vitesses de corrosion acceptables sont de l'ordre de quelques micromètres [19] par an au maximum.

III.4.3. Méthodes électrochimiques transitoires

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire employée pour séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques qui peuvent se dérouler à l'interface métal/solution [20-22]. C'est une technique aussi bien qualitative que quantitative.

III.4.3.1. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours d'une réaction d'oxydo-réduction [23].

Ce schéma électrique (Fig III.9) décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté Z , qui dépend de la pulsation ($\omega = 2\pi f$).

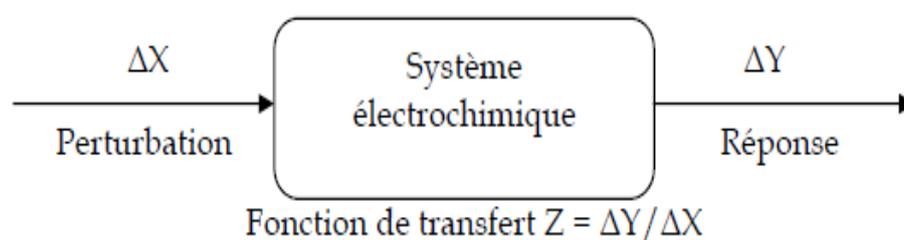


Figure III.9. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Cette méthode consiste à sur imposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence.

Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires. D'un point de vue expérimental, la précision et la commodité de la mesure détermine le signal perturbateur le plus approprié, l'analyse à l'aide d'un signal sinusoïdal se révèle souvent la plus adéquate pour les études électrochimiques. L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ (Eq III.11), est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes (Z_{re} et Z_{im}) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi = Z_{re} + jZ_{im} \quad (\text{Eq III. 11})$$

Les relations entre ces quantités sont :

- d'une part,

$$|Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2 \text{ et } \varphi = \arctan \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (\text{Eq III. 12})$$

- d'autre part,

$$Z_{re} = |Z| \cos \varphi \text{ et } Z_{im} = |Z| \sin \varphi \quad (\text{Eq III. 13})$$

Deux types de tracés sont utilisés pour décrire cette **relation III.14** dans le cas d'une interface électrochimique constituée : d'un métal encours de corrosion, l'impédance est $Z(\omega)$ avec :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + jC_{dl}\omega} \quad (\text{Eq III. 14})$$

III.4.3.1.1. Diagrammes d'impédance de Nyquist

Selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe ($-Z_{im}$ et Z_{re}) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Ils permettent de déterminer les paramètres R_s et R_{ct} de calculer les valeurs de C_{dl} . Ces diagrammes ont une allure semi-circulaire. La **figure III.10** montré le diagramme de Nyquist correspondant à une surface de métal de nuance API X70.

Les mesures d'impédance ont été réalisées à la température ambiante, après une demi-heure d'immersion, avec une amplitude de perturbation de 10 mV et un balayage en fréquence allant de 100 KHz à 10mHz a raison de 5 points par décade. La valeur de C_{dl} est alors calculée en utilisant **l'équation III.15** où f est la fréquence correspondant au point où la valeur absolue de la partie imaginaire est maximale.

$$f(-Z_{max}'') = \frac{1}{2\pi C_{dl} R} \quad (\text{Eq III. 15})$$

Où f représente la fréquence de Z imaginaire et R_{ct} est la résistance de transfert de charge.

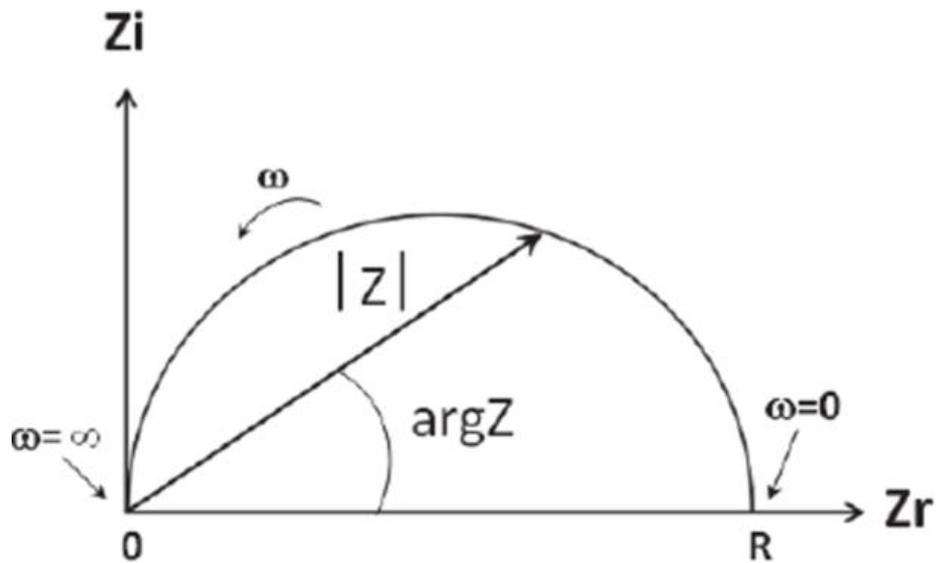


Figure III.10. Diagramme de Nyquist correspondant à une interface métal/solution.

III.4.3.1.2. Diagrammes d'impédance de Bode

Les diagrammes de Nyquist ne sont pas assez précis pour déterminer certaines boucles mal définies ou mal séparées, et ne sont pas adaptés lorsque les valeurs de R_s , R_{ct} et C_d sont très différentes.

Les diagrammes de Bode permettent de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phases ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes électriques et ou électrochimiques mis en jeu [24]. Pour un système simple, une interface métal/solution avec formation d'une double couche, les diagrammes de Bode ont une forme correspondant à la **Figure III.11**.

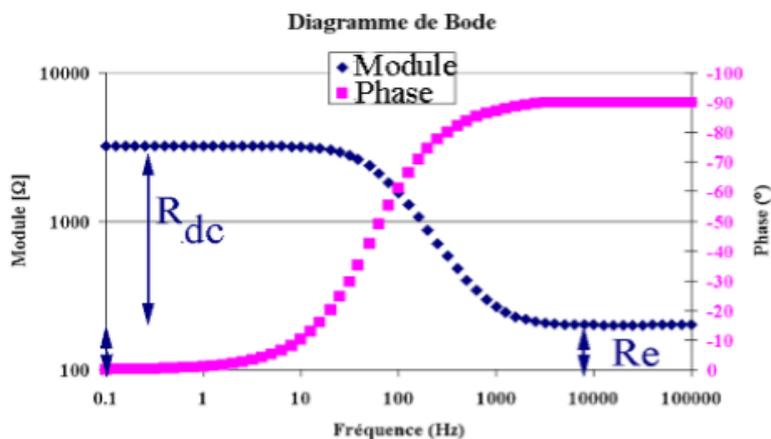


Figure III.11. Variation du module et de la phase en coordonnées de Bode correspondant à une interface métal/solution.

Il importe donc de bien préciser le rôle des circuits électriques (**Fig III.12**): ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

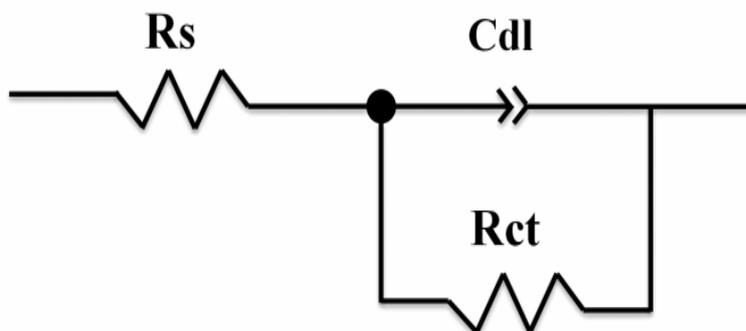


Figure III.12. Circuit équivalent représentant l'interface électrochimique métal/solution.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge par exemple) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [25].

III.5. Montage expérimental du Diagramme d'Evans

Le montage expérimental (Figure III.13) d'EVANS est constitué d'un millivoltmètre haute impédance, d'un milliampèremètre / millivoltmètre monté en série avec une résistance variable et une cellule de mesure à trois électrodes (Electrode de travail de nuance API X70 en tant que cathode, Anode en Magnésium et électrode de référence en calomel saturé) immergée dans un sol noir argileux à différentes teneurs d'humidité.

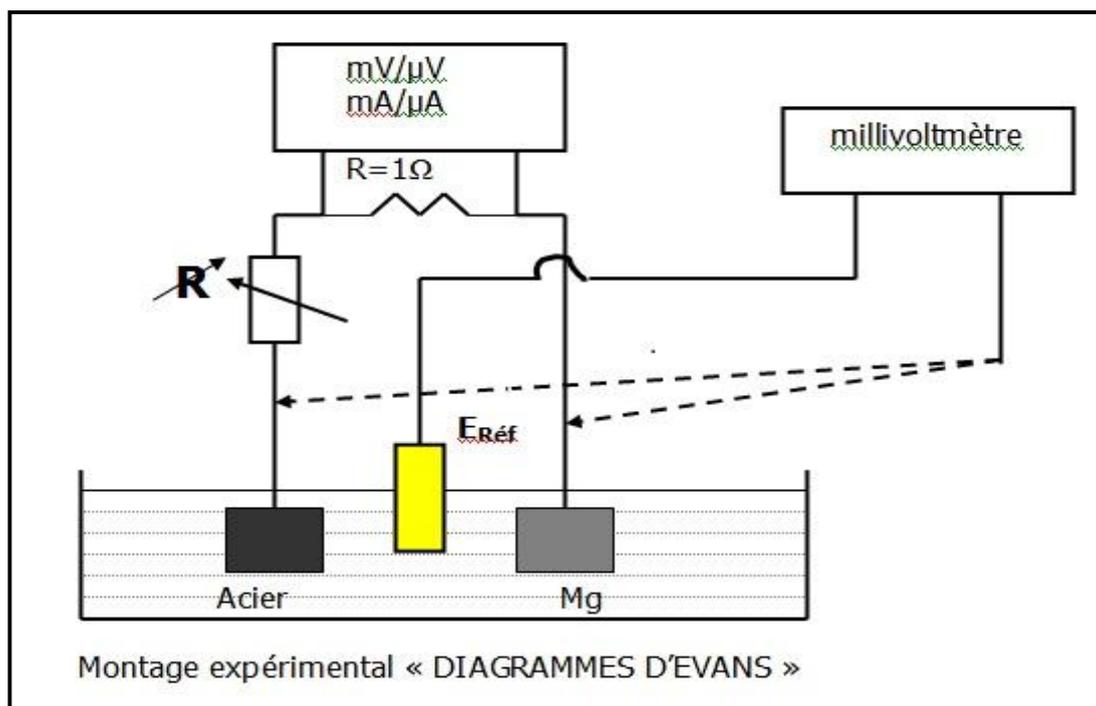


Figure III.13. Diagrammes d'Evans en présentation de trois électrodes [18].

Les diagrammes d'Evans permettent de connaître la variation des potentiels des deux métaux ou alliages de nature différente en contact l'acier et le magnésium, en fonction de l'intensité de courant qui circule dans la pile ainsi formée. On étudie dans l'électrolyte le sol noir argileux à différent teneur d'humidité où se fait la corrosion, les polarisations anodique et cathodique des deux parties métalliques en présence. Lorsque la pile de corrosion fonctionne et en agissant sur la résistance on peut tracer la courbe $E = f(I)$ pour chacun des deux métaux. Ces courbes de polarisation portent le nom de Diagrammes d'Evans.

A circuit ouvert, les deux métaux anode (Mg) et cathode (API X70) prennent un potentiel E_{a0} et E_{c0} pour un sol donné. A circuit fermé, un courant circule dans la pile, le potentiel de la cathode devient plus négatif et celui de l'anode devient plus positif. L'intensité de courant I varie, accompagnée d'une variation des potentiels anodique et cathodique, d'où le tracé des courbes $E_c = f(I)$ et $E_a = f(I)$.

Selon la pente obtenue pour chaque courbe, on peut prévoir le rôle joué par chaque électrode vis à vis de la corrosion et connaître ainsi sous quel contrôle fonctionne la pile : anodique, cathodique, mixte [18].

III.6. Caractérisations structurales

Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation d'oxyde et hydroxyde de fer, à travers l'évolution structurale, microstructurale et morphologique de la corrosion de l'acier de nuance API X70 sous forme massifs. Nous présentons dans cette partie, les différentes techniques d'analyses expérimentales utilisées lors de notre étude :

- ✓ Les observations par microscopie électronique à balayage MEB ou (SEM Scanning Electron Microscopy) qui permettent obtenir la morphologie du matériau à une échelle de l'ordre 200 μm .
- ✓ Les analyses par microsonde électronique EDS (spectroscopie dispersive) renseignent sur la composition chimique du matériau et permettent aussi de suivre l'évolution de corrosion.
- ✓ La diffraction des rayons X, cette technique permet l'identification les phases cristallines des structures existantes dans les particules des matériaux.

III.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technologie de la microscopie électronique à balayage MEB, ou SEM Scanning Electron Microscopy, utilisée en métallographie sont généralement équipées d'une microsonde à dispersion d'énergie (EDS).

Ce sont des outils très communément répandus pour la caractérisation microstructurale des matériaux qui permettent d'obtenir à la fois des renseignements relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants, des informations cristallographiques et compositionnelles.

III.6.1.1. Principe

La MEB, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur l'utilisation d'un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique.

Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief accompagnée par la composition chimique de la surface.

III.6.1.2. Appareillage de microscope électronique à balayage

L'instrument de MEB permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement activés par des tensions d'accélération d'environ 1 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

Dans notre étude nous avons utilisé Le microscope électronique à balayage MEB équipé avec l'EDS (**Fig III.14.a**) de type de ZEISS EVO MA 25 disponible à la direction de recherche appliquée DRA Annaba.

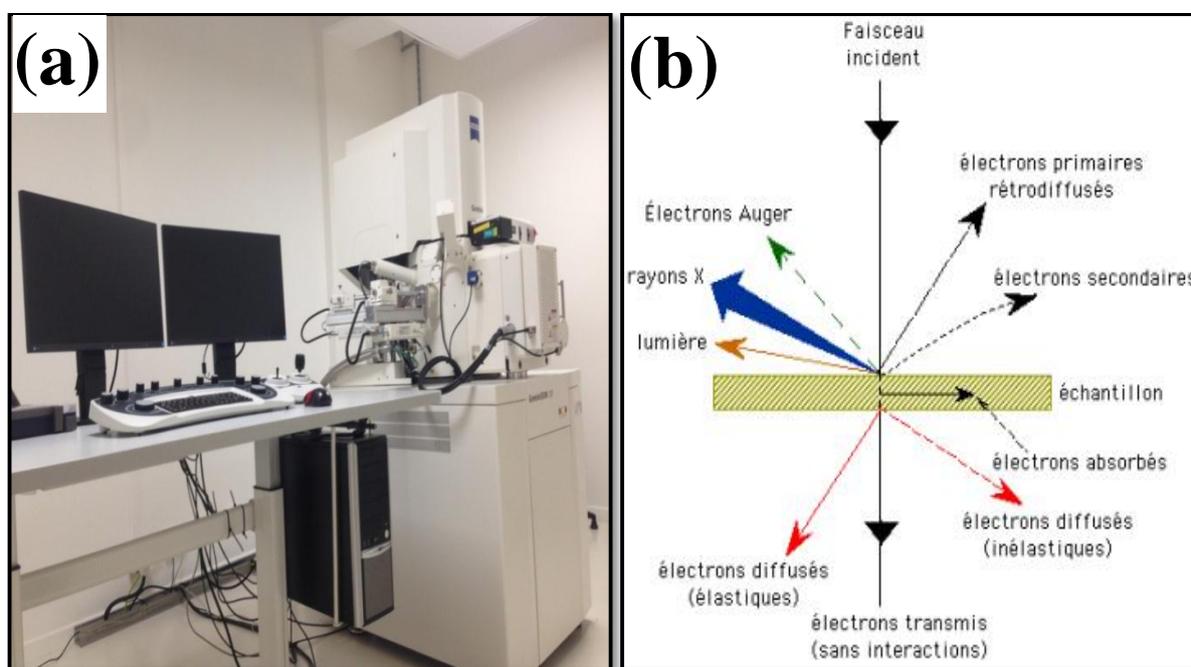


Figure III.14. (a) Microscope électronique à balayage MEB type de ZEISS EVO MA2. (b) Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon.

III.6.1.2.1. Les électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

Les électrons secondaires sont caractérisés à la sortie de l'échantillon par: une zone d'émission peu supérieure à la zone d'impact primaire, une faible énergie cinétique, et une information topographique de l'échantillon.

III.6.1.2.2. Les électrons rétrodiffusés

Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Il ressort sans perte d'énergie, en gardant son énergie cinétique et sa quantité de mouvement. Il n'a pas échangé d'énergie avec les atomes de l'échantillon. Il a subi une interaction coulombienne avec les atomes diffuseurs. C'est le processus d'interaction ou diffusion élastique. L'électron incident est rétrodiffusé élastiquement.

Les centres diffuseurs qui induisent dans leur environnement un champ électrique très intense peuvent faire subir à l'électron un changement de direction allant jusqu'à 180° [26]. Plus le numéro atomique de l'atome est élevé, plus le signal est intense et plus la zone de l'image est claire. C'est le contraste de phase. L'image obtenue est donc on fonction de la composition chimique de l'échantillon.

III.6.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Pour une meilleur caractérisation globale, ont été basée sur les techniques d'application classique d'analyse de surface [27-29], développées pour les matériaux par la diffraction des rayons X, cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin [30,31] c'est à dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent [32,33]. Elle a été largement utilisée pour la détermination des phases cristallines des échantillons.

En premier lieu, nous présentons le diffractomètre de base utilisé pour cette étude, ensuite nous donnons un rappel succinct sur les types de diffractomètres équipés par anticathode de cuivre. Par la suite, nous nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus en fonction du taux d'humidité à différentes durées d'exposition.

III.6.2.1. Principe

La méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure des matériaux [34,35], polycristallins et monocristallins sous forme massifs ou en couches minces ou en poudres, le principe d'analyse par diffraction consiste [36] à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ [37,38] : ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté.

III.6.2.2. Description de la diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations quantitatives et qualitatives sur les différentes phases étudiées. La taille et la structure cristalline, microdéformation ainsi que l'évolution des paramètres de la maille ou la proportion relative de chacune des phases, sont autant des informations facilement accessibles par cette méthode [x, y, c].

Les analyses radiocristallographiques sont obtenues grâce au diffractomètre. Il est équipé d'une anticathode avec la radiation $K\alpha$, sur les différentes familles des plans réticulaires hkl appelés les indices du plan [39-41] séparées par une distance d (distance inter réticulaire), λ longueur d'onde et θ l'angle d'incidence cette condition de diffraction vérifie la **loi de Bragg** qui s'exprime sous la forme [42,43].

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{Eq III. 16})$$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé ordre de diffraction, et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Le phénomène d'interférence entre les différents ordres de diffraction va permettre une énergie suffisante des rayons X pour être détectés (Fig III.15).

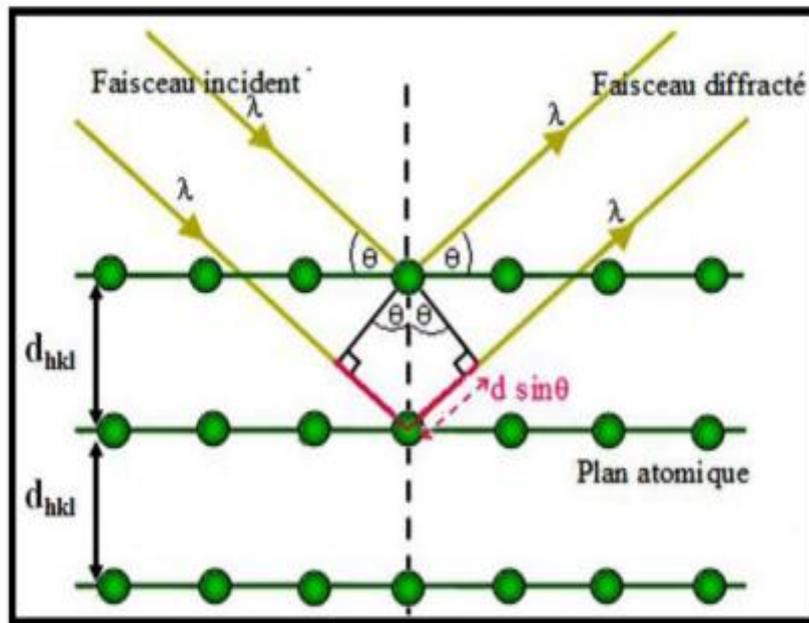


Figure III.15. Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins.

La diffraction des rayons est l'une des rares méthodes non destructives permettant de distinguer les différentes formes polycristallines d'un matériau.

III.6.2.3. Type de diffractomètre utilisé

Pour signaler les échantillons à base de fer, il est préférable d'utiliser un diffractomètre équipé d'une anticathode plus conventionnelle de type de cuivre et cela pour deux principales raisons, à savoir

- Les échantillons à haute teneur en fer, le bruit de fond lié à l'absorption des atomes Fe, est nettement inférieur pour le rayonnement de Mo par rapport à celui de Cu.
- La plus courte longueur d'onde (réflexions) par rapport aux autres : ce qui est un point important afin d'obtenir une analyse structurale beaucoup précise.

III.6.2.3.1. Diffractomètre équipé d'une anticathode de Cuivre

Pour les échantillons sous forme massifs nous avons effectué les expériences de diffraction des rayons X avec un diffractomètre de type *Rigaku Ultima IV* (Fig III.17) en géométrie *Bragg-Brentano*.

Dans une telle configuration, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement (Fig III.16).

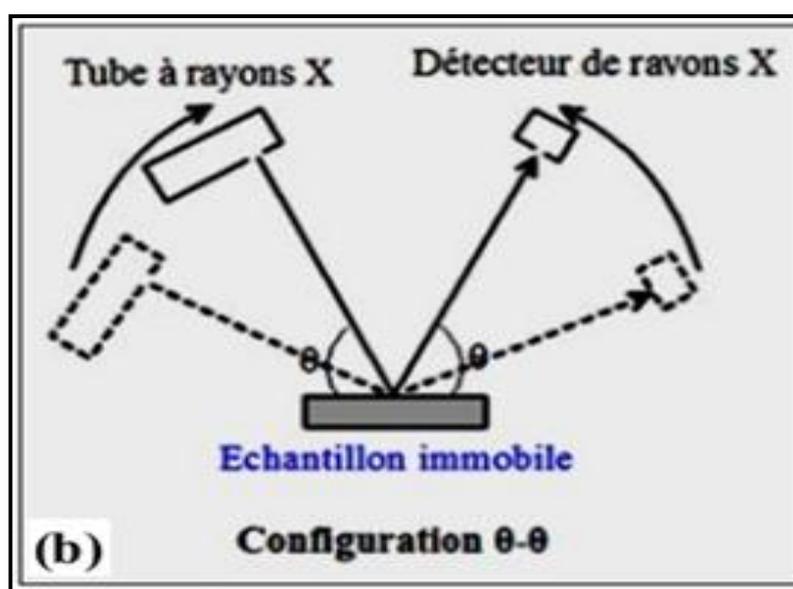


Figure III.16. Montage de Bragg-Brentano $\theta-\theta$.

III.6.2.4. Appareillage

Le dispositif expérimental employé pour effectuer les analyses de caractérisation est un diffractomètre *Rigaku Ultima IV* existant au centre de recherche *URAM Annaba Algérie* (Fig III.17) où nous avons pu réaliser nos analyses. L'appareil est équipé par un générateur électronique ultrarapide connecté à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation de mesures, la programmation des différents modes analytiques [44].

Les enregistrements des spectres de diffraction des rayons X, au cours de nos expériences sont été réalisés à température ambiante (25°C).

Le faisceau des rayons X est généré par un tube à anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$, en utilisant la radiation $K\alpha$ dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ avec un pas de balayage $\Delta(2\theta) = 0,02$. Dans notre cas, nous avons placé Les échantillons en position horizontale d'un mouvement de rotation avec une haute tension du générateur de rayon X.



Figure III.17. Diffractomètre du type Rigaku Ultima IV.

Une fois que les échantillons placés et les paramètres sont injectés, l'expérience est lancée et l'enregistrement est instantané. A la fin de l'expérience, le tracé des courbes donnant l'intensité en fonction 2θ est enregistrée. Cette courbe nous a permis d'identifier les phases formées sur surface de métal en présence du composé de référence dans une base de données.

Références bibliographiques

- [1] Spec. A.P.I. 5L: Specification for line pipe. American Petroleum Institute: Washington, DC, USA (2012).
- [2] **D. Hejazi**, A.J. Haq, N. Yazdipour, D.P. Dunne, A. Calka, F. Barbaro et E.V. Pereloma. Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking. *Materials Science and Engineering: A* 551 (2012) 40–9.
- [3] **O. Pritchard**, S.Hallett. Hand et T.S. Farewell. Soil corrosivity in theUK–Impacts on Critical Infrastructure. ITRC-Infrastructure Transitions Research Consortium, Cranfield University (2013).
- [4] **A.I.M. Ismail** et A.M. El-Shamy. Engineering behavior of soil materials on the corrosion of mild steel. *Applied clay science* 42 (3-4) (2009) 356–362.
- [5] **A.M. El-Shamy**, M.F. Shehata et A.I.M. Ismail. Effect of moisture contents of bentonitic clay on the corrosion behavior of steel pipelines. *Applied clay science* 114 (2015) 461–466.
- [6] **M. Roche**. La protection cathodique: une technique mature mais à employer avec compétence. *Matériaux & Techniques* 99 (1) (2011) 35-39.
- [7] **M. Mehanna**. Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers: Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*. Diss (2009).
- [8] **N. Abdelkader**. La corrosion des aciers dans le béton à l'état passif et par carbonatation : Prise en compte des courants galvaniques et des défauts d'interface acier–béton. Diss. Université de Toulouse III–Paul Sabatier, (2010).
- [9] **D. Landolt**. *Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux*. Presses universitaires et polytechniques romaines (1993).
- [10] **J. Philibert**, A. Vignes, Y. Brechet et P. Combrade. *Métallurgie du minerai au matériau*, Ed. (1998).
- [11] **B. Tremillon**. *Electrochimie analytiques et réactions en solution : traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation: manuel d'enseignement: niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs*. Réactions en solution. Masson, (1993).
- [12] **M. Stern** et AL. Geary. Electrochemical polarization: A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal Electrochemical society*, 104 (1) (1957) 56.

- [13] **A.S.T.M. Standard.** Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimen. American Society for Testing and Materials G1-03 (2011).
- [14] **Z.H.U. Min,** D.U. Cuiwei, L.I. Xiaogang, , L.I.U. Zhiyong, L.I. Yueqiang et H.U.A.N.G. Liang. Corrosion Behavior of Pure Copper in Beijing Soil Environment. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection 33 (4) (2013) 306-310.
- [15] **W.M. Wu,** D. Li et H.Y. Du. The effect of corrosion inhibitor in hydrofluoric acid medium. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 750 (2013) 2258–2262.
- [16] **Y.T. Horng,** F.I. Wei, S.C. Shen, C.M. Lee, C.F. Tu et H.C. Shih. The corrosion behaviors of mild steel with hexamethylenetetramine inhibitor in pickling process. Journal Chin. Corros. Eng. 17 (2003) 161–8.
- [17] **E. Bayol,** K. Kayakirilmaz et M. Erbil. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. Materials Chemistry and Physics 104 (1) (2007) 74–82.
- [18] **K. Belmokre.** Contribution à l'étude du comportement des revêtements extérieurs soumis à protection cathodique. Université de Constantine (1998).
- [19] **S. Gastaud.** Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Diss, Lyon, INSA. (2002).
- [20] **A. Fattah-Alhosseini,** A. Saatchi, M.A. Golozar et K. Raeissi. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel. Electrochimica Acta. 54 (13) (2009) 3645-3650.
- [21] **G. Galicia,** N. Pebere, B. Tribollet et V. Vivier. Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy. Corrosion Science. 51 (8) (2009) 1789-1794.
- [22] **C. Gabrielli.** Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement P2210 (1998).
- [23] **S. Franger.** Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium. Diss. Paris 6 (2001).
- [24] **C. Gabrielli,** M. Keddam, H. Takenouti, V. QuangKinh et F. Bourelrier. The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique. Electrochimica Acta. 24 (1) (1979) 61-65.

- [25] **I. Epelboin**, M. Keddou et H. Takenouti. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2 (1) (1972) 71-79.
- [26] **T. Bouarroudj**. Contribution à la connaissance de l'effet bactéricide et la cytotoxicité des oxydes nanocristallins. Diss. Université de Badji Mokhtar, (2017).
- [27] **O. Boutouaba**. Elaboration et caractérisation de quelques nuances d'alliages à base de Fe et d'Al contenant des additions Ce, Nb et Ti. Diss. (2013).
- [28] **M. Gherib**. Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructurés et leurs propriétés. Diss. (2013).
- [29] **S. Azzaza**. Propriétés microstructurales et magnétiques d'un alliage nanostructuré à base de FeCo. Diss. Université de Badji Mokhtar, (2009).
- [30] **K. Kheloui**. Elaboration de l'intermétallique FeAl utilise comme renfort particulaire dans les matériaux composites. Diss. Université Mouloud Mammeri, (2011).
- [31] **H. Meziani**. Elaboration d'un composite WC/Cu par infiltration. Diss. Université Mouloud Mammeri, (2013).
- [32] **G. Cao**. Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties and applications. World scientific (2004).
- [33] **M.L. Benariba**. Elaboration de nano structures. (2008)
- [34] **K. J. Murata** et M. B. Norman. An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science*. 276 (9) (1976) 1120-1130.
- [35] **M. Sahli**. Synthèse élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. Diss. Univ Ferrés Mentouri Constantine. (2015).
- [36] **B.D. Eddine**. Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Semi-conducteurs. Diss. Université Mentouri Constantine. (2017).
- [37] **N. Boudinar**. Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructurées à base de fer. Diss. Université Badji Mokhtar Annaba. (2011).

- [38] **N. Zerniz**. Etude des propriétés physico-chimiques des poudres nanostructures à base de fer obtenues par broyage à haute énergie. Diss. Université Badji Mokhtar Annaba. (2016).
- [39] **R. Ouahes**. JP Eberhart Analyse structurale et chimique des matériaux. Dunod, Paris, 1989 (in French), xiv+ 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04. 018797.9." Clay Minerals 25(2) (1990) 245-245.
- [40] **A. Pandikumer**, S. Murugesan et R. Ramaraj. Functionalized silicate sol– gel-supported TiO₂–Au core–shell nanomaterials and their photoelectrocatalytic activity. ACS applied materials & interfaces 2 (7) (2010) 1912-1917.
- [41] **K. Akkouche**. Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticule Fe₅₀, Co₅₀ élaborées par mecanosynthèse. Diss. Université M'hamed Bougara Boumedes. (2010).
- [42] **W. Djeghboub**. Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation. Diss. Université Mentouri Constantine. (2010).
- [43] **N. Boukherroub** et A. Guittoum. Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mecanosynthèse. Diss. Université M'hamed Bougara Boumedes. (2015).
- [44] **N. Boukherroub**. Elaboration et étude des propriétés structurales et hyperfines des nanomatériaux Fe_{100-x} Al_x. Diss. Université M'hamed Bougara Boumedes. (2010).

CHAPITRE IV

Résultats des Etudes Electrochimiques

Au cours de cette étude, les tubes industriels en acier à haute limite d'élasticité de grade API X70 (selon l'American Petroleum Insitut) utilisés pour la canalisation du pétrole et gaz ont été étudiés. La caractérisation électrochimique et l'étude de comportement de l'acier, se font en réalisant des essais de potentiel d'abandon, Tafel, les impédances dans le sol pour les différents taux d'humidité 20 %Pds. jusqu'à 100 %Pds. Ensuite, on effectue l'analyse microstructurale et fractographique au moyen de l'examen métallographique, la microscopie optique et électronique a balayage (MEB), celle des phases à l'aide de la diffraction des rayons X.

IV.1. Résultats et discussion des études électrochimiques

IV.1.1. Potentiel à circuit ouvert

Avant d'étudier le comportement électrochimique (domaines cathodique et anodique) de l'acier API X70 enfoui dans le sol à différentes teneurs en eau, nous avons suivi l'évolution de son potentiel de circuit ouvert (OCP) en fonction du temps pendant 30 minutes.

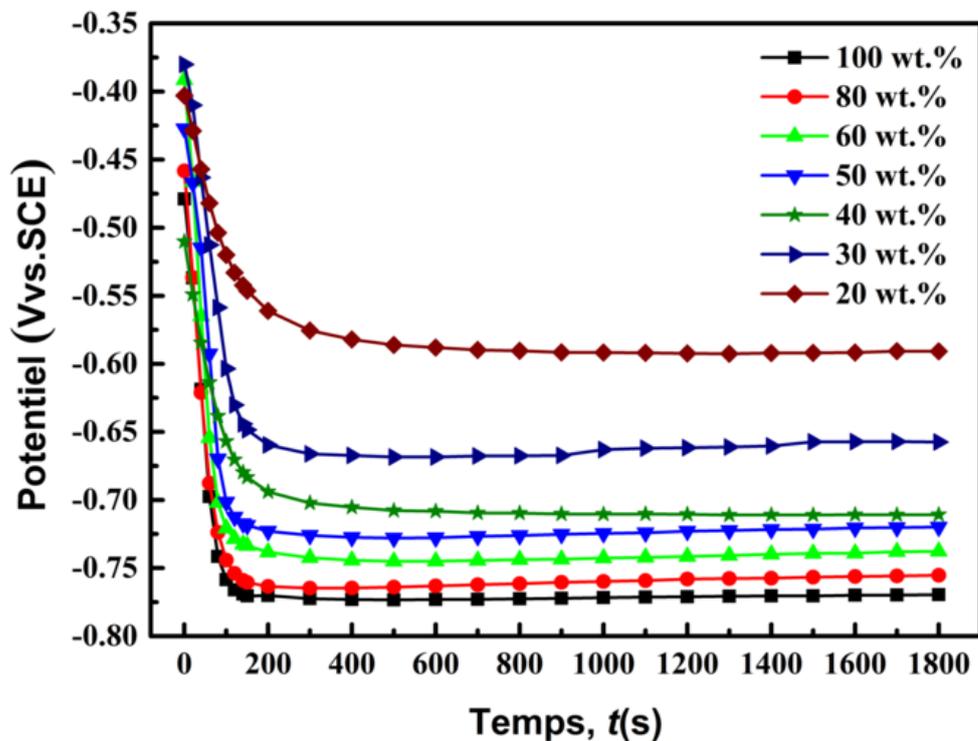


Figure IV.1. Potentiel d'EOCP en fonction du temps de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidités.

A partir des courbes représentées sur la [figure IV.1](#), on remarque clairement que la teneur en humidité affecte fortement l'OCP. Lorsque la teneur en humidité augmente, l'OCP passe à des valeurs plus électrochimiquement actives. Généralement, cette tendance indique soit une augmentation du courant partiel de l'anode, soit une diminution du courant partiel de la cathode. Dans notre cas, si l'on admet l'effet de l'humidité, ce décalage de potentiel peut être attribué à la dépolarisation cathodique, donc à une augmentation de la vitesse de corrosion.

On peut également en déduire que le déplacement du potentiel vers des valeurs plus électro-négatives est un indicateur de la dégradation du substrat en fonction de la teneur en humidité.

IV.1.2. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X70 en fonction de la teneur en humidité (Fig IV.2) ont une tendance similaire pour la zone anodique, indiquant un processus de corrosion similaire, ce qui est en bon accord avec la littérature [1,2].

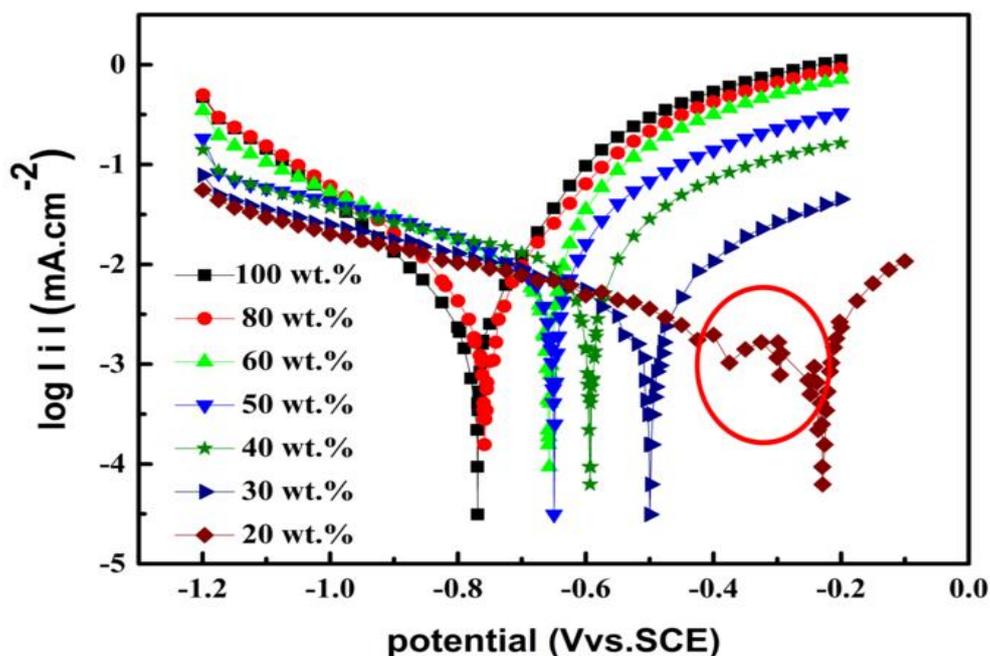


Figure IV.2. Courbes de polarisation de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidités.

De plus, on peut remarquer une montée brusque de la branche anodique, reflétant la dissolution accélérée du métal due à la présence d'oxygène dans les sites cathodiques et la consommation excessive d'électrons produite par la réaction anodique. Ce phénomène est connu pour les métaux et les alliages dans les solutions neutres [3], où le processus cathodique est principalement régi par la réduction de l'oxygène.

Cependant, l'examen des courbes montre que la forme des branches de la cathode, enregistrée pour des teneurs en humidité de 80 % Pds. et 100 % Pds, diffère de celles des autres teneurs en humidité. Cela peut être attribué à l'activité cathodique de l'oxygène.

Tableau IV.1. Paramètres de corrosion de l'acier X70 tirés des courbes de polarisation.

Humidité du Sol (%Pds.)	Ecorr (mV.SCE)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ba (mV)	bc (mV)
20	-228,592	0,703	5,351	343,6
30	-500,613	2,111	112,3	212,8
40	-594,680	4,248	140,6	295,8
50	-649,537	5,708	111,1	290,80
60	-657,097	2,738	124,00	152,20
80	-758,636	1,958	104,10	135,20
100	-769,185	1,275	52,80	237,60

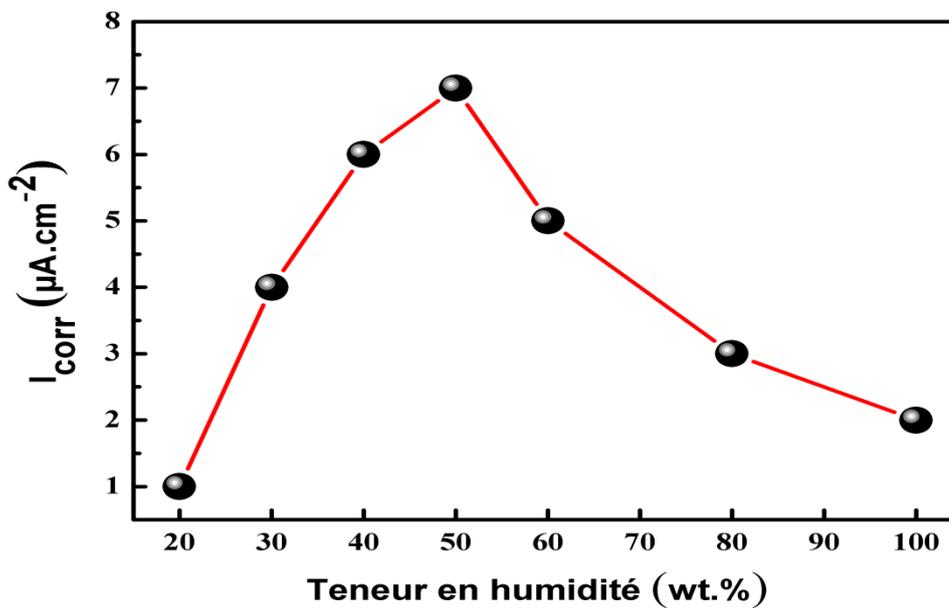


Figure IV.3. Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidités.

Les densités de courant de corrosion sont déterminées par extrapolation des lignes Tafel cathodiques et anodiques au potentiel de corrosion qui sont directement liées à la teneur en humidité. Les résultats montrent une augmentation progressive de la densité de courant de corrosion de 0,703 à 5,708 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une teneur en humidité comprise entre 20 et 50 %Pds. (**Fig IV.3**). Cependant, au-delà de 50 %Pds, nous avons enregistré une petite variation de la densité de courant de corrosion. Un tel comportement a été rapporté par d'autres chercheurs. La corrosion maximale est obtenue pour une teneur en humidité comprise entre 25 et 35 %Pds, puis diminue pour une teneur en humidité plus élevée [4,5]. Selon les résultats, on peut déduire que les valeurs de taux de corrosion sont maximales pour l'humidité du sol de 50 %Pds, ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés par **A.I.M. Ismail et al.** Pour les coupons en acier doux [6]. Par conséquent, ces études ont démontré que la variation du taux de corrosion en fonction de la teneur en humidité dépend du type de sol [7].

Comme nous l'avons noté précédemment, pour les sols à faible et à très forte teneur en humidité, les valeurs de densité de courant de corrosion sont faibles. Dans les sols à faible teneur en eau, l'hydratation des ions de fer est incomplète, par conséquent, l'ionisation du fer dans le sol devient limitée, ce qui entraîne une faible valeur de densité de courant de corrosion.

D'autre part, lorsque la teneur en humidité augmente jusqu'à 50 %Pds, la densité de courant de corrosion augmente également pour atteindre une valeur maximale (**Fig IV.3**). Cependant, comme la teneur en oxygène diminue lorsque la teneur en humidité du sol de 80 %Pds. et 100 %Pds. augmente, les valeurs des densités de courant de corrosion diminuent.

Neale et al [8] ont montré que la diffusion de l'oxygène diminue significativement lorsque la teneur en humidité du sol est proche de la saturation, ce qui entraîne une diminution des densités de courant de corrosion entraînant des taux de corrosion plus faibles. Dans notre cas, le phénomène inverse est observé, avec l'augmentation de la teneur en humidité de 20 à 50 %Pds, on peut noter une augmentation des densités de courant de corrosion et par conséquent une accélération de la dissolution du matériau.

IV.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est un outil fiable pour la caractérisation complète de l'interface (matériau/électrolyte), comme les mécanismes de réaction électrochimique basse et haute fréquence, et l'obtention des paramètres électrochimiques impliqués dans le processus de corrosion [9,10].

Dans notre étude, nous avons utilisé les diagrammes de Nyquist (**Fig IV.4**) pour étudier l'effet de l'acier API X70 enfoui dans le sol à différents teneurs en humidité (25 ± 1 ° C), obtenu après 30 minutes d'immersion en circuit ouvert.

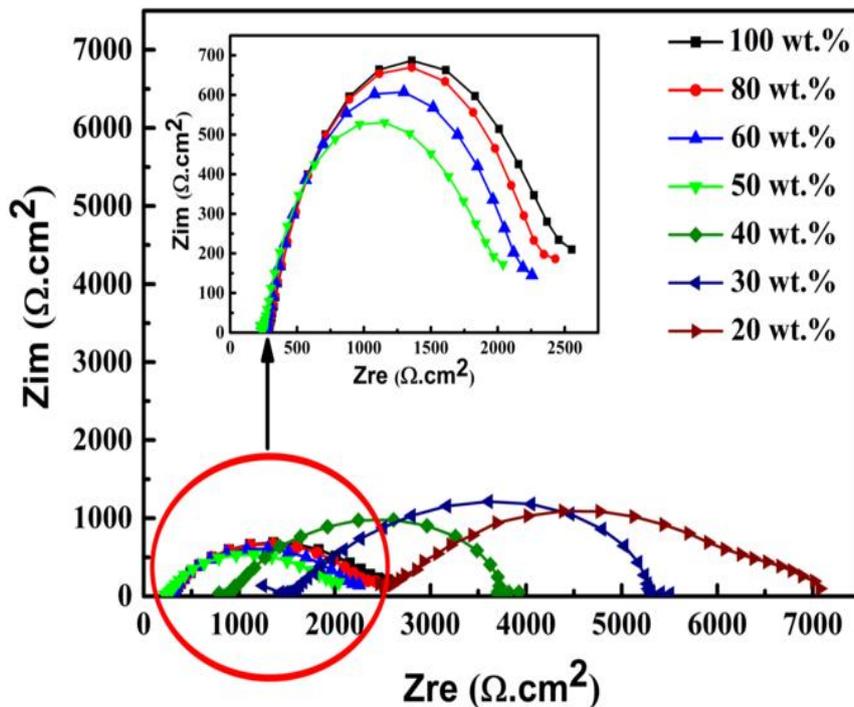


Figure IV.4. EIS Diagrammes de Nyquist de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidité.

A partir de ces diagrammes, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge qui sont calculées par la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe réel comme suggéré par **Moretti et al [11]** et la capacité double couche, C_{dl} , est déterminée selon l'équation suivante:

$$f(-Z''_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_{ct}} \quad (\text{Eq IV.4})$$

Où f représente la fréquence de Z imaginaire et R_{ct} est la résistance de transfert de charge.

Les valeurs des paramètres électrochimiques calculés pour différentes teneurs en humidité obtenues par EIS sont résumées dans le [tableau IV.2](#).

Tableau IV.2. Valeurs des paramètres R_s , R_{ct} et C_{dl} obtenus pour l'acier API X70 en fonction de la teneur en eau.

Humidité du Sol (%Pds.)	R_s ($k\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)
20	2,373	4,70	5,351
30	1,247	4,25	14,96
40	0,789	3,92	20,31
50	0,222	1,81	219,1
60	0,239	2,01	197,30
80	0,267	2,16	184,10
100	0,262	2,29	173,70

Ces résultats montrent que la résistance à la corrosion est légèrement affectée pour une faible teneur en humidité de 20 à 30 %Pds. A côté de cela, l'existence du bruit de fond dans la branche cathodique ([Fig IV.2](#)) confirme également la résistance élevée aux électrolytes qui inhibe le processus de corrosion. Cependant, avec une augmentation supplémentaire de la teneur en humidité du sol, une diminution progressive de R_{ct} est enregistrée à 1,81 $k\Omega.cm^2$ à 50 %Pds. ([Fig IV.5](#)), indiquant que les réactions électrochimiques à l'interface métal/sol deviennent plus rapides avec une teneur en humidité plus élevée. Cela entraînera par conséquent une réduction significative de la résistance à la corrosion de l'acier API X70 avec une augmentation du taux de corrosion.

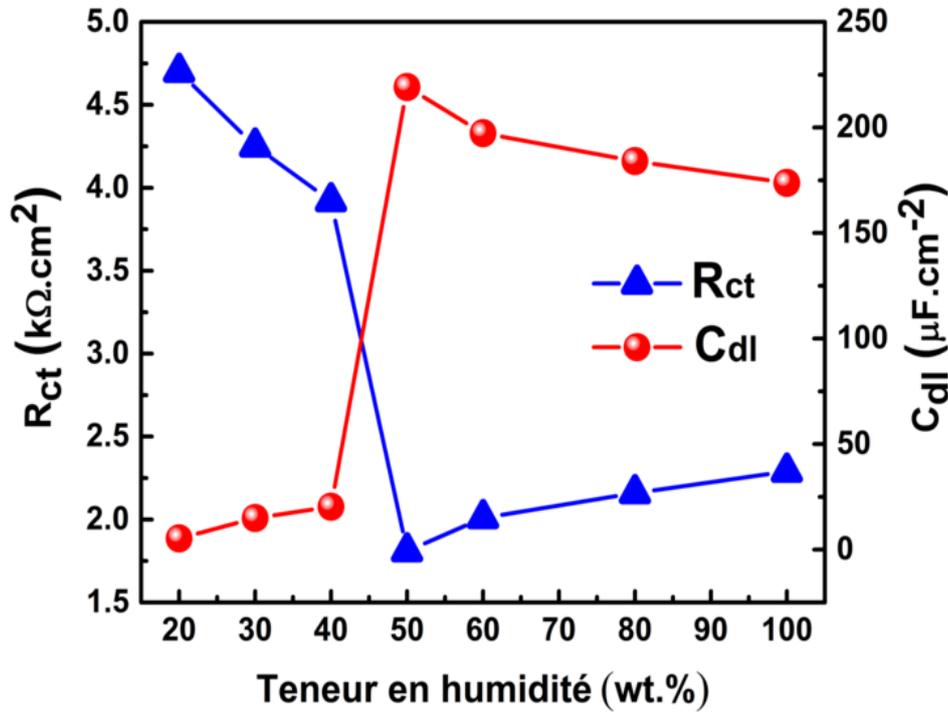


Figure IV.5. Variation des paramètres C_{dl} et R_{ct} de l'acier API X70 après exposition au sol à différents taux d'humidités.

D'autre part, l'augmentation de la capacité de la double couche en fonction de la teneur en humidité révèle une augmentation de la rugosité de surface. La **figure IV.2** confirme la tendance à l'augmentation de la cinétique de corrosion pour une teneur en humidité de 20 à 50 %Pds. Au-delà de 50 %Pds, les réactions électrochimiques conduisant à la dissolution du matériau sont favorisées. Un décalage des diagrammes d'impédance enregistrés pour les faibles teneurs en humidité est le résultat d'une augmentation de la résistance du sol.

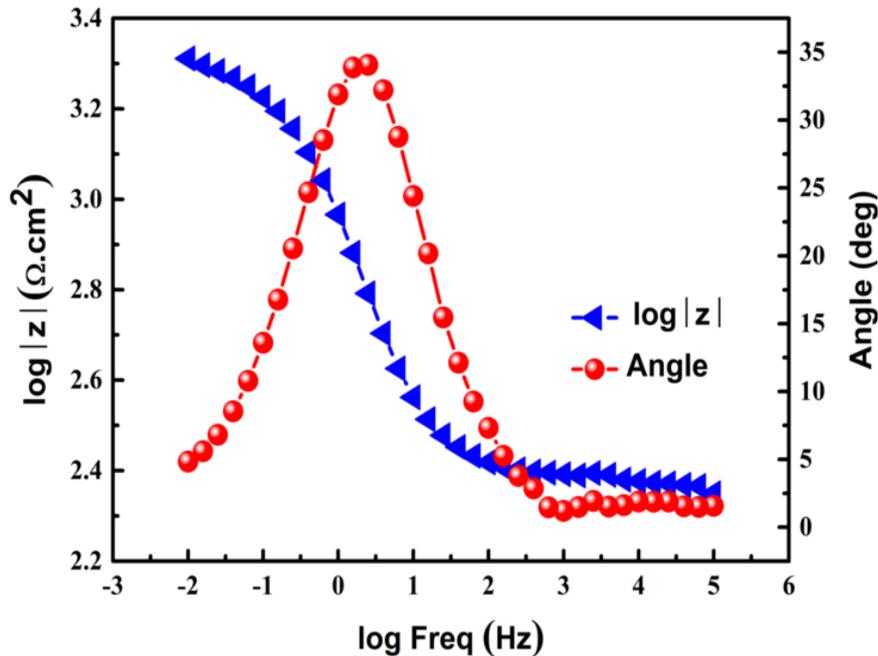


Figure IV.6. Diagramme de Bode de l'acier API X70 après exposition au sol à 50 %PdS. d'humidité.

La **Figure IV.6** illustre un exemple typique de la représentation complémentaire du diagramme de Bode. On peut remarquer que pour une gamme complète de teneur en humidité de 50 %PdS, un seuil capacitif principal est observé. Le type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge, tel que rapporté dans la littérature [12,13]. En fait, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode.

IV.1.4. Circuit électrique équivalent

L'analyse du diagramme d'impédance permet la recherche d'un circuit électrique équivalent capable de mieux interpréter le comportement de l'interface métal/sol, ce qui devrait être compatible avec la forme des courbes courant-tension stationnaires. En conséquence, le circuit équivalent donnant une description appropriée du modèle EIS obtenu est donné à la **Figure IV.7**, où les diagrammes illustrent un condensateur (C_{dl}) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_{ct}), et en série avec la résistance du sol (R_s).

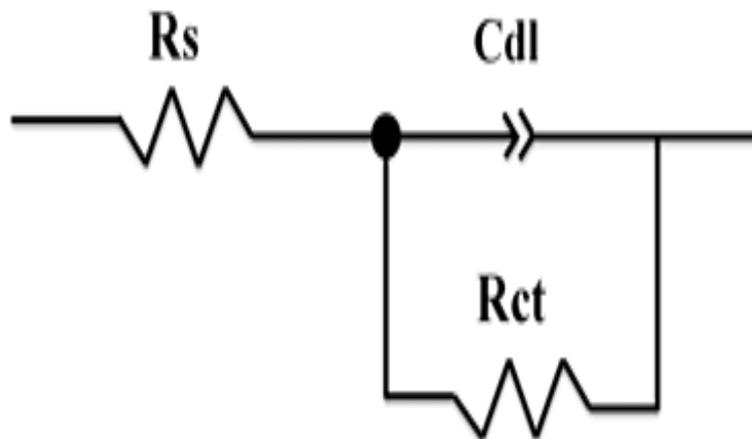


Figure IV.7. Le modèle de circuit équivalent électrochimique utilisé pour l'EIS de l'acier API X70 exposé à l'humidité du sol.

Enfin, il peut être noté que ces résultats sont assez cohérents avec ceux obtenus par des techniques stationnaires, où à une teneur en humidité de 50 %Pds, la densité de courant de corrosion nominale est plus élevée. La résistance de transfert augmente lorsque la teneur en humidité augmente de 80 à 100 %Pds. Ceci est probablement dû à la formation de produits de corrosion qui peuvent bloquer physiquement les sites actifs anodiques de la surface de l'acier API X70, conduisant ainsi à une réduction de la densité de courant de corrosion associée à une augmentation de la résistance de transfert. Selon la littérature antérieure [7,14], les produits de corrosion formés sont généralement composés d'oxyde de fer et d'hydroxydes, tels que Fe_2O_3 , $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ ou par plus l'augmentation de pH joue un rôle très important dans les phénomènes de corrosion en milieu sol, en effet, certains composés en solution peuvent précipiter avec l'augmentation de pH [15] il est que la présence de calcium et de magnésium peut conduire à la formation de dépôts calco-magnésiens, peuvent faire passer le métal d'un état de corrosion à un état d'immunité ou de passivation [16-19].

IV.2. Analyse de la Morphologie de la surface par MEB à différents taux d'humidité

IV.2.1. Après 15 jours d'exposition dans le sol humidifié

La surface de l'acier de pipe API X70 après exposition à différentes teneurs en eau a été étudiée par MEB. La morphologie (**Fig IV.8**) de surface joue un rôle important dans l'activité de corrosion de pipe à nuance API X70 dans le sol à différentes teneurs en humidité. Il ressort clairement de ces figures que la corrosion de l'acier API X70 enfoui dans le sol humidifié pendant 15 jours n'est pas totale, plutôt on assiste à une corrosion localisée par piqûres d'acier API X70 enfouie dans le sol humide à 20 %Pds. (**Fig IV.8a**). A une teneur en humidité relativement plus élevée de 50 %Pds, une attaque agressive se produit sur toute la surface.

Cependant, à une teneur en humidité beaucoup plus élevée de 100 %Pds. pendant 15 jours d'exposition, la surface semble moins attaquée. Ceci peut être attribué à la formation d'une couche de produits de corrosion et un dépôt calco-magnésien qui empêchait temporairement un processus de dégradation supplémentaire en limitant l'accès de l'oxygène à la surface.

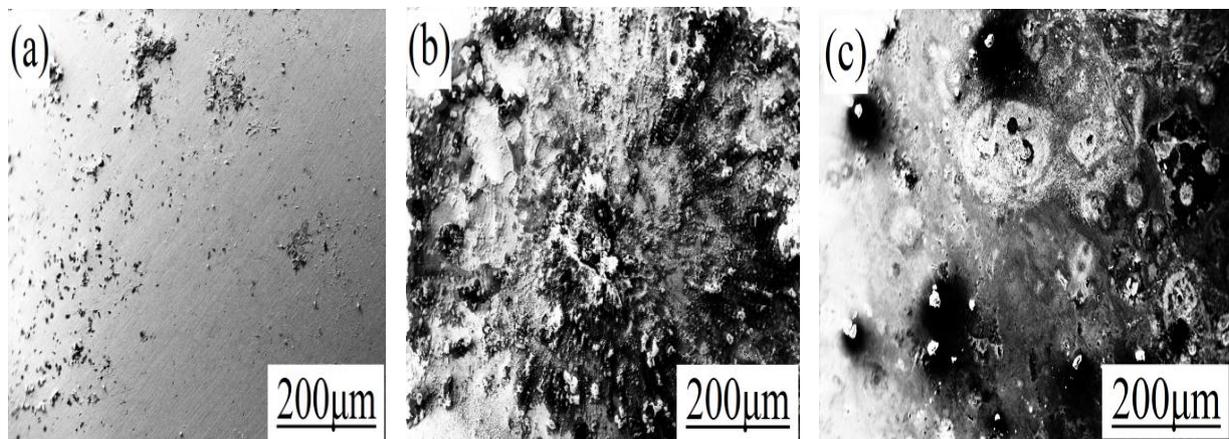


Figure IV.8. Les morphologies microscopiques de la surface des aciers API X70 après 15 jours d'exposition au sol à diverses teneurs en humidité (a) 20 %Pds, (b) 50 %Pds. et (c) 100 %Pds.

IV.2.2. Après 30 jours d'exposition dans le sol humidifié

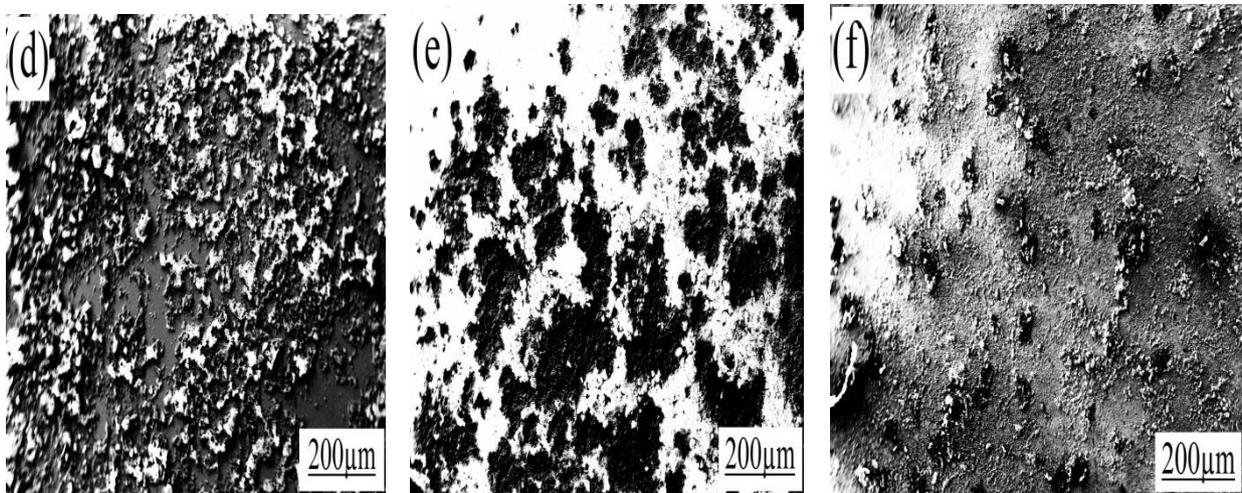


Figure IV.9. Les morphologies microscopiques de la surface des aciers API X70 après 30 jours d'exposition au sol à diverses teneurs en humidité (a) 20 %Pds, (b) 50 %Pds. et (c) 100 %Pds.

IV.2.3. Après 45 jours d'exposition dans le sol humidifié

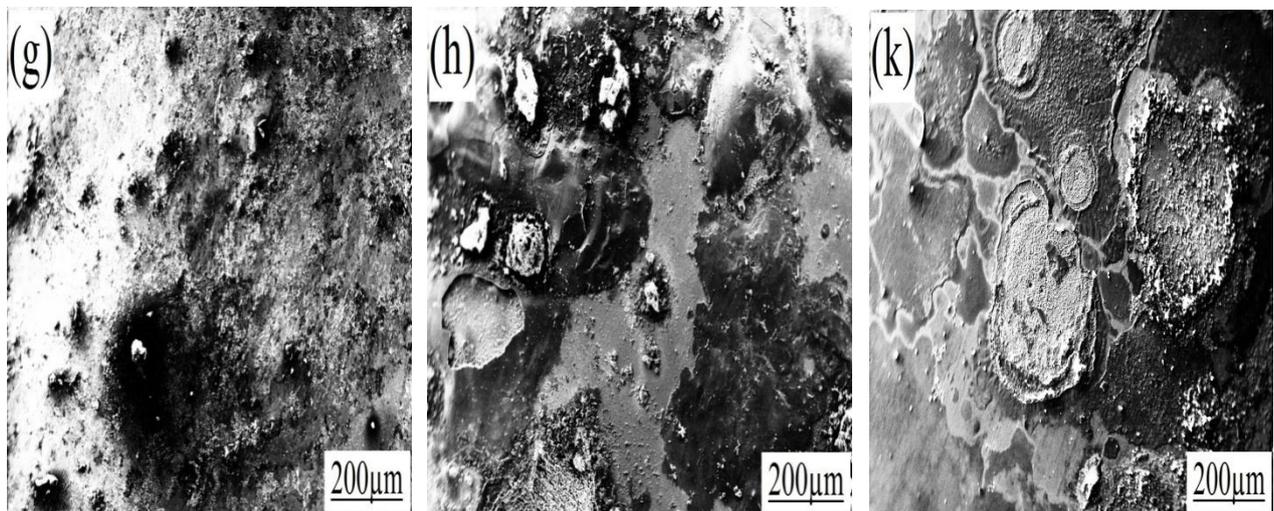


Figure IV.10. Les morphologies microscopiques de la surface des aciers API X70 après 45 jours d'exposition au sol à diverses teneurs en humidité (a) 20 %Pds, (b) 50 %Pds. et (c) 100 %Pds.

IV.2.4. Après 60 jours d'exposition dans le sol humidifié

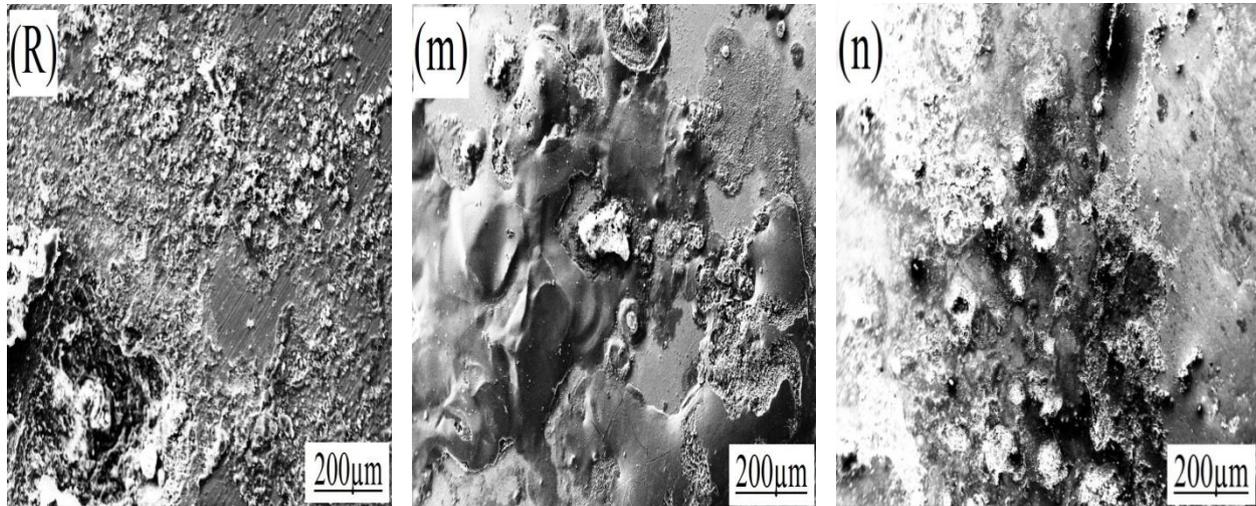


Figure IV.11. Les morphologies microscopiques de la surface des aciers API X70 après 60 jours d'exposition au sol à diverses teneurs en humidité (a) 20 %Pds, (b) 50 %Pds. et (c) 100 %Pds.

Et après l'augmentation de la durée d'exposition pendant 30 jours jusqu'à 60 jours, l'observation montre une formation de la corrosion sur la surface de l'acier API X70, enterré dans le sol à différents taux d'humidités, est enregistrée pour l'échantillon à 20 %Pds. seulement, la corrosion est non uniforme d'ailleurs, ce qui explique la présence de l'augmentation progressive des piqures (**Fig IV.11a**). La formation des dépôts des oxydes et hydroxydes de Fer sur la surface d'acier API X70, enterrés dans le sol à 100 %Pds. d'humidité, augmente sur toute la surface en fonction de l'augmentation de la durée d'exposition.

Les images MEB (**Fig IV.11b**), montrent une forte détérioration de l'acier API X70 enfoui dans le sol à 50 %Pds. d'humidité correspondant à un temps d'exposition plus long.

IV.3. Analyse par DRX à différents taux d'humidité

IV.3.1. Après 15 jours d'exposition dans le sol humidifié

Pour caractériser la structure cristalline des échantillons d'API X70 exposés au sol à différentes humidités 20, 50 et 100 %Pds. pendant 15, 30, 45 et 60 jours. Nous avons utilisé la méthode de la diffractomètre des rayons X. Les figures IV.12, 13, 14 et 15 montrent les profils DRX. L'identification des pics de diffraction des rayons X est réalisée en utilisant la base de données ICDD-PDF2 2012. En comparaison avec le modèle DRX de l'acier API X70 avant et après avoir été enfoui dans le sol à diverses teneurs en humidité 20, 50 et 100 %Pds. On peut remarquer qu'il y a une diminution de l'intensité du pic principal Fe. Pendant 15 jours d'exposition au sol, on observe l'apparition de nouveaux pics identifiés comme étant la magnétite Fe_3O_4 (avec une orientation préférentielle le long du plan (220)) en raison de la faible concentration d'oxygène, en accord avec Yarong Song et al [20], ainsi que FeOOH sur la surface à une teneur en humidité de 50 %Pds. De plus, on observe également la disparition du pic de FeOOH pour 100 %Pds. d'humidité, probablement due aussi à la faible concentration en oxygène dans le sol [21].

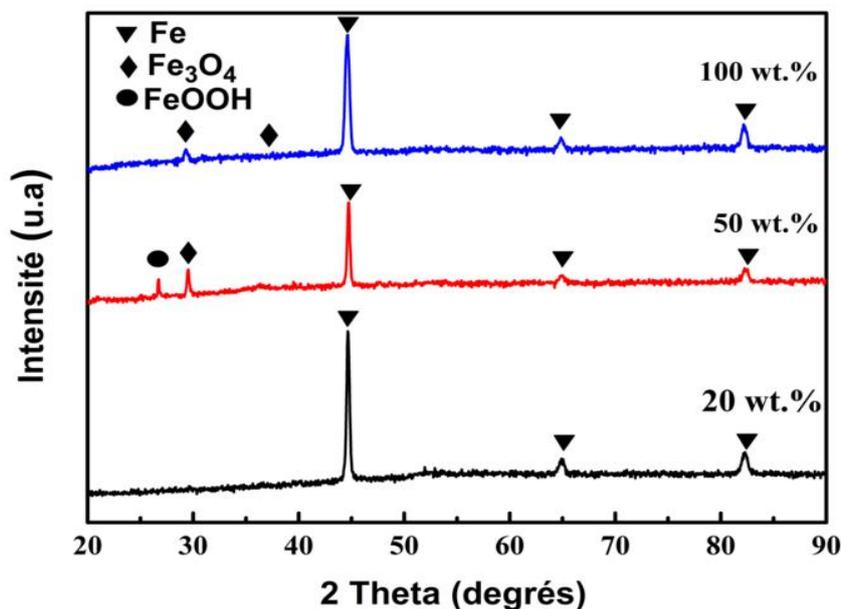


Figure IV.12. Diagramme de DRX de l'acier API X70 après 15 jours d'exposition dans un sol soumis à diverses teneurs en eau.

IV.2.2.2. Après 30 jours d'exposition dans le sol humidifié

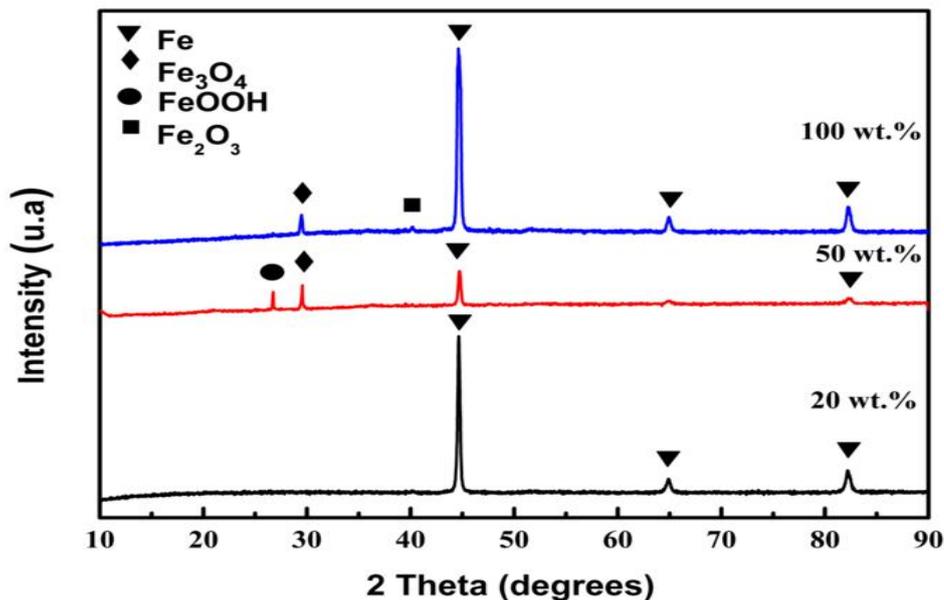


Figure IV.13. Diagramme de DRX de l'acier API X70 après 30 jours d'exposition dans un sol soumis à diverses teneurs en eau.

D'autre part nous avons remarqué une augmentation de l'intensité des pics : Fe₃O₄ et FeOOH du spectre de l'acier enfoui dans le sol humidifié 50 %Pds. à 30 jours d'exposition (**Fig IV.13**) et disparition du pic principal de fer (2θ : 65). Nous avons aussi remarqué une formation du pic à Fe₃O₄ correspondant l'acier enfoui dans le sol humidifié à 100 %Pds.

IV.2.2.3. Après 45 jours d'exposition dans le sol humidifié

La prolongation de la durée d'immersion à 45 jours (**Fig IV.14**) dans le sol humidifié aux diverses teneurs, révèle l'existence des oxydes et hydroxydes de Fer, même celle Fe₃O₄ et Fe₂O₃ à 50 et à 20 %Pds. Cela montre que la surface est toujours active, partout à 20 %Pds. humidité.

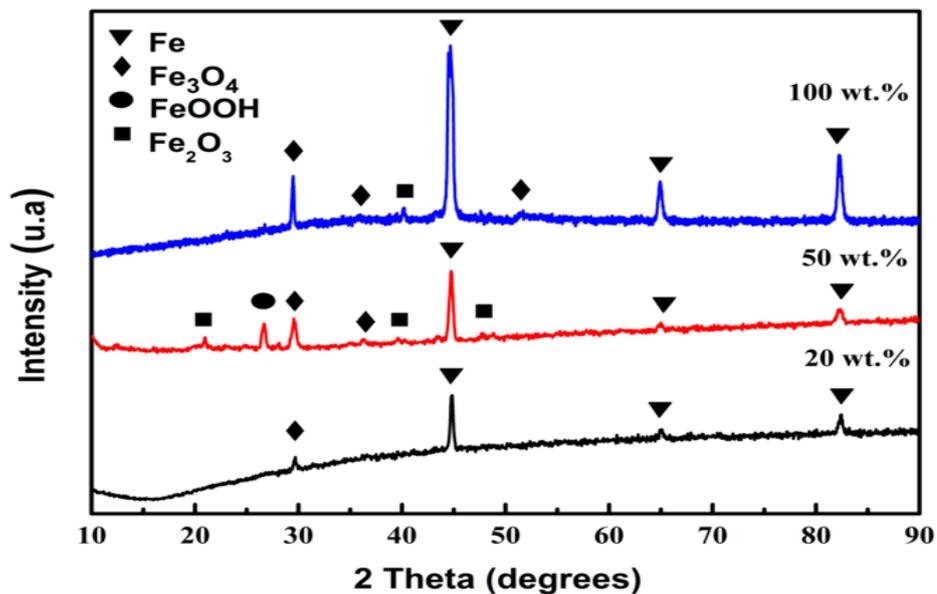


Figure IV.14. Diagramme de DRX de l'acier API X70 après 45 jours d'exposition dans un sol soumis à diverses teneurs en eau.

IV.2.2.4. Après 60 jours d'exposition dans le sol humidifié

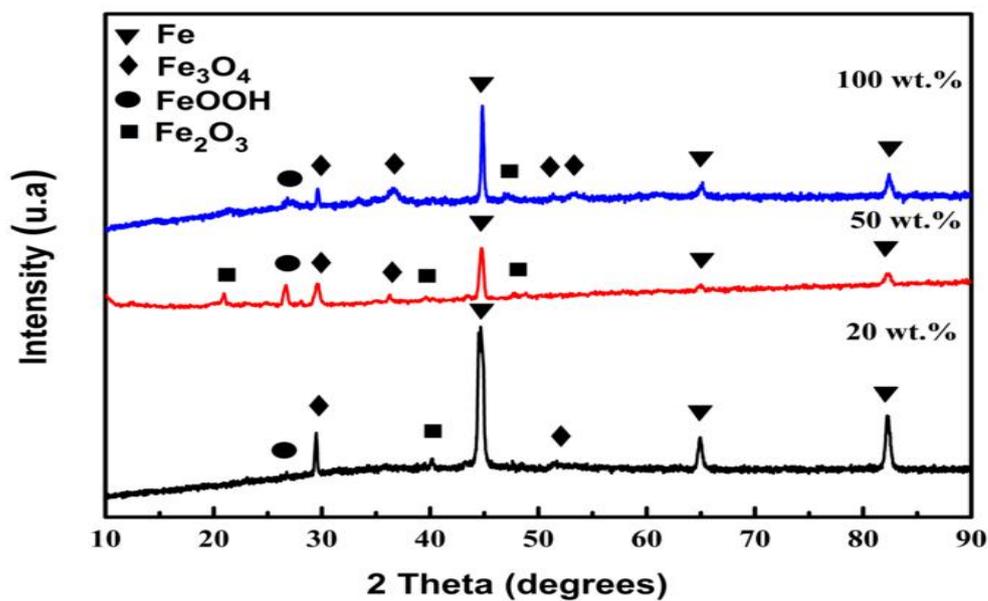


Figure IV.15. Diagramme de DRX de l'acier API X70 après 60 jours d'exposition dans un sol soumis à diverses teneurs en eau.

Après l'exposition dans le sol noir humidifié pendant 60 jours représentés dans la [figure IV.15](#), la corrosion augmente, avec l'apparition des pics dans tous les spectres de l'acier enfoui dans le sol humidifié à 20 %Pds, 50 %Pds. et 100 %Pds. Et le pic à 2θ : 65 du spectre d'acier enfoui dans le sol à 50 %Pds. d'humidité, complètement réduit selon de l'augmentation d'évolution des taux de corrosion.

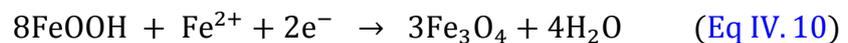
Les réactions anodiques et cathodiques de l'acier API X70 dans un sol argileux noir sont décrites ci-dessous. En effet, la réaction cathodique est généralement dominée par la réduction de l'oxygène et consomme les électrons libérés de l'acier corrodé par réaction anodique. On a les réactions suivantes.



En réalité, le processus anodique est complexe car il implique plusieurs réactions: la dissolution de l'acier génère le produit de corrosion formé d'oxyde de fer et de composés hydroxydes selon différentes réactions chimiques comme suit [\[22\]](#):



Les oxydes de fer formés lors de la réaction anodique ([Eq IV.6](#)) diffusent dans la couche de FeOOH formée à la surface de la canalisation, entraînant la formation de magnétite Fe₃O₄ selon la réaction suivante:



L'absence des pics Fe₃O₄, Fe₂O₃ et FeOOH pour une teneur en humidité de 20 %Pds. pendant 15 et 30 jours d'expositions peut s'expliquer par le fait que les phases ainsi formées dans les échantillons ne peuvent pas être détectées, du fait de l'augmentation du pH de la piqûre.

D'autre part, pour une teneur en humidité de 50 %Pds, le métal enterré est dans un état actif résultant de la présence de produits de corrosion. Finalement l'évolution de corrosion dépendante de la nature et le contenu de sol, l'oxygène et la durée d'exposition. Dans la présente étude, il est important de souligner que les produits de corrosion tels que Fe_3O_4 et FeOOH ne sont pas protecteurs, probablement attribués au degré de recouvrement insuffisant de la surface active ou à leurs porosités.

IV.4. Vitesse de corrosion de l'acier à différentes teneurs d'humidités

La perte de masse d'acier de nuance API X70 enterré dans le sol noir argileux a différentes teneurs d'humidités : 20, 50 et 100 %Pds. en fonction la durée d'exposition 15, 30, 45 et 60 jours est représentée sur la **figure IV.16**. Montrant une augmentation progressive de la vitesse de corrosion des échantillons exposés au sol humidifié à 50 %Pds. pendant 15 jours jusqu'à 60 jours atteignant une valeur maximale de $6,5 \times 10^{-4}$ mm / jour. Cela confirme que le processus de corrosion se produit en raison de la formation des oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 et hydroxyde FeOOH de Fer sur la surface de l'échantillon, comme l'a confirmé pour l'apparition des pics par diffractomètre et par analyse morphologie MEB.

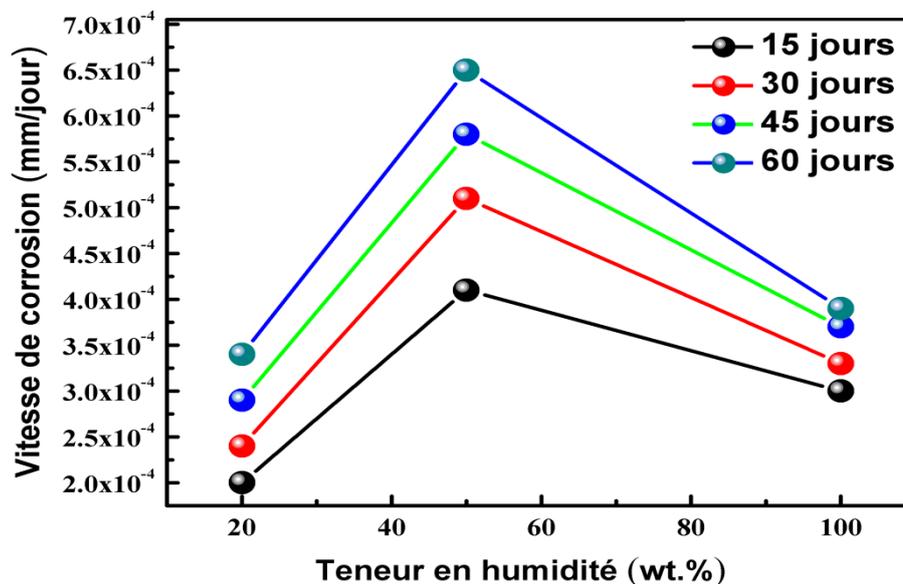


Figure IV.16. Vitesse de corrosion de l'acier API X70 après 15, 30, 45 et 60 jours d'exposition au sol à différentes teneurs en eau.

Pour une teneur en humidité de 20 %Pds, la vitesse de corrosion de l'échantillon est négligeable car la corrosion n'est pas uniforme, plutôt une corrosion localisée par piquer. Par contre l'évolution de la vitesse de corrosion des échantillons exposés au sol humidifié à 100 %Pds. est plus lente par rapport aux échantillons enfouis dans le sol 20 %Pds, 50 %Pds. d'humidités, selon la couche protectrice formée sur la surface, bloquée le site actif de d'acier (oxydation). Finalement la vitesse de corrosion augmente en fonction de la présence des facteurs importante.

Finalement, toutes ces explications peuvent être résumées par la **figure IV.17** montrant les mécanismes régissant la corrosion de pipeline de l'acier API X70 enfoui dans un sol noir en présence des différentes d'humidités [23,24].

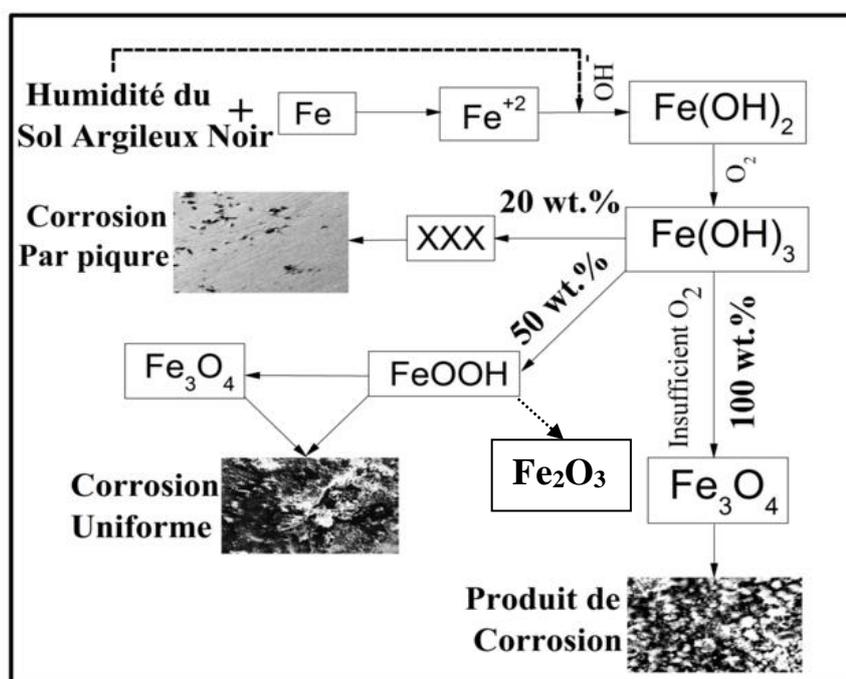


Figure IV.17. Mécanisme de corrosion de l'acier API X70 sur la teneur en eau du sol argileux noir.

V.5. Diagramme d'Evans à différents taux humidité

Dans nos travaux, on a étudié le couplage galvanique pouvant avoir lieu entre l'acier de nuance API X70 et l'anode réactive. On rappelle que la surface des aciers et celle des anodes est de 0.5 cm² de section utile.

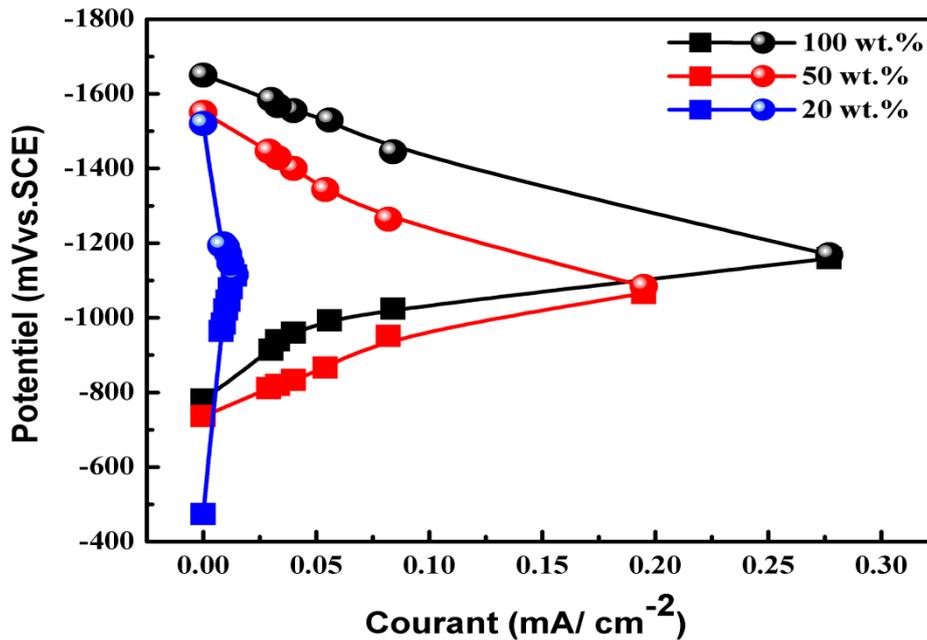


Figure IV.18. Le diagramme d'Evans d'acier API X70 couplé avec Mg exposé dans un sol humidifié.

Le tracé de courbe (Fig IV.18), montre que le couplage galvanique étudié en milieu sol à différents taux d'humidité 20, 50 et 100 %Pds, le potentiel cathodique est proche du potentiel anodique, c'est à dire que la polarisation de la cathode est prédominante et celle de l'anode est négligeable ; ce qui nous autorise à dire que la pile fonctionne sous contrôle cathodique.

Par ailleurs, on souligne qu'en circuit ouvert, la mesure du potentiel de chacun des deux métaux l'acier API X70 et le Magnésium formant la pile, par rapport à la même électrode de référence, est caractéristique de la nature du métal (Anode Mg ou cathode API X70) dans le sol à différents taux d'humidité 20, 50 et 100 %Pds. On note que les valeurs des potentiels obtenues en circuit ouvert, sont du même ordre de grandeur que celles déterminées en fonction du temps $E = f(t)$ et celles déterminées sur les courbes de polarisation $E = f(I)$.

En court-circuit, les potentiels initiaux des deux électrodes mesurés en circuit ouvert ont tendance à se rapprocher l'un de l'autre. En d'autres termes ils devraient atteindre la même valeur plus électro-négative pour les aciers enfouis dans le sol à 50 et 100 %Pds. humidités par rapport le potentiel de l'acier API X70 enfoui dans le sol à 20 %Pds. En pratique, une telle opération n'est pas toujours évidente à cause de la résistance de l'électrolyte (Sol noir à 20 %Pds. humidités). Ainsi, pour déterminer les valeurs du potentiel mixte et des densités de courant mixte (courant maximum), on a extrapolé les deux portions de droites. Le point d'intersection des courbes de polarisation anodique et cathodique représente la densité de courant maximum que peut débiter la pile.

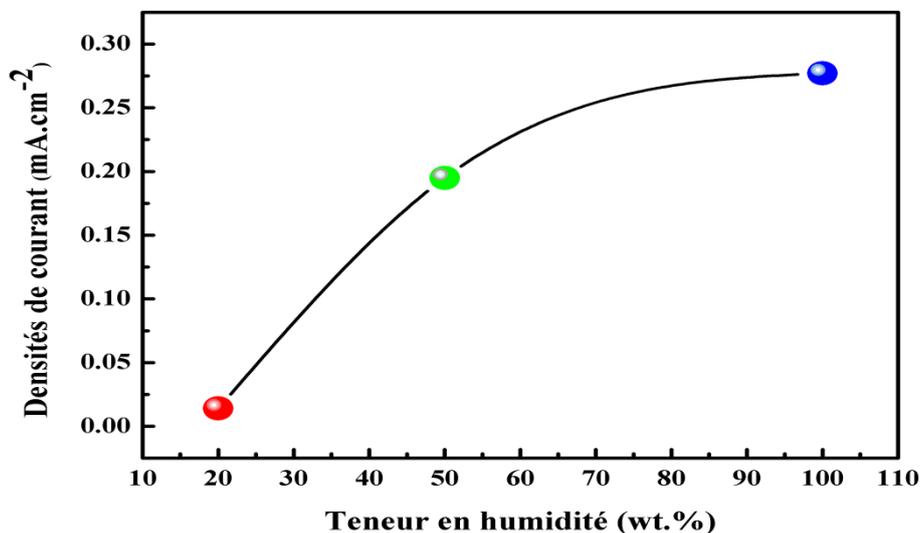


Figure IV.19. La densité du courant d'acier API X70 couplé avec Mg exposé dans un sol humidifié.

Les densités de courant au potentiel mixte, que débite la pile formée par le couplage galvanique aciers API X70/Mg sont de l'ordre du 0,014 mA.cm⁻², 0,195 mA.cm⁻² et 0,277 mA.cm⁻² sont respectivement à 20 %Pds, 50 %Pds. et 100 %Pds. cette dernière le débit élevé témoigne de la grande réactivité du magnésium et de l'efficacité de son rôle protecteur en tant qu'anode soluble devant et les potentiels anodiques et cathodiques pour chaque couplage : Mg/aciers enfoui dans le sol noir humidifiées à 50 %Pds. et 100 %Pds. sont abaissés progressivement, Le potentiel cathodique devient plus négatif et le potentiel anodique devient plus positif. Pour le couplage : Mg/acier enfoui dans le sol noir humidifié à 20 %Pds. est abaissé rapidement selon l'augmentation de la résistivité du sol [25,26].

Références bibliographiques

- [1] **N.A. Al-Mobarak**. Effect of oxalic acid on the dissolution of magnetite coupled with iron of various surface area. *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 666–675.
- [2] **F. Farelas** et A. Ramirez. Carbon dioxide corrosion inhibition of carbon steels through bis-imidazoline and imidazoline compounds studied by EIS. *Int. J. Electrochem.* 5 (1) (2010).
- [3] **E.M. Sherif** et S.M. Park. Effects of 1, 5-Naphthalenediol on aluminum corrosion as a corrosion inhibitor in 0.50 M NaCl. *Journal of the Electrochemical Society.* 152 (6) (2005) B205.
- [4] **S.K. Gupta** et B.K. Gupta. The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel. *Corrosion Science* 19 (3) (1979) 171–178.
- [5] **K. Belmokre**. L'humidité du sol et son impact sur la corrosion des pipelines algériens. (1997).
- [6] **A.I.M. Ismail** et A.M. El-Shamy. Engineering behaviour of soil materials on the corrosion of mild steel. *Applied. Clay Science.* 42 (3-4) (2009) 356–362.
- [7] **S.Y. Li**, S. Jung, K.W. Park, S. Lee et Y.G. Kim. Kinetic study on corrosion of steel in soil environments using electrical resistance sensor technique. *Materials Chemistry and Physics* 103 (2007) 9-13.
- [8] **C.N. Neale**, J.B. Hughes et C.H. Ward. Impacts of unsaturated zone properties on oxygen transport and aquifer reaeration. *GroundWater.* 38 (5) (2000) 784–794.
- [9] **L. Hao**, S. Zhang, J. Dong et W. Ke. Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review. *Corrosion Science.* 83 (2014) 6–31.
- [10] **Y. Li**, F. Zhang, T.T. Zhao, M. Tang et Y. Liu. Enhanced wear resistance of Ni Ti alloy by surface modification with Nb ion implantation. *Rare Metals.* 33 (3) (2014) 244–248.
- [11] **G. Moretti**, F. Guidi et F. Fabris. Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo [1,2-b][1,2] oxazole. *Corrosion Science* 76 (2013) 206–218.
- [12] **E.M. Sherif** et S.M. Park. Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine. *Electrochimica Acta* 51 (22) (2006) 4665–4673.

- [13] **H. Ma**, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li et D. Li. Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (1) (2002) 65-72.
- [14] **X.Q. Li**, Z.Y. Wang, E.H. Han et W. Han. Characterization of the rust formed on weathering steel exposed to Qinghai salt lake atmosphere. *Corrosion Science*. 50 (2) (2008) 365–371.
- [15] **T.R. Jack**, M.J. Willmot et R.L. Sutherby. Indicator Minerals During External Corrosion of Line Pipe. NACE International, Houston, TX (United States), (1995).
- [16] **M. Djama**. Etude simulation et dimensionnement d'un système de protection cathodique par courant imposé d'une structure enterrée de pipeline. Diss. Université Saad Dahleb-BLIDA 1, (2008).
- [17] **N. Sridhar**, D. S. Dunn, et M. Seth. Application of a general reactive transport model to predict environment under disbanded coatings. *Corrosion* 57 (7) (2001) 598-613.
- [18] **R. Brousseau** et S. Qian. Distribution of steady state cathodic currents underneath a disbanded coating. *Corrosion* 50 (12) (1973) 907–911.
- [19] **M.H. Peterson** et T.J. Lenox. A study of cathodic polarization and pH changes in metal crevices. *Corrosion*. 29 (10) (1973) 406–412.
- [20] **Y. Song**, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao et Y. Tian. Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments. *Scientific Reports*. 7 (1) (2017) 1-13.
- [21] **H. Tamura**. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel. *Corrosion Science*. 50 (7) (18) (2008) 1872–1883.
- [22] **T. Misawa**, K. Hashimoto et S. Shimodaira. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrosion Science* 14 (2) (1974) 131–149.
- [23] **G. Kreysa** et M. Schütze. eds. *Corrosion Handbook, Sodium Dioxide, Sodium Sulfate*. Wiley-VCH, (10) (2008).
- [24] **P. Hopkins**. Assessing the significance of corrosion in onshore oil and gas pipelines. *Underground Pipeline Corrosion*. Woodhead Publishing, (2014) 62–84.

[25] **N.S.** RP0285. Application of Cathodic Protection for External Surfaces of Steel Well Casings. (2002).

[26] **M.H. Parsa**, S.R. Allahkaram et A.H. Ghobadi. Simulation of cathodic protection potential distributions on oil well casings. Journal of Petroleum Science and Engineering 72 (3-4) (2010) 215–219.

CHAPITRE V

Résultats de la Simulation Numérique de PC

La méthode (simulation numérique) de diagnostic des effets du sol à différentes teneurs d'humidité influe sur la corrosion et les performances de la PC des pipelines enterrés en acier X70. Est basée sur les paramètres de corrosion du pipeline en acier X70 obtenus par des mesures électrochimiques telles que les pentes de Tafel, les densités de courant de corrosion et les potentiels de corrosion. Ces paramètres sont utilisés comme conditions aux limites dans le modèle de la protection cathodique PC.

V.1. La simulation numérique

La simulation numérique consiste à résoudre numériquement les équations qui découlent des lois physiques régissant le comportement de l'objet à étudier. Cette simulation participe à la construction des savoirs, permet de tester des hypothèses en confrontant un modèle théorique avec la réalité. Elle est utilisée dans les sciences et technologies [1].

V.2. Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis fait partie des outils de mathématiques appliquées. Il s'agit de mettre en place, à l'aide des principes hérités de la formulation vibrationnelle ou formulation faible, un algorithme discret mathématique permettant de rechercher une solution approchée d'une équation aux dérivées partielles (ou EDP) sur un domaine précisé.

Avant la résolution approchée d'un problème, les solutions du problème vérifient des conditions d'existence plus faibles que celles des solutions du problème de départ et où une discrétisation permet de trouver une solution approchée. Comme de nombreuses autres méthodes numériques, outre l'algorithme de résolution en soi, se posent les questions de qualité de la discrétisation : Existence de solutions, Stabilité, Convergence et mesure d'erreur entre une solution discrète et une solution unique du problème initial.

La méthode des éléments finis (MEF) permet de résoudre de manière discrète et approchée ce problème ; on cherche une solution approchée suffisamment fiable. La discrétisation consiste à découper le domaine, c'est-à-dire à chercher une solution du problème sur un domaine connu; il y a donc une redéfinition de la géométrie. Une fois la géométrie approchée, il faut choisir un espace d'approximation de la solution du problème, dans la MÉF, cet espace est défini à l'aide du maillage du domaine [2].

V. 3. Description du modèle

Au démarrage de COMSOL nous devons choisir quel type de simulation nous voulons faire afin de limiter les calculs. Nous choisissons tout d'abord de faire des simulations avec un modèle 3D, qui, s'il prend beaucoup plus de temps de calcul qu'un modèle 2D [3], donne des résultats plus proches de la réalité.

Nous choisissons ensuite un modèle de corrosion du solide et plus particulièrement pour commencer un modèle d'analyse électrochimique, puis dans un deuxième temps nous utiliserons un modèle d'analyse des fréquences propres. Le modèle de la protection cathodique enfoui dans le sol humidifié. La résolution de ces équations, par la méthode des éléments finis, permet de déterminer la réponse fréquentielle du dispositif en fonction d'humidité. Nous réalisons cette étude à deux électrodes dimensions, c'est-à-dire, que l'analyse des phénomènes de propagation d'anode sera posée dans une section du dispositif supposée identique à elle-même le long de sa direction verticale de surface de pipe et les variables vont être les déplacements (u , v , w) pour chacun des éléments élémentaires que COMSOL va devoir résoudre en fonction du système que nous allons décrire.

V.3.1. Géométrie du modèle

Lors du dessin de la structure on est amené à la simplifier et à idéaliser la géométrie, dans notre cas on ne dessinera que l'électrode supérieure. La structure est obtenue en 3D (**Fig V.1**) présente la situation de la protection cathodique envisagée dans notre étude. On considère que la surface de pipe est active à partir de l'oxydation du Magnésium. La protection sur la surface externe de pipe de nuance API X70, c'est une réaction électrochimique.

Le choix de la dimension s'effectue à partir du menu, où on sélectionne la rubrique model wizard qui permet de prendre la dimension du modèle de chaque électrode de la structure 3D sont représentées dans le **tableau V.1**.

Tableau V.1. Les valeurs des dimensions des deux électrodes.

Dimensions des deux électrodes (m)		
Pipe API X70	Longueur	40
	Diamètre	(48") 1,912
Magnésium (Mg)	Longueur	0,66
	Diamètre	0,165

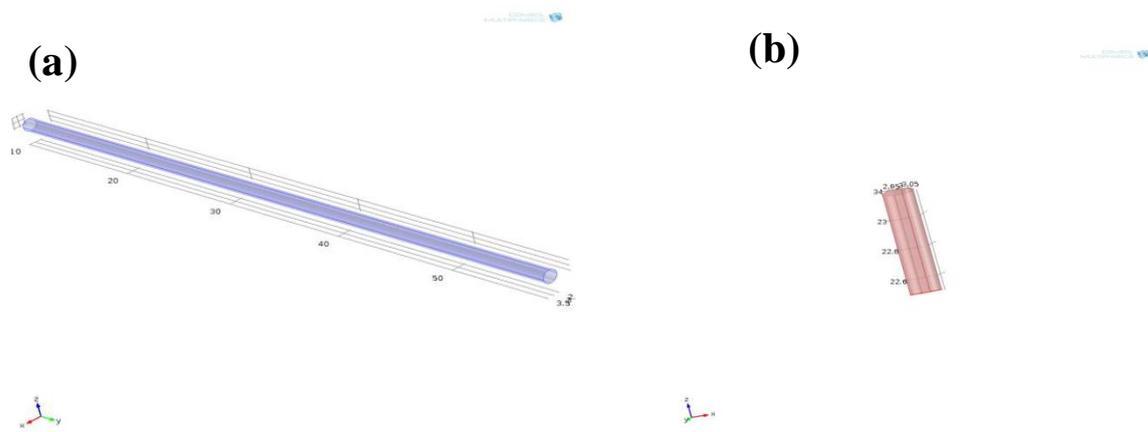


Figure V.1. Géométrie de la structure 3D, (a) Pipe de nuance API X70, (b) Anode sacrificielle en Magnésium.

Dans la rubrique des définitions globales, on introduit toutes les constantes et toutes les expressions nécessaires à la simulation la protection cathodique dans un électrolyte, est un sol noir à différents teneur d'eau (sol humide). L'étude se fonde sur l'exploitation d'un modèle à deux dimensions (anode et cathode) limité. C'est le cas le plus simple pour simuler les phénomènes de la protection cathodique. Le modèle représente l'évolution de la protection cathodique soumise à un régime de la conductivité d'électrolyte du sol pour chaque teneur d'humidités 20 %Pds, 50 %Pds. et 100 %Pds. que nous résumons dans le [tableau V.2](#).

Tableau V.2. Les expressions de la conductivité du sol.

Conductivité du sol humidifié [mS/cm]	
20 %Pds.	70
50 %Pds.	90
100 %Pds.	120,4

V.3.2. Protection cathodique

La conception du système de PC nécessite la solution de l'équation de Laplace $\nabla^2 V = 0$ avec les conditions aux limites (Fig V.2) pour donner la répartition du potentiel de protection dans le pipeline. Pour la surface de la cathode et de l'anode, les conditions aux limites utilisées sont les suivantes:

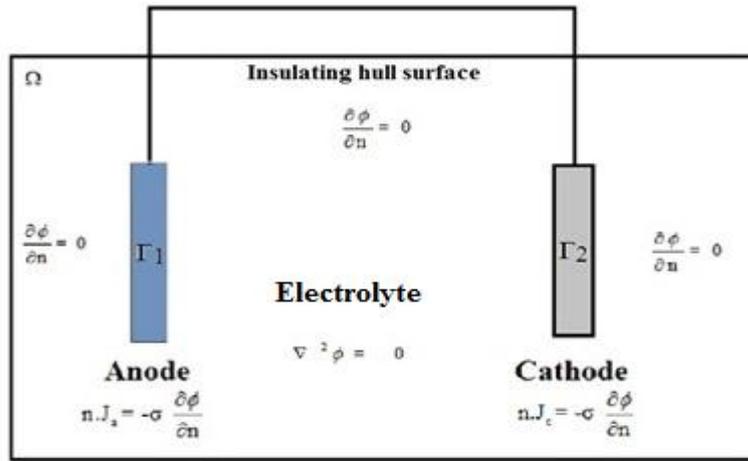


Figure V.2. Conditions aux limites d'un système de PC.

$$\begin{cases} n \cdot J_a = -\sigma \frac{\partial V}{\partial n} = f_a(V) \\ n \cdot J_c = -\sigma \frac{\partial V}{\partial n} = f_c(V) \end{cases} \quad \text{Eq V.1}$$

J_a et J_c sont respectivement les densités de courant à la surface de l'anode et la cathode. σ est la conductivité électrique de l'électrolyte. $f_a(V)$ et $f_c(V)$ désigne la relation électrochimique entre les densités de courant (J_a et J_c) et le potentiel (V). Cette relation électrochimique est décrite par les courbes non linéaires, connues sous le nom de courbes de polarisation.

Les courbes de polarisation de l'acier X70 obtenues par les mesures électrochimiques sont utilisées comme conditions aux limites à la surface de la cathode (pipe). Notons que le potentiel de protection est défini ici comme la différence entre le potentiel du métal et le potentiel de l'anode de Mg au proche voisinage de la surface. En résolvant analytiquement les expressions des densités de courant.

La désignation des constantes et leur valeur sont présentées dans le **tableau V.3**. Les paramètres cinétiques proviennent des courbes de polarisation expérimentales [4-7]. Pour une loi de mieux protection de pipeline en fonction de la variation d'humidité du sol.

Tableau V.3. Les paramètres correspondant la structure de pipe API X70 et le Magnésium.

Les paramètres	Pipe API X70				Magnésium
	E_{corr} [V]	I_{corr} [A. m ⁻²]	B_a [mV]	B_c [mV]	$E_{(Mg)}$ [V]
Sol à 20 %Pds.	-0,22859	0,00703	82,8	343,6	-1,520
Sol à 50 %Pds.	-0,64953	0,0570	155,8	290,8	-1,550
Sol à 100 %Pds.	-0,76918	0,01275	142	109,5	-1,650

On définit pour chaque volume le matériau utilisé. On utilise une bibliothèque permettant de définir simplement toutes les constantes physiques du matériau. On charge les propriétés des matériaux et on choisira ici l'acier et le magnésium. Leurs valeurs sont résumées dans le **tableau V.4**.

Tableau V.4. Propriétés des matériaux.

Deux électrodes	Propriétés des matériaux	
Pipe API X70	Densité	7,8 [kg/m ³]
Anode Mg	Densité	1820 [kg/m ³]
	Masse molaire	0,025 [kg/mol]
	Coefficient Stœchiométrie	2

La géométrie dimensionnelle du modèle de protection cathodique est représentée sur la **figure V.3**.

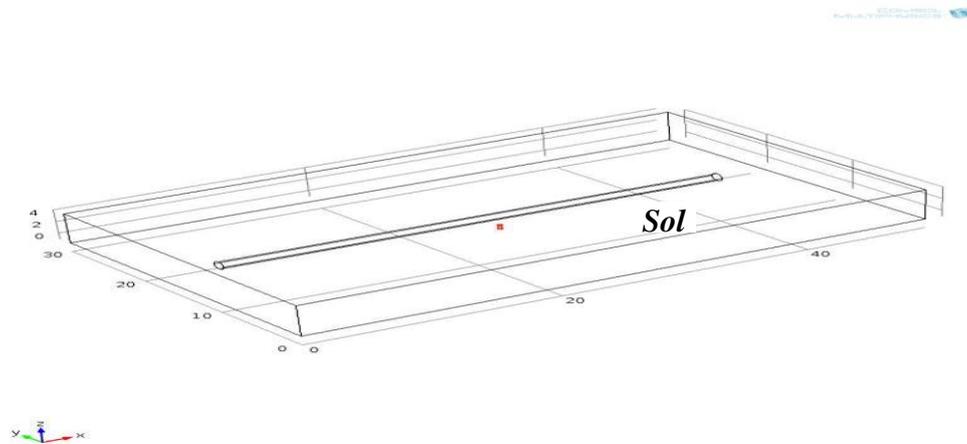


Figure V.3. La géométrie du module de PC.

V.3.3. Maillage

La protection cathodique est simulée à l'aide d'un maillage mobile, c'est un élément important pour une telle simulation [8]. Le maillage est une étape importante dans la résolution des équations aux dérivées partielles (EDP). Il consiste à la discrétisation du problème, par la méthode des éléments finis [9-11]. La dimension de la maille peut être modifiée afin de diminuer le nombre d'élément et de réduire l'utilisation de la mémoire - et augmenter la vitesse de calcul. On pourra aussi affiner le maillage dans les zones de rapide changement, et avoir un maillage plus grand dans les zones se déformant peu. La **figure V.4** représente la structure maillée associé à la situation de la protection cathodique simulée dans le sol.

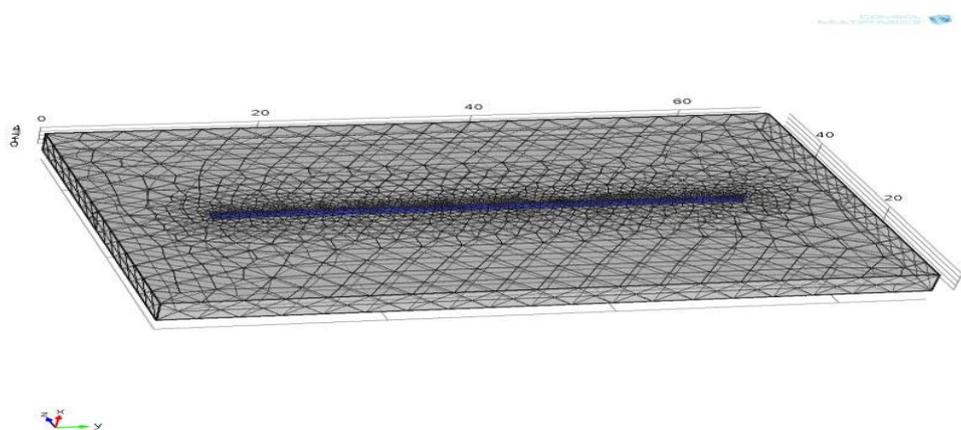
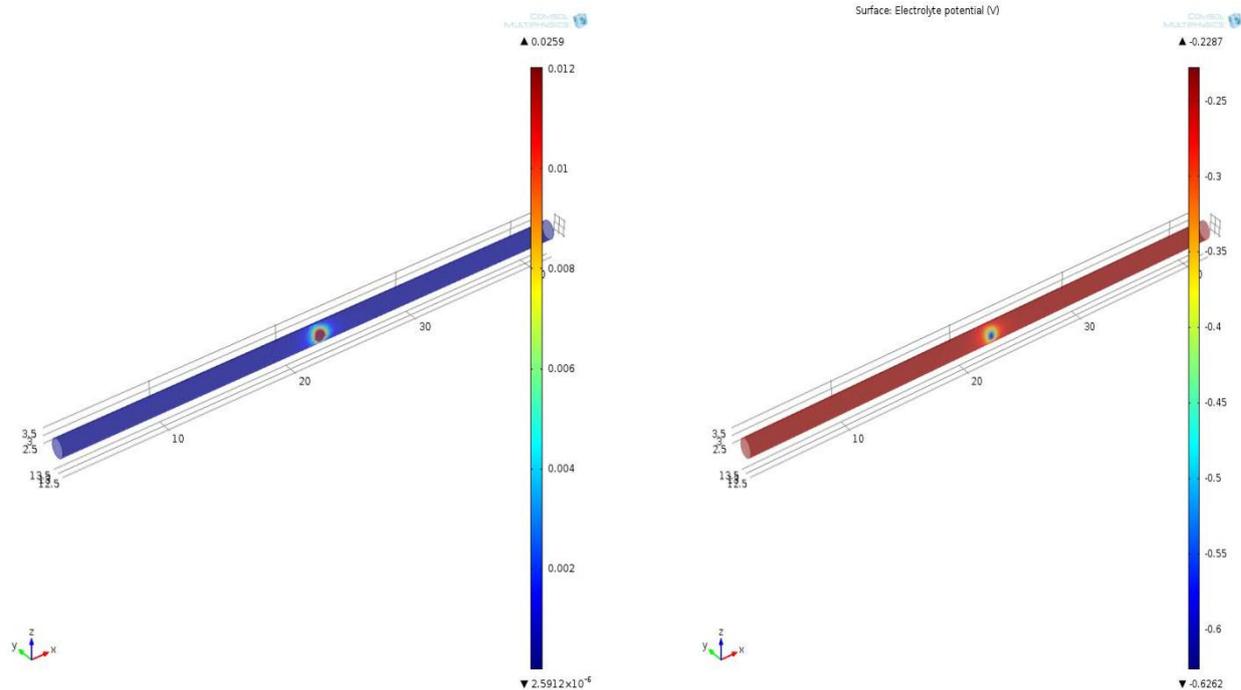


Figure V.4. Maillage de la géométrie du système de la protection cathodique dans le sol.

V.4. Résultats de la simulation numérique de la PC dans différents sol humidifiés

Le résultat de cette simulation, est représenté par la courbe de variation de potentiel et courant en fonction des taux d'humidité. Cette figure, montre que cette variation du potentiel et courant de protection sont localisée superficielle et elle est dû essentiellement au niveau du pipe (Fig V.5, V.6 et V.7).

V.4.1. Sol 20 %Pds. d'humidité

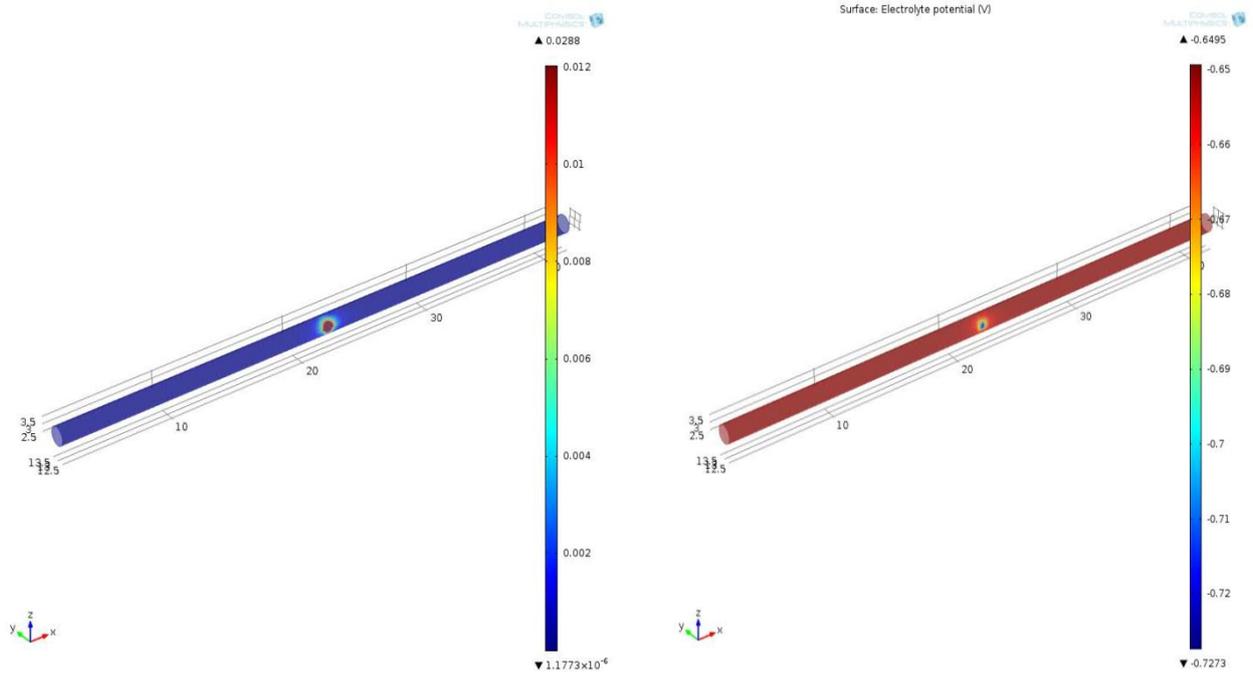


(a). La densité de courant de protection.

(b). Le potentiel de la protection.

Figure V.5. La protection cathodique par anode sacrificielle dans le 20 %Pds. d'humidité.

V.4.2. Sol 50 %Pds. d'humidité

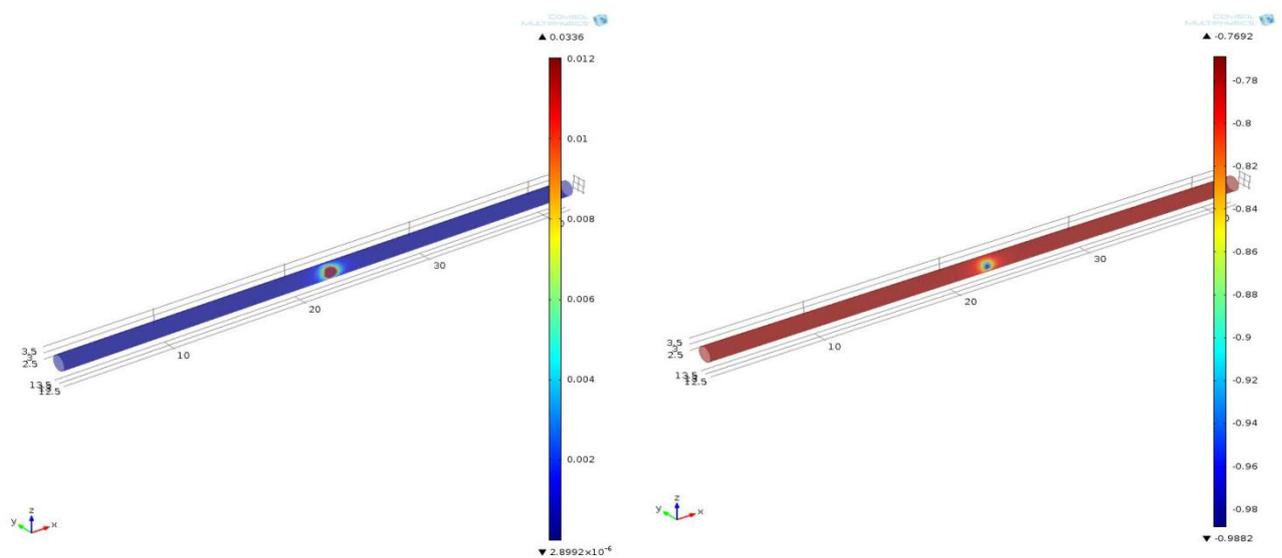


(a). La densité de courant de protection.

(b). Le potentiel de la protection.

Figure V.6. La protection cathodique par anode sacrificielle dans le 50 %Pds. d'humidité.

V.4.3. Sol 100 %Pds. d'humidité



(a). La densité de courant de protection.

(b). Le potentiel de la protection.

Figure V.7. La protection cathodique par anode sacrificielle dans le 100 %Pds. d'humidité.

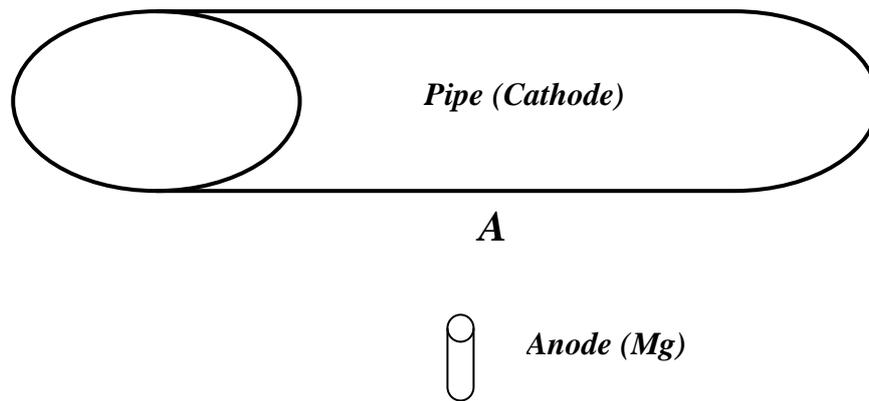


Figure V.8. La géométrie conditionnelle du système de PC.

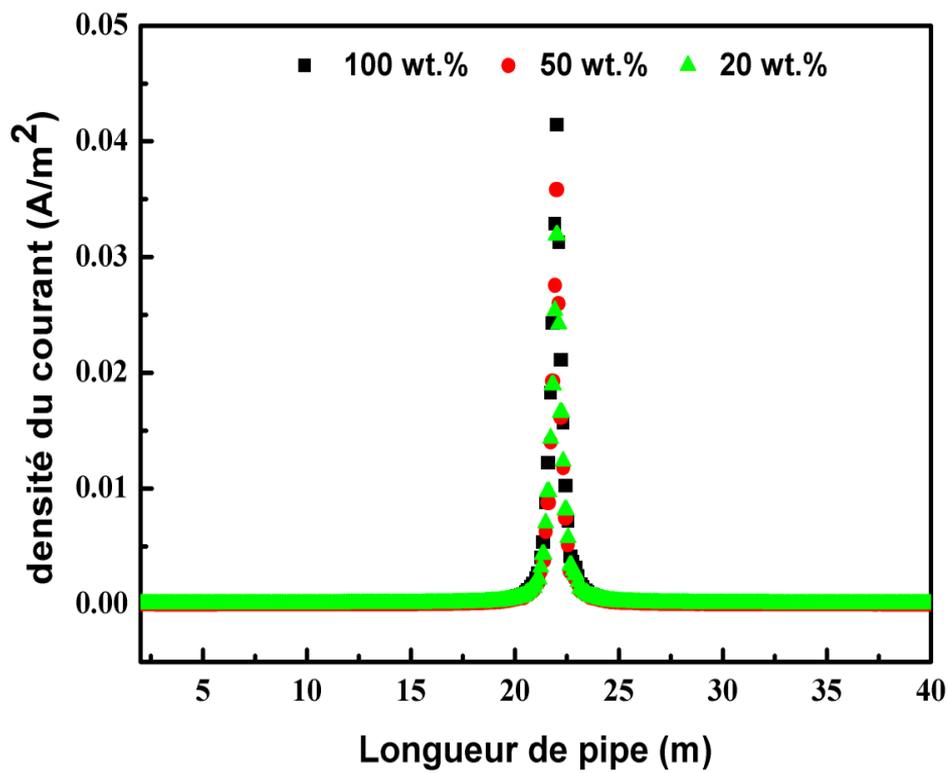


Figure V.9. Le potentiel de la protection de pipe dans un sol humidifié.

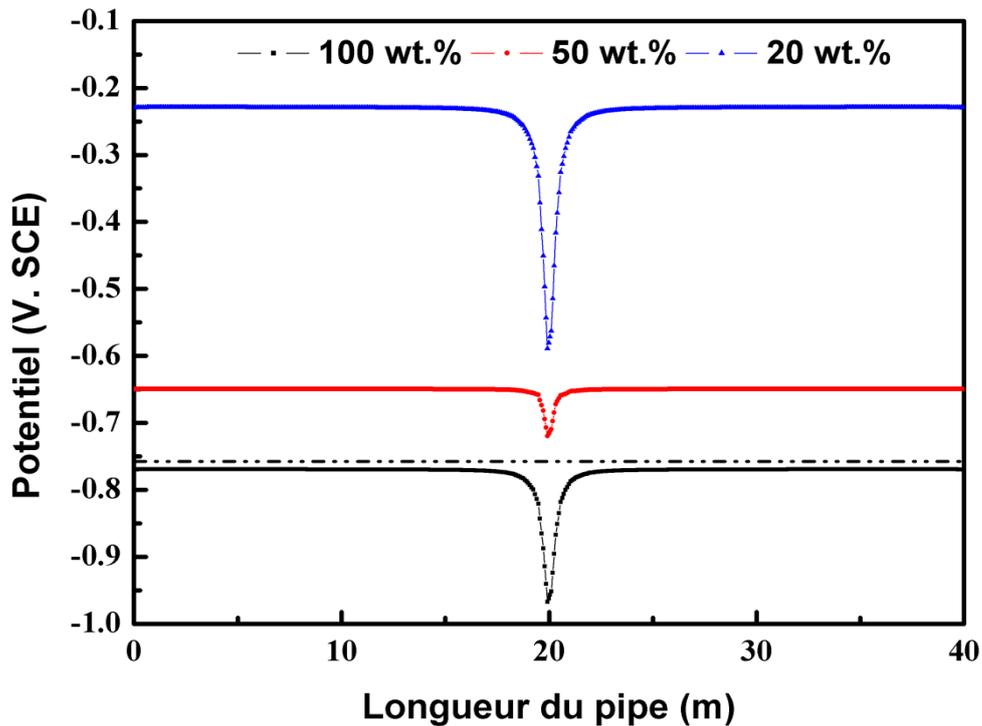


Figure V.10. La densité du courant de la protection d'un pipe dans un sol humidifié.

Les **Figures V.9 et V.10** montrent le potentiel et de la densité de courant de protection du pipeline enterré dans le sol sous influence des différents taux d'humidité. A 100 %Pds, le potentiel de protection est dans la plage de -0,9882 V.SCE et -0,7800 V.SCE et la densité de courant de protection est dans la plage de 0,0336 A/m². Puis le sol a 50 %Pds. et 20 %Pds. humidifiés, le potentiel de protection cathodique et la densité du courant sont décalés, lorsque le pipeline est influencé par le teneur d'humidité. Donc, la variation des taux d'humidités du sol est de grande incidence sur le potentiel et la distribution de la densité de courant du pipeline (la résistivité du sol change le courant de sortie de l'anode, le potentiel de protection de la canalisation devient instable).

On peut voir que le potentiel de protection du pipeline est devenu plus électropositif avec l'augmentation de la teneur d'humidité dans le sol et le courant de protection cathodique augmente avec l'augmentation de la le teneur d'humidité dans le sol. Selon, le potentiel de protection cathodique efficace [12-16] recommandé pour les pipelines d'acier enterrées dans le sol doit être est inférieur à -0,780 V.SCE [17-22].

D'après les résultats, La protection cathodique est incapable de maintenir le potentiel de protection cathodique [23-26] dans le domaine de protection des aciers en présence des le teneur d'humidité à 50 %Pds. et 20 %Pds. dans le sol. Cela signifie que la diminution de teneur d'humidité peut causer la corrosion des pipelines en acier, même s'il existe un système de protection cathodique par anode sacrificielle.

Référence bibliographiques

- [1] **J.C. Walton**, G. Cragnoilino et S.K. Kalandros. A numerical model of crevice corrosion for passive and active metals. *Corrosion Science* 38 (1) (1996) 1-18.
- [2] **G. Girardin**, A. Proust, B. Vuillemin, P. Combrade et R. Oltra. Computerized simulation study of the influence of the different parameters inducing crevice corrosion propagation of passivable alloys in chloride medium; Etude par simulation numérique de l'influence des différents paramètres régissant la propagation de la corrosion cavernueuse des alliages passivables en milieu chlorure. (2006).
- [3] **S. Tricoit**. Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : Contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique. Diss. Université de Bourgogne, (2012).
- [4] **M. Watson** et J. Postlethwaite. Numerical simulation of crevice corrosion of stainless steels and nickel alloys in chloride solutions. *Corrosion* 46 (7) (1990) 522-530.
- [5] **X. Wang**, C. Wang, X. Tang et Z. Guo. Study on Cathodic Protection Parameters of X100 Steel in Three Types of Simulated Soil Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2014) 7660-7671.
- [6] **A.W. Peabody**. Control of Pipeline Corrosion-Second Edition, NACE International. The Corrosion Society (2001).
- [7] **E. Kurgan** et M. Sołek. Influence of electrolyte conductivity Pipeline on cathodic protection with sacrificial anode, *Acta Technica CSAV*, 49 (2004) 365-382.
- [8] **O. Abootalebi**, A. Kermanpur, M.R. Shishesaz et M.A. Golozar. Optimizing the electrode position in sacrificial anode cathodic protection systems using boundary element method. *Corrosion Science* 52 (3) (2010) 678–687.
- [9] **L. Bortels**, A. Dorochenko, B. Van den Bossche, G. Weyns et J. Deconinck. Three-dimensional boundary element method and finite element method simulations applied to stray current interference problems. A unique coupling mechanism that takes the best of both methods. *Corrosion* 63 (6) (2007) 561–576.
- [10] **F. Brichau** et J. Deconinck. A numerical model for cathodic protection of buried pipes. *Corrosion*. 50 (1) (1994) 39–49.

- [11] **L.A. De Lacerda**, J.M. Da Silva et J. Lazaris. Dual boundary element formulation for half-space cathodic protection analysis. *Engineering analysis with boundary elements*, 31 (6) (2007) 559–567.
- [12] **Z. Lan**, X. Wang, B. Hou, Z. Wang, J. Song et S. Chen. Simulation of sacrificial anode protection for steel platform using boundary element method. *Engineering analysis with boundary elements*, 36 (5) (2012) 903–906.
- [13] **Z.L. Li**, G. Cui, X.B. Shang, et Y. Liu. Defining cathodic protection potential distribution of long distance pipelines with numerical simulation. *Corros Prot*, 34 (6) (2013) 468–71.
- [14] **C. Liu**, A. Shankar, M.E. Orazem et D.P. Riemer. Numerical simulations for cathodic protection of pipelines. In *Undergr Pipeline Corrosion*. Woodhead Publishing, (2014) 85–126.
- [15] **S.K. Thamita**. Modeling and simulation of galvanic corrosion pit as a moving boundary problem. *Computational materials science* (2012) 269–275.
- [16] **G.C. Liu**, W. Sun, L. Wang et Y. Li. Modeling cathodic shielding of sacrificial anode cathodic protection systems in seawater. *Materials and Corrosion*, 64 (6) (2013) 472–477.
- [17] **X. Chen**, H. Chen, W. Wang, L. Lin, D. Sun et L. Zhang. Numerical Simulation of Cathodic Protection on Buried X80 steel, In 2010 Sixth International Conference on Natural Computation (2010).
- [18] **G. Cui**, Z.L. Li, C. Yang et M. Yang. The influence of DC stray current on pipeline corrosion. *Petroleum Science*, 13 (1) (2016) 135–145.
- [19] **S.H. Lee**, D.W. Townely et K.O. Eshun. A boundary element model of cathodic well casing protection. *Journal of Computational Physics* 107 (2) (1993) 338–347.
- [20] **D.L. Logan**. *A First Course in the Finite Element Method Using Algor*. Brooks/Cole Publishing Co. (2000).
- [21] **R. Montoya**, O. Rendon et J. Genesca. Mathematical simulation of a cathodic protection system by finite element method. *Materials and Corrosion*, 56 (6) (2005) 404–411.
- [22] **R. Montoya**, W. Aperador et D.M. Bastidas. Influence of conductivity on cathodic protection of reinforced alkali-activated slag mortar using the finite element method. *Corrosion Science*, 51 (12) (2009) 2857–2862.

[23] **M.E. Orazem**, J.M. Esteban, K.J. Kennelley et R.M. Degerstedt. Mathematical models for cathodic protection of an underground pipeline with coating holidays: part 2-Case studies of parallel anode Cathodic protection systems. *Corrosion*, 53 (6) (1997) 427–436.

[24] **D.P. Riemer**. Modeling Cathodic Protection for Pipeline Networks, Diss. State University System of Florida, (2000).

[25] **W. Von Baeckmann**, W. Schwenk et W. Prinz. Handbook of Cathodic Corrosion Protection. Elsevier (1997).

[26] **M. Ouadah**, O. Touhami, R. Ibtouen et M. Zergoug. Method for diagnosis of the effect of AC on the X70 pipeline due to an inductive coupling caused by HVPL. *IET Science Measurement & Technology*, 11 (6) (2017) 766-772.

Conclusion générale

Nous avons consacré ce travail de recherche à l'étude de l'effet de l'humidité du sol supposée responsable de la corrosion de nos matériaux industriels (pipe enterré), traversant un sol noir argileux réputé par son agressivité sur les canalisations métalliques. Les résultats obtenus ont montré que les différents taux d'humidité du sol n'agissent pas de la même manière.

Le déplacement des valeurs de potentiels E_{OCP} et E_{CORR} vers des valeurs plus électronégatives en fonction de l'humidité du sol indiquent que le processus de corrosion est sous contrôle cathodique.

L'analyse des courbes de polarisation a révélé que les valeurs de densité de courant de corrosion sont faibles pour les sols à faible et très forte teneur en humidité. D'autre part, lorsque la teneur en humidité atteint 50 %Pds, la densité de courant est maximale. Cela signifie que le processus cathodique est principalement réagi par la réduction de l'oxygène.

Les diagrammes de Nyquist EIS montrent que lorsque la résistance de transfert de charge diminue et que la capacité de la double couche augmente avec l'augmentation de la teneur en humidité de 20 %Pds. et 50 %Pds. la réaction de dissolution du matériau est donc favorisée ; surtout lorsque l'humidité est 50 %Pds.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) de nos échantillons à différents taux d'humidités et à des durées d'expositions variables, montre clairement que la détérioration de la surface du matériau est due à une attaque par piquarations de la teneur en humidité de 50 %Pds.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX), montre que l'apparition excessive des produits de corrosion à 50 %Pds d'humidité, est dominée par la formation des oxydes et des hydroxydes de fer.

La mesure de la vitesse de corrosion de l'acier de nuance API X70 enterré dans le sol à différentes teneurs d'humidité et à des durées d'exposition, montre une

augmentation progressive de la vitesse de corrosion des échantillons exposés au sol humidifié à 50 %Pds, et est négligeable dans le sol à 20 %Pds.

Le tracé des diagrammes d'Evans montre que la pile (Acier/Anode) fonctionne sous contrôle cathodique à dominance mixte pour les teneurs 50 %Pds. et 100 %Pds. humidité.

La simulation numérique de la protection cathodique par anode sacrificielle montre que le pipe enfoui dans le sol humidifié à 100 %Pds est totalement protégé, par contre les pipelines enfouis dans le sol à 20 %Pds. et 50 %Pds. ne sont pas protégés. Cela signifie que la variation des taux d'humidités du sol est de grande incidence sur le potentiel et la distribution de la densité de courant du pipeline (la résistivité du sol change le courant de sortie de l'anode, le potentiel de protection de la canalisation devient instable).

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail.

Nous n'avons pas abordé dans ce mémoire l'influence du pH, et de la conductivité de du milieu sur le processus de dégradation de l'acier API X70. En revanche, nous avons maîtrisé maintenant une méthodologie permettant de travailler sur différents paramètres dans le but de se rapprocher aux conditions réelles où les pipelines sont enterrés.

Il nous a parait intéressant d'effectuer, une étude quantitative concernant l'influence du temps d'immersion (15, 30, 45 et 60 jours) sur le comportement électrochimique de l'acier API X70.

Nous pouvons envisager également une étude numérique plus approfondi afin d'obtenir une meilleur protection dans nos condition de travail.