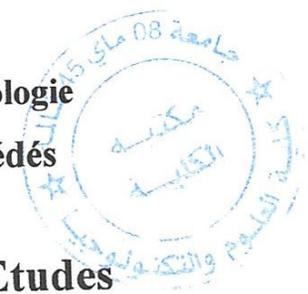


17/540.846

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire de Projet de Fin d'Etudes**

*2<sup>ème</sup> Année Master*

---

---

**Efficacité inhibitrice de la Molécule Benzotriazole sur la  
Corrosion de l'Acier X-70 dans un milieu Acide**

---

---

**Filière :** Génie des Procédés  
**Spécialité:** Génie Chimique

**Présenté par :**  
**MAKHLOUF ABD EL FFETAH**

**Sous la direction de :**  
**Dr. BORJIBA TARIK**

**Juin 2016**

## Remerciement

Je tenus tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui me donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Mes remerciements s'étendent également à mon encadreur **Dr. BORJIBA TARIK** maître de conférence A au département de Génie Des Procédés à l'Université de Guelma 8 Mai 1945, pour ses bonnes explications qui m'a éclairé le chemin de la recherche dans l'accomplissement de ce modeste travail.

J'exprime mes plus vifs remerciements à **Mr. Mohamed Ali** ingénieur de laboratoire métallurgique pour son aide.

Je tenus à exprimer mes sincère remerciement à tous les professeurs qui m'a enseigné, qui par leurs compétences m'a soutenu dans la poursuite de mes études.

Enfin, je remercie tous ceux qui, de près ou loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.



## Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

### Chapitre I : Généralités sur la corrosion des aciers.

I.1. Introduction.....	3
I.2. Présentation de la ligne des pipelines étudiées .....	3
I.3. Matrice du fer.....	4
I.3.1. Propriétés du fer.....	5
I.3.2. Diagrammes d'équilibres thermodynamique .....	5
I.3.3. Diagramme de Pourbaix de fer (Diagramme potentiel – pH) .....	5
I.4. Acier pour pipelines .....	6
I.4.1. Composition chimique.....	7
I.4.2. Caractérisation et Propriétés des aciers de pipelines .....	8
I.4.3. Caractéristiques des aciers API .....	8
I.4.4. Soudage des pipelines .....	9
1. Zone fondue (nommée ZF) .....	9
2. Zone affectée thermiquement (nommée ZAT) .....	10
3. Zone de liaison .....	10
4. Métal de base .....	10
I.5. Endommagement par corrosion .....	12
I.5.1. Définition de la corrosion .....	12
I.5.1.1. Différents types de corrosion .....	13
I.5.1.2. Corrosion chimique.....	13
I.5.1.3. Corrosion électrochimique.....	13
I.5.1.4. Corrosion biologique .....	13
I.5.1.5. Morphologie de la corrosion.....	13
I.5.2. Formes de corrosion.....	14
1. Corrosion uniforme .....	14
2. Corrosion par piquûre .....	14
3. Corrosion caverneuse .....	15
4. Corrosion galvanique .....	15

5. Corrosion inter granulaire .....	15
6. Corrosion sélective.....	15
7. Corrosion érosion .....	15
8. Corrosion sous contrainte.....	15
9. Corrosion fissurant .....	15
I.5.3. Facteurs de corrosion .....	16
1. Effet de la température .....	16
2. Effet de l'acidité.....	17
3. Régime hydrodynamique .....	17
4. Salinité.....	17
5. Effet du pH.....	17
6. Effet de L'agitation.....	17
I.5.4. Corrosion particulière rencontrée dans les installations pétrolières .....	18
I.5.4.1. Corrosion aqueuse par le CO2 .....	18
I.6. Lutte contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs .....	19
I.6.1. Historique.....	19
I.6.2. Définition des inhibiteurs .....	20
I.6.3. Conditions d'utilisation .....	20
1. Inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection.....	20
2. Inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection .....	20
I.6.4. Fonctions essentielles.....	20
I.6.5. Classes des inhibiteurs .....	21
I.6.5.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur .....	21
I.6.5.1.1. Inhibiteurs organiques .....	21
1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide .....	22
I.6.5.1.2. Inhibiteurs minéraux .....	22
I.6.5.1.3. Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux .....	22
I.7. Rappel bibliographiques sur le Benzotriazole HTBA (inhibiteur organique) .....	23
I.8. Notion de double couche.....	25
I.9. Mécanismes d'action inter-faciale.....	26
I.9.1. Adsorption .....	26
I.9.1.1. Adsorption physique .....	27

I.9.1.2. Adsorption chimique.....	27
1. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	28
2. Classement selon le domaine d'application .....	28
3. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides .....	29
I.10. Liaison électrostatique.....	29
1. Charge de la surface .....	29
2. Charge de l'inhibiteur .....	30
I.11. Liaison chimique.....	30
1. Liaison $\pi$ .....	30
2. Complexes de surface.....	31
3. Liaison hydrogène.....	31
I.12. Conclusion .....	32

## **Chapitre II : Méthodes d'étude de la corrosion de l'acier.**

II.1. Introduction .....	33
II.2. Techniques d'études métallurgiques.....	33
II.2.1. Analyse structurale.....	33
II.2.2. Structure macrographique.....	33
II.2.3. Structure micrographique .....	34
II.2.4. Structure cristalline.....	34
II.2.5. Analyse par diffraction des Rayons X .....	34
II.2.6. Analyse de la dureté.....	34
II.2.7. Micro-dureté de VICKERS .....	35
II.3. Méthodes électrochimiques .....	36
II.3.1. Potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ .....	37
II.3.2. Prévisions des réactions électrochimiques.....	37
II.3.3. Surtension .....	38
II.3.4. Méthodes électrochimiques stationnaires.....	39
A. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion: courbe $E=f(t)$ .....	39
B. Courbes de polarisation intensité- potentiel .....	41
1. Méthodes de détermination des vitesses de corrosion.....	42
2. Taux de corrosion.....	43
3. Méthode des droites de Tafel.....	44
4. Equation de Butler –Volmer .....	45
5. Potentiel de corrosion.....	48

6. Résistance de corrosion.....	49
7. Potentiel de piqûres .....	49
8. Courant de corrosion.....	50
9. Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) au cours du temps (dite de Stern et Geary) .....	51
II.4. Méthodes spectrophotométriques.....	52
II.4.1. Analyses de surface.....	52

### **Chapitre III : Méthodes d'étude et conditions expérimentales.**

III. Introduction .....	56
III.1. Méthodes d'étude .....	56
Partie 1: Etude métallurgique sur l'acier X-70. ....	56
III. 1.1. Macrographie.....	56
III.1.2. Microscopie optique.....	57
Partie 2: Etude de la corrosion de l'acier X-70 .....	57
III.2. Conditions expérimentales .....	57
III.2.1. Electrodes .....	58
III.2.2. Electrolyte .....	62
III.3. Montage et appareillage électrochimique.....	62
III.3.1. Suivi de potentiel .....	64
III.3.2. Tracé des courbes de polarisation intensité-potentiel.....	64
Partie 3 : Etude de la corrosion de l'acier X-70 couvert par une couche inhibitrice à base de la molécule HTBA (X-70_HTBA). ....	65
III.3. Conditions expérimentales .....	65
III.3.1. Dépôt du HTBA .....	65
III.3.3.2. suivi de potentiel .....	65
III.3.3.3. Traces des courbes de polarisation intensité-potentiel.....	65

### **Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV. Introduction .....	66
Partie 1: Etude métallurgique sur l'acier X-70.....	67
IV.1.1. Composition chimique de l'acier X-70 .....	67
IV.1.2. Examen Macroscopique .....	67
IV.1.3. Microstructure .....	68
Partie 2: Etude de la corrosion de l'acier X-70 .....	70
IV.2.1. Potentiel à l'abandon de X-70 .....	70

IV.2.2. Courbes de Tafel de l'acier X-70.....	71
IV.2.3. Mécanismes de corrosion .....	72
IV.2.4. Comportement de l'acier X-70 à la corrosion .....	74
Partie 3 : Etude de la corrosion de l'acier X-70 couvert par une couche inhibitrice à base de la molécule HTBA (X-70_HTBA) .....	76
IV.3. 1. Suivi de potentiel d'abondons en fonction du temps de l'électrode X-70_HTBA.....	76
IV.3.2. Courbe de Tafel de l'électrode X-70_HTBA.....	77
IV.3.3. Mécanisme d'action .....	78
Partie 4 : Comparaison entre les réponses électrochimiques des électrodes X-70 et X-70_HTBA dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1N.....	80
<b>Conclusion générale</b>	

## LISTE D'ABREVIATIONS

HBTA : Benzotriazole.

E : Potentiel électrique.

$E_{\text{aux}}$  : Électrode auxiliaire.

$E_{\text{corr}}$  : Potentiel de corrosion.

$E_{\text{réf}}$  : Électrode de référence.

ESC Électrode au calomel saturé.

$E_t$  : Électrode de travail.

I : Courant électrique.

$I_{\text{corr}}$  : Courant de corrosion.

TRC : transport par canalisations.

MPA : taux de corrosion.

$\eta$ : la surtension.

$E_{\text{piq}}$  : le Potentiel de piquêre.

$\beta_a$  : Le droit anodique de Tafel.

$\beta_c$  : Le droit de Tafel cathodique.

$R_p$  : la résistance de corrosion.

$\Delta m$  : la perte de masse.

## Liste des figures

### Chapitre I : Généralité sur la corrosion des aciers

Figure I.1 : Cartographie des pipelines.....	4
Figure.I.2 : Diagramme de stabilité du fer dans l'eau.....	6
Figure.I.3 : Cordon de soudure.....	10
Figure.I.4 : Evolution des compositions des aciers pour tubes en fonction de la soudabilité.....	11
Figure.I.5 : type de corrosion uniforme.....	14
Figure.I.6 : type de corrosion par piqûre.....	15
Figure .I.7 : Le benzotriazole.....	24
Figure.I.8 : Les formules tautomères de HTBA.....	24
Figure.I.9 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	26
Figure.I.10 : groupements amines et d'acides carboxyliques.....	32

### Chapitre II : Méthodes d'étude de la corrosion de l'acier

Figure.II.1 : Analyse de la dureté.....	35
Figure.II.2 : Principe de dureté Vickers.....	35
Figure.II.3 : Position du potentiel de corrosion $E_{corr}$ et conditions de corrosion selon les processus cathodiques.....	40
Figure.II.4 : Courbes types potentiel/temps d'immersion... ..	41
Figure.II.5 : Courbe intensité-potentielle.....	42
Figure.II.6 : Courant de corrosion par la méthode de Tafel.....	44
Figure.II.7 : Influence du potentiel $\Delta\Phi$ sur l'énergie d'activation électrochimique.....	47
Figure.II.8 : Courbe de polarisation : principe de construction.....	48
Figure.II.9 : Courbe de polarisation.....	49
Figure.II.10 : Détermination de la résistance de polarisation.....	49
Figure.II.11 : Courbe de la résistance de polarisation.....	51
Figure.II.12 : Le spectre électromagnétique.....	53
Figure.II.13 : Méthodes spectrométriques.....	54
Figure.II.14 : Exemple d'un spectre d'absorption optique.....	55

### Chapitre III : Méthodes d'étude et conditions expérimentales

Figure III.1 : photo de la partie de soudure de pipeline attaque par la corrosion bactérienne.....	56
Figure.III.2 : Microscopie optique.....	57

<b>Figure.III.3</b> : schéma d'une électrode au calomel saturé (ECS).	58
<b>Figure.III.4</b> : tronçonneuse.	59
<b>Figure.III.5</b> : photo d'échantillon après le découpage est avant le polissage.	59
<b>Figure.III.6</b> : Polisseuse.	60
<b>Figure.III.7</b> : bain ultrason.	61
<b>Figure.III.8</b> : photo d'échantillon après polissage est nettoyage.	61
<b>Figure.III.9</b> : Cellule électrochimique	62
<b>Figure.III.10</b> : potentiostat.	63
<b>Figure.III.11</b> : Dispositif expérimental de la technique potentiostatique.	63
<b>Figure.III.12</b> : Benzotriazole.	65

#### **Chapitre IV : Résultats et discussion**

<b>Figure IV.1</b> : Cartographie de la canalisation en Algérie.	66
<b>Figure.IV.2</b> : Macrographie du joint soudé (Macro-attaque du joint Souder (attaque Nital 10%)).	68
<b>Figure.IV.3</b> : La micrographie de l'acier après le polissage X-70 avec grossissement	68
<b>Figure.IV.4</b> : Microstructure de l'interface MB et ZAT (Nital 2%).	69
<b>Figure.IV.5</b> : Détails de l'interface MB et ZAT (Picral)	69
<b>Figure.IV.6</b> : représente l'évolution du potentiel libre de l'acier X-70 pendant duré de temps.	70
<b>Figure.IV.7</b> : courbe de Tafel $\log i = f(E)$ de l'acier X-70.	71
<b>Figure.IV.8</b> : Structure atomique et électrique de l'interface métal_solution.	73
<b>Figure.IV.9</b> : double couche	73
<b>Figure.IV.10</b> : photo début d'oxydation de l'acier X-70.	75
<b>Figure.IV.11</b> : photo formation L'hydroxyde ferrique hydraté.	75
<b>Figure.IV.12</b> : variation de potentiel libre en fonction du temps de l'électrode X-70_HTBA dans le H2SO4-1N.	76
<b>Figure.IV.13</b> : courbe de Tafel de l'acier X-70_HTBA dans un milieu H2SO4-1N.	77
<b>Figure.IV.14</b> : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.	79
<b>Figure.IV.15</b> : Les courbes de Tafel de essais l'acier X-70 dans le H2SO4-1N, X-70_HTBA dans H2SO4-1N.	80

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Généralité sur la corrosion des aciers

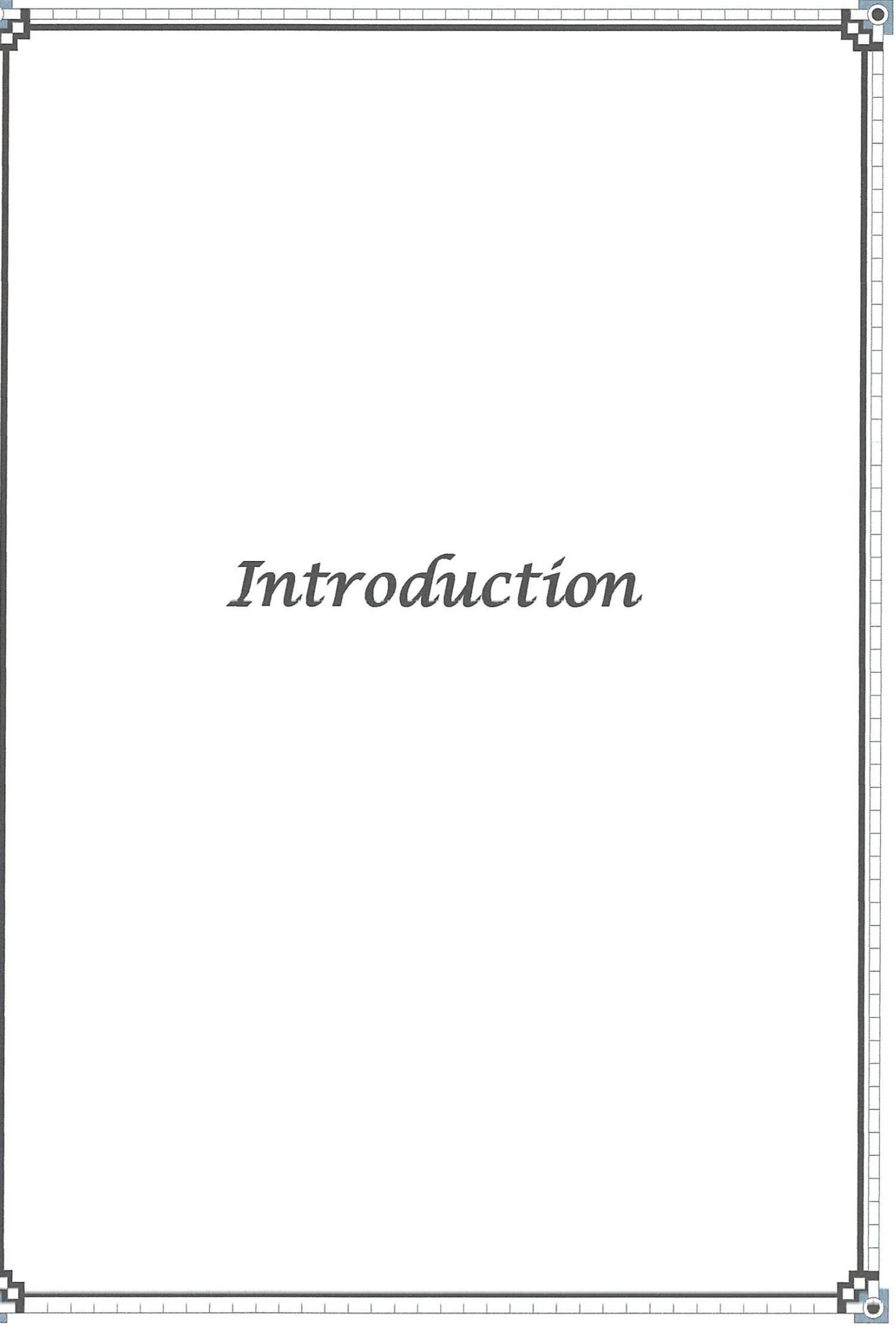
Tableau .I.1 : Valeurs de différentes propriétés du fer. ....	5
Tableau .I.2 : Caractéristiques mécaniques nécessaires à l'obtention des grades API pour les aciers HLE. ....	7
Tableau .I.3 : Caractéristiques mécaniques requises des pipelines en acier de grade API. ....	9
Tableau .I.4 : Les principaux facteurs de corrosion. ....	16

### Chapitre II : Méthodes d'étude de la corrosion de l'acier

Tableau .II.1 : Technique spectrométrique. ....	54
---	----

### Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau .IV.1: Composition chimique de l'acier X-70 (%en masse). ....	67
Tableau .IV.2 : les paramètres cinétiques à l'acier X-70 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1N. ....	71
Tableau .IV.3 : paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation de X-70_HTBA dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1N à température ambiante. ....	78
Tableau .IV.4 : les paramètres cinétiques à l'acier X-70 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1N, X-70 HTBA dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1N. ....	81



# *Introduction*

Le transport par canalisation prend une importance de plus en plus grande à l'échelle nationale comme à l'échelle mondiale, qui correspond à une augmentation constante des quantités des produits transportés et des consommations en énergie. Cette situation exige des entreprises de l'Algérie de développer davantage leur logistique, voire même de diversifier leur modes de transports afin d'assurer un approvisionnement régulier pour faire face à l'accroissement de la demande sur le marché.

C'est dans cette optique que les entreprises pétrolières algériennes du groupe SONATRACH (Société Nationale de Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures) ont entrepris un vaste programme d'investissement visant à sécuriser l'approvisionnement du pays en produits pétroliers, à travers un maillage intelligent de pipelines des différentes zones du pays. Les pipelines de grande longueur souffrent d'un problème majeur c'est la corrosion.

La corrosion des pipelines est un phénomène répandu en industrie des hydrocarbures à l'échelle mondiale. Ce phénomène entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine. Une partie importante des pipelines en Algérie est fabriquée à partir de l'acier X-70.

La problématique de recherche de ce projet de fin d'études est la compréhension de la corrosion de l'acier X-70 et ensuite proposer des nouvelles idées pour améliorer la résistance à la corrosion de ce type de matériau.

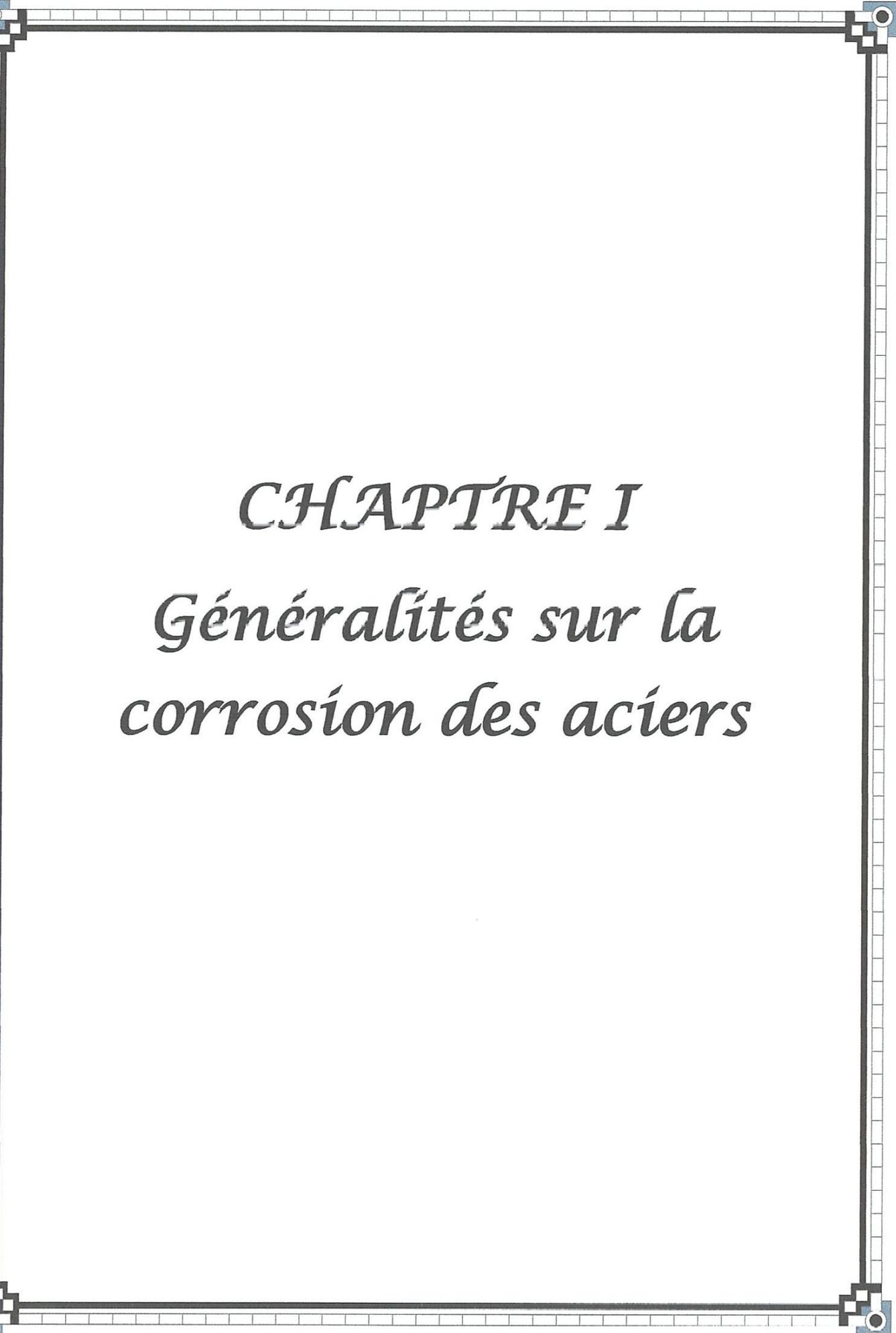
Les objectifs principaux de ce travail de recherche sont : (i) comprendre la corrosion de l'acier X-70, (ii) proposer une nouvelles stratégie pour lutter contre la corrosion de l'acier X-70.

Notre travail sur la corrosion des pipelines de transport d'hydrocarbure fabriquée à partir de l'acier X-70), est réalisé en deux phases :

1. La première phase réalisée au niveau du laboratoire industriel métallurgique de la direction de maintenance Laghouat Sonatrach, c'est principalement une étude métallographique de l'acier X-70.
2. La deuxième phase réalisée au niveau du laboratoire de recherche le Laboratoire de Génie Electrique de Guelma (LGEG). Dans cette phase deux aspects ont été abordés (i) étude électrochimique de la corrosion de l'acier X-70 dans milieu acide, (ii) la déposition d'une couche inhibitrice à base de la molécule organique benzotriazole (HTBA), suivie par une étude électrochimique de la corrosion du composé l'acier X-70\_ HTBA dans un milieu acide, cela est dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion de l'acier X-70.

Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres qui se termine par une conclusion.

- ✓ Le premier chapitre est un aperçu sur la corrosion des pipelines et quelques méthodes de lutte contre la corrosion de l'acier par l'utilisation des inhibiteurs.
- ✓ Le second chapitre traite les Méthodes d'étude de la corrosion de l'acier.
- ✓ Le troisième chapitre est réservé aux méthodes d'étude et conditions expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail de recherche.
- ✓ Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.
- ✓ La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.



*CHAPITRE I*

*Généralités sur la  
corrosion des aciers*

## I.1. Introduction

Compte tenu de la localisation géographique éloignée des ressources en énergie fossiles de pétrole et de gaz naturel des centres de consommation, l'acheminement de ces ressources s'opère par navigation maritime et par des pipelines.

Le gaz est alors acheminé à l'aide de canalisations sur des distances de plusieurs milliers de kilomètres. Pour augmenter la rentabilité d'un pipeline, il est intéressant d'utiliser des structures de diamètre plus grand et de transporter le gaz sous une pression élevée.

La société Algérienne SONATRACH possède et exploite un réseau de canalisations évalués à plus de 19000 km destinés au transport du gaz naturel et produits pétrolier des installations des gisements de Hassi R'mel et Hassi Messaoud au sud de l'Algérie vers les ports pétroliers et les zones industrielles d'Arzew et Skikda au nord.

D'un autre coté, L'acier est un alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone (de 0,008 à environ 2,14 % en masse). La teneur en carbone a une influence considérable (assez complexe) sur les propriétés de l'acier : 1%, l'alliage est plutôt malléable et on parle de fer; au-delà de 2,14 %, 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.

La corrosion dans ces milieux industriels constitue un des principaux facteurs limitant la durée de vie des matériaux, ce qui occasionne des pertes de productivité.

Pour remédier à ce problème, les chercheurs multiplient les recherches permettant de mieux saisir le mécanisme de la corrosion pendant que s'attellent au perfectionnement des techniques destinées à prémunir les ouvrages métalliques des effets de cette dégradation.

Le processus est le résultat des réactions intervenant entre le métal et son environnement (le brut ou le gaz naturel). En milieux aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique : un échange de charges électriques libres (électrons) a lieu à l'interface métal/électrolyte.

## I.2. Présentation de la ligne des pipes étudiées

L'activité transport par canalisation gère un réseau de canalisations d'une longueur de plus de 19200 km, un programme intensif d'extension du réseau est lancé par TRC. Ce programme portera la longueur totale du réseau à 21500 km à l'horizon 2012, soit 5300 km supplémentaires. Les capacités de transport de TRC sont de 322 millions de tonnes équivalent pétrole.

La maintenance des différentes installations industrielles est dévolue à la Division Maintenance. Cette division est composée de cinq directions, dont deux centrales. La direction technique est chargée de la planification des opérations de maintenance sur les machines tournantes et les canalisations de l'activité TRC. Les Directions Maintenances de Laghouat (DML), de Biskra (DMB) et la Direction Réparation Canalisation (DRC) ont pour mission d'assurer le plan de charge en matière de maintenance et de sécurisation des ouvrages dans leur intégralité. Les deux Directions Opérationnelles DML et DMB réalisent les révisions générales et partielles, la rénovation des parties nobles de machines tournantes, les opérations d'inspection diverses et les opérations spéciales sur canalisations.

L'ouvrage à l'origine de prélèvement est GZ2 (Une canalisation de transport de gaz naturel), fabriqué en acier X70 et enterré .Il relie le site Hassi R'Mel à Arzew (wilaya d'Oran). Elle possède un diamètre de 42 pouces (105cm) construite en 1985. Il y circule du gaz naturel sous pression de 70 bars. L'épaisseur des tubes d'acier au carbone est de 12.5 mm.

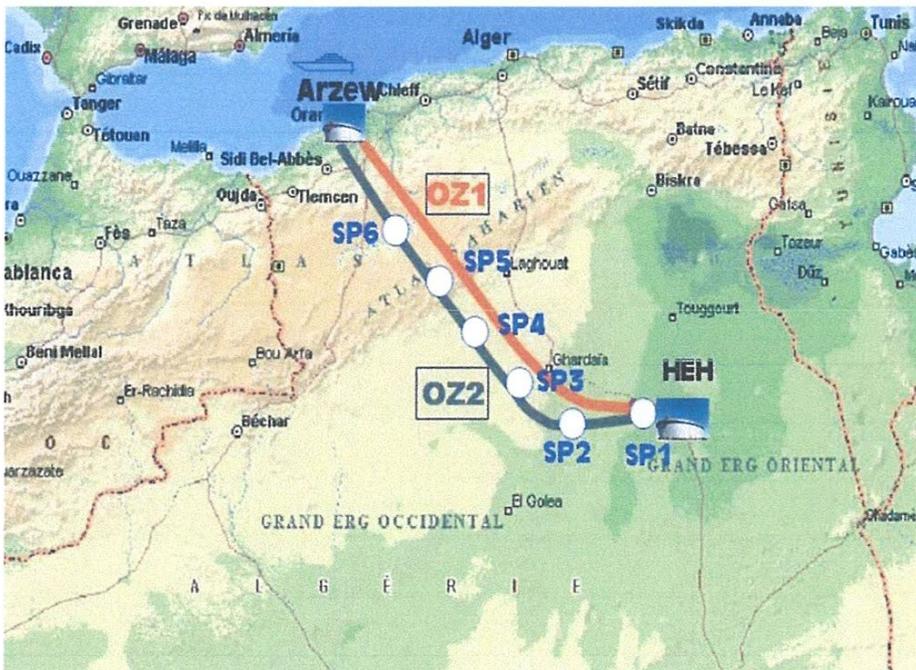


Figure I.1 : Cartographie des pipelines.

### I.3. La matrice du fer

On appelle acier un alliage à base de fer, contenant du carbone en quantité inférieure à 2% et éventuellement allié. Par ailleurs, il est utile de distinguer, à partir des états d'équilibre à 20°C, les aciers qui, à coté de l'agrégat eutectoïde (perlite) contiennent :

- ✓ Soit de la ferrite proeutectoïde, ils sont alors dits hypoeutectoïdes.

✓ Soit de la cémentite proeutectoïde, ils sont alors dits hypereutectoïdes.

### I.3.1. Propriétés du fer

On constate que le fer pratiquement pur n'est pas mécaniquement très performant. Ses caractéristiques de résistance (limite d'élasticité, résistance à la traction mais aussi dureté, ténacité...) sont faibles ; en contrepartie, ses caractéristiques de plasticité (allongement à la rupture mais aussi striction, énergie de rupture par choc sur éprouvette entaillée...) sont très élevées. Cette remarque est d'ailleurs valable pour tous les métaux purs.

**Tableau I.1 : Valeurs de différentes propriétés du fer.**

Caractéristiques	T (°C)	Valeurs	Caractéristiques	T (°C)	Valeurs
<b>Propriétés physiques</b>			<b>Propriétés mécaniques</b>		
Masse volumique	20	7 870 kg/m <sup>3</sup>	C % = 0,02 à 0,04	/	N % inconnu
Module d'élasticité longitudinal (module d'Young) <i>E</i>	20	211 400 N/mm <sup>2</sup>	Mn % = 0,02 à 0,03		
Module de Coulomb <i>G</i>	20	81 600 N/mm <sup>2</sup>	Limite d'élasticité <i>Re</i>	100	376 N/mm <sup>2</sup>
Coefficient de dilatation.	20	11,2 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>		20	168 N/mm <sup>2</sup>
Coefficient de dilatation moyen	0 à 100	11,2 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>		200	165 N/mm <sup>2</sup>
Capacité thermique massique	20	12,3 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	Résistance à la traction <i>Rm</i>	400	50 N/mm <sup>2</sup>
Capacité thermique massique moyenne	0 à 100	444 J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>		100	480 N/mm <sup>2</sup>
Conductivité thermique	20	456 J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>		20	310 N/mm <sup>2</sup>
Conductivité thermique moyenne	0 à 100	73,3 W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	Allongement à la rupture <i>A</i>	200	400 N/mm <sup>2</sup>
Résistivité	0 à 100	78,2 W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>		400	280 N/mm <sup>2</sup>
Résistivité moyenne	0 à 100	10,1 μΩ · cm		100	25%
		10,3 μΩ · cm	Limite d'endurance à 10 <sup>7</sup> cycles	20	42%
				20	26%
				400	16%
				400	+/-185 N/mm <sup>2</sup>
				20	+/-185 N/mm <sup>2</sup>
				200	+/-185 N/mm <sup>2</sup>
				400	

### I.3.2. Diagrammes d'équilibres thermodynamique

De nombreuses espèces sont susceptibles de participer à des réactions avec le métal. En effet, le métal peut exister en solutions sous des valences différentes. Pour étudier les équilibres de ces réactions, on trace un diagramme appelé diagramme de Pourbaix.

### I.3.3. Diagramme de Pourbaix de fer (Diagramme potentiel – pH)

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

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

Le professeur **Pourbaix** a établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tensions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes, sont établis généralement à 25°C. Figure I.2.

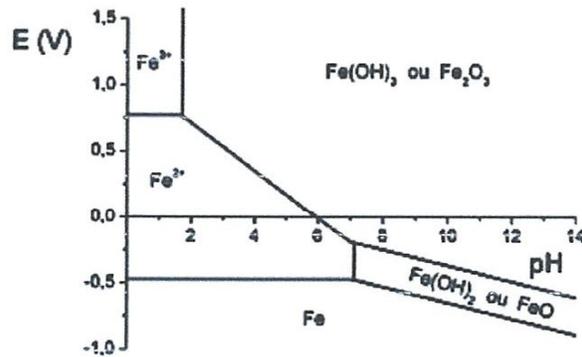


Figure I.2 : Diagramme de stabilité du fer dans l'eau.

Ce diagramme comporte trois zones distinctes :

- ✓ Une zone d'immunité, le fer ne corrode pas dans ce domaine de potentiel et de pH.
- ✓ Une zone de corrosion du fer, le fer se dissout sous d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans ces conditions de potentiel et de pH.
- ✓ Une zone de passivation du fer, protection du fer par une couche d'oxyde imperméable.

#### I.4. Acier pour pipelines

Depuis plus de 40 ans, les industries de la métallurgie et de la sidérurgie développent de nouveaux types d'aciers, appelés Aciers à Haute limite d'Elasticité (acier HLE), afin de diminuer le prix de revient des pipelines. Ces métaux, qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques (Tableau I.2) permettent de diminuer l'épaisseur des pipelines, donc de

minimiser la quantité de matériau nécessaire à leur élaboration. Le coût de fabrication d'un pipeline étant essentiellement déterminé par cette quantité, l'usage d'aciers HLE permet de réaliser de fortes économies. Ou alors, ces matériaux ayant de bonnes caractéristiques mécaniques, l'épaisseur du pipeline peut être inchangée mais la pression interne est alors accrue et, par là même, la quantité de gaz convoyée.

**Tableau I.2 :** Caractéristiques mécaniques nécessaires à l'obtention des grades API pour les aciers HLE.

Grade de l'acier	Limite d'élasticité		Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
	(ksi)	(MPa)		
API-X65	65	448	530	24
API-X70	70	483	566	23
API-X80	80	551	620	22
API-X100	100	690	770	25

Les pipelines de transport de pétrole brut sont constitués de tubes d'acier soudés au bout à bout, recouverts d'un matériau isolant contribuant à leur protection contre la corrosion externe. Ils peuvent être également revêtus intérieurement pour améliorer l'écoulement du fluide transporté ou pour prévenir la corrosion interne si le gaz transporté est corrosif.

Les tubes sont susceptibles d'être attaqués par un phénomène de corrosion interne et externe, de fissuration ou bien de faille de fabrication.

La corrosion interne et externe est la cause principale de fuites et de ruptures des canalisations, se traduisant parfois par des dégâts catastrophiques.

#### I.4.1. Composition chimique

Chaque élément d'addition a un effet spécifique que l'on résume ci-dessous :

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

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

- ✓ Le silicium agit principalement par effet de solution solide, il a également un rôle de désoxydant.
- ✓ L'aluminium est employé comme désoxydant lors des traitements en poche de l'acier liquide, l'aluminium et le silicium sont des éléments alpha gènes, mais ils sont présents de faibles teneurs.
- ✓ La très faible teneur en impuretés (S et P) est caractéristique d'une faible teneur en inclusion et d'une bonne résistance à la corrosion.

- ✓ L'addition de calcium est effectuée lors du traitement de l'acier liquide en poche pour contrôler la morphologie des inclusions.
- ✓ Le vanadium et le titane précipitent à plus basse température, participent ou durcissement final de la ferrite.

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

Les principales caractéristiques de ces aciers sont leurs très hautes résistances à la rupture et leur excellente ténacité à très basse température pour les aciers de forte épaisseur.

De plus, ces qualités présentent une bonne aptitude au soudage, obtenu grâce à une composition chimique adaptée.

### **I.4.2. Caractérisation et Propriétés des aciers de pipelines**

L'une des exigences du cahier des charges que doit remplir l'acier pour oléoduc gazoducs est la réconciliation des propriétés d'emploi ; une limite d'élasticité maximale, une bonne ténacité, ainsi qu'une bonne soudabilité, une bonne résistance à la corrosion et un faible coût de revient.

Pour répondre à ces exigences la classe des aciers dits (HSLA) (High Strength low Alloy Steels) a été développée au fil des quarante dernières années. 95% des aciers utilisés pour les gazoducs sont des aciers micro-alliés à haute résistance (HSLA).

### **I.4.3. Caractéristiques des aciers API**

Pour atteindre les caractéristiques mécaniques requises à l'obtention de ces grades API 5L (American Petroleum Institute), des ajouts de molybdène, cuivre ou encore nickel sont parfois effectués. En revanche, ces aciers sont faiblement alliés en carbone afin de garantir une rupture de type ductile. En effet, ils ne doivent pas permettre la propagation de fissures sur de longues distances, et ceci pour prévenir toute rupture intempestive.

Ces aciers sont produits dans le plus grand respect des normes de qualité afin de satisfaire aux cahiers des charges les plus sévères.

Les principales caractéristiques de ces aciers sont leurs très hautes résistances à la rupture et leur excellente ténacité à très basse température pour les aciers de forte épaisseur.

De plus, ces qualités présentent une bonne aptitude au soudage, obtenu grâce à une composition chimique adaptée (valeur particulièrement basse de leur carbone équivalent).

Le Tableau I.3 rassemble les propriétés mécaniques minimales requises pour les pipelines en acier.

De plus, ces qualités présentent une bonne aptitude au soudage, obtenu grâce à une composition chimique adaptée (valeur particulièrement basse de leur carbone équivalent). Le Tableau I.3 rassemble les propriétés mécaniques minimales requises pour les pipelines en acier.

Un gazoduc est une structure dont l'intégrité doit être garantie. En particulier, pour éviter tout amorçage de rupture, le dimensionnement de la structure est effectuée pour travailler dans le domaine élastique avec un coefficient de sécurité adéquat, ce qui autorise une taille critique de défaut.

**Tableau I.3 :** Caractéristiques mécaniques requises des pipelines en acier de grade API.

	Direction	Epaisseur (mm)	$R_e$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$A_{50}$ (%)	KV 0°C (J)	DWTT 10°C (%)
Grade B AFCS	T	5 - 20	241 - 448	414 - 758	$\geq 28,8$	$\geq 27$	$\geq 100$
X42 AFCS	T	5 - 20	290 - 496	414 - 758	$\geq 28,8$	$\geq 27$	$\geq 100$
X46 AFCS	L	5 - 20	317 - 524	434 - 758	$\geq 27,5$	$\geq 27$	$\geq 100$
X52 AFCS	T	5 - 20	359 - 531	455 - 758	$\geq 26,4$	$\geq 40$	$\geq 85$
X56 AFCS	T	5 - 20	386 - 544	490 - 758	$\geq 24,7$	$\geq 40$	$\geq 85$
X60 AFCS	T	5 - 20	414 - 565	517 - 758	$\geq 23,5$	$\geq 40$	$\geq 85$
X65 AFCS	T	5 - 20	448 - 600	531 - 758	$\geq 23$	$\geq 40$	$\geq 85$
X70 AFCS	T	5 - 20	483 - 621	565 - 758	$\geq 21,7$	$\geq 40$	$\geq 85$
X80 AFCS	L	5 - 14	-	-	-	$\geq 40$	-
	T	5 - 14	552 - 690	621 - 827	$\geq 20$	-	$\geq 85$

$R_e$  : Limite d'élasticité de formation.

$R_m$  : Résistance à la traction.

$A_s$  : Aire de l'éprouvette Charpy.

DWTT : Paramètres du terme cinématique.

KV : Paramètre du terme visqueux.

#### I.4.4. Soudage des pipelines

Le soudage des métaux est une technique d'assemblage permanent qui établit la continuité métallique entre les pièces soudées. La soudure est le nom donné au joint formé par la fusion des bords des pièces à souder entre elles, avec ou sans adjonction d'un métal d'apport. La soudure peut donc être le résultat du seul mélange des métaux de base (les métaux à souder) ou du mélange des métaux de base et d'un métal d'apport.

Cette opération peut être assimilée à une opération locale d'élaboration métallurgique et à une opération locale de traitement thermique donnant une structure cristalline dépendant à

## 2. La zone affectée thermiquement (nommée ZAT)

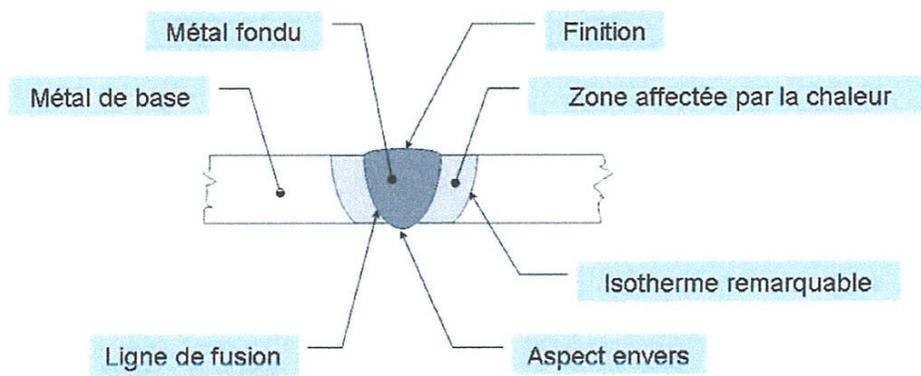
Zone se trouvant en bordure de la zone fondue sur une largeur plus ou moins grande ayant été soumise à l'élévation de température sans être portée à la fusion. Le chauffage, la composition chimique et la vitesse de refroidissement de cette zone génèrent des modifications plus ou moins importantes de la structure métallurgique.

## 3. La zone de liaison

Cette zone, située à la frontière entre la zone fondue et le zone affectée thermiquement, correspond à la surface sur laquelle la solidification du métal fondu a commencé.

## 4. Le métal de base

Au delà de la zone affectée thermiquement, l'élévation de température est insuffisante pour engendrer une quelconque transformation structurale. Cette zone est aussi dite non affectée.



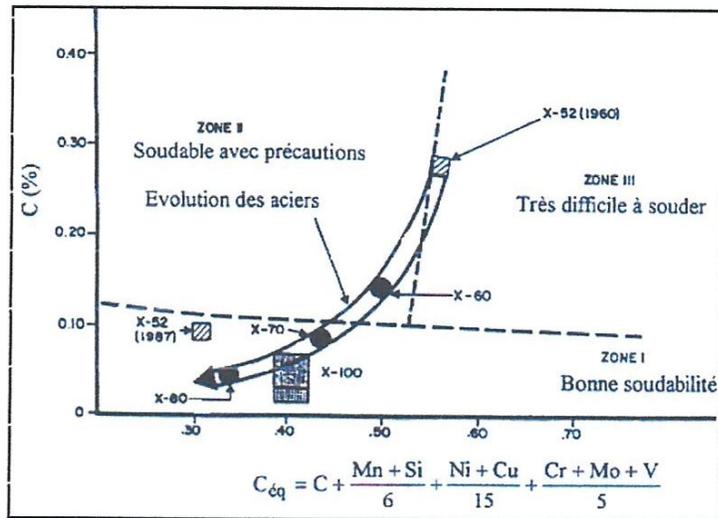
**Figure I.3 :** Cordon de soudure.

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

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

Les propriétés de soudabilité sont meilleures si ce paramètre  $C_{eq}$  est plus faible.

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



**Figure I.4 :** Evolution des compositions des aciers pour tubes en fonction de la soudabilité.

A l'exception des tubes sans soudure, tous les aciers sont soudés deux fois, une fois lors de leur fabrication, une deuxième fois à la pose : la soudabilité est donc le deuxième critère de choix, après la résistance mécanique. L'acier doit donc posséder d'excellentes caractéristiques de soudabilité.

L'acier doit être soudable par une technique simple et le pipeline posé, doit avoir aussi peu de défauts que les normes de sécurité autorisent, le tout à un coût économique. La définition de la qualité est basée souvent sur les normes API. Il est actuellement devenu nécessaire d'optimiser la composition chimique de l'acier et le traitement thermomécanique, afin de le rendre insensible à la fissuration et d'augmenter sa ductilité.

En effet, une rupture accidentelle de conduite peut causer un accident très grave. C'est ainsi que, dans le but de garantir la sécurité vis-à-vis de la rupture fragile, les spécifications des gazoducs exigent des tests de résilience non seulement pour le métal de base mais également pour la zone soudée.

Pour résumer, dans le cas des pipelines, deux exigences techniques et économiques influencent le soudage :

- ✓ remplir les normes de qualité et de sécurité (exigences des utilisateurs et codes de construction).
- ✓ coût et durée de l'opération (productivité de la pose).

## I.5. Endommagement par corrosion

L'histoire complète de la corrosion n'est pas encore écrite, mais il est certain qu'elle va de pair avec les découvertes des matériaux.

En se reportant aux premiers âges de l'homme sur la terre, on se rend compte que les premiers matériaux utilisés étaient ceux qui se trouvaient à l'état naturel ou qui n'exigeaient qu'une simple transformation. L'or, l'argent et le bronze ont été utilisés, depuis les temps les plus reculés, tandis-que le fer météorique a été employé au début de l'âge de bronze.

Cependant, il devait se corroder très rapidement, on a alors utilisé presque exclusivement le bronze par la suite.

Donc le phénomène de corrosion est connu depuis longtemps, mais son étude scientifique a du attendre les essais de L.a Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791- 1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide.

Par exemple, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau. Elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température.

Sur le plan thermodynamique, la cause fondamentale de toutes les réactions mises en jeu en corrosion, est la diminution de l'énergie libre du système. En effet, les métaux ou leurs alliages ne sont généralement pas thermodynamiquement stables dans leurs environnements et tendent ainsi à retourner à leur état naturel de minerais sous formes d'oxydes, de sulfures, de carbonates, etc.

### I.5.1. Définition de la corrosion

Selon la norme ISO 8044 : 2000, 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, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie».

Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par:

- ✓ L'atmosphère.
- ✓ Les milieux liquides (solution aqueuse organique, métaux fondus, etc....).
- ✓ Les gaz.
- ✓ Les sels,.....etc.

### **I.5.1.1. Les différents types de corrosion**

La corrosion peut être de différentes natures : corrosion chimique, électrochimique ou biologique.

### **I.5.1.2. Corrosion chimique**

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal, phase, et son environnement en phase liquide ou gazeuse. Il existe très peu de cas de corrosion chimique pure. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

### **I.5.1.3. Corrosion électrochimique**

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte, il y a alors formation de piles et un courant électrique est induit entre des parties métalliques qui jouent le rôle de microanodes et d'autres parties, les microcathodes. Les microanodes sont attaquées. Par exemple, on observe la corrosion électrochimique de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué.

### **I.5.1.4. Corrosion biologique**

Correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. Celles-ci peuvent produire des composés, par exemple le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries comme desulfovibrio desulfuricans réduisent les sulfates en soufre, et le sulfure de fer peut se former. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées et sur les coques de bateaux.

### **I.5.1.5. Morphologie de la corrosion**

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité.

Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée.

Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué.

Cette attaque peut prendre différentes formes (corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion caverneuse, corrosion sous contraintes,...) selon les mécanismes qui sont à son origine, mais est toujours liée à des hétérogénéités:

- ✓ Des hétérogénéités du milieu environnant, lorsque des variations locales de la composition du milieu conduisent à des effets de couplage galvanique.
- ✓ Des hétérogénéités du matériau qui interviennent notamment dans le cas de corrosion galvanique lorsque deux matériaux aux caractéristiques différentes sont liés.
- ✓ Des hétérogénéités de l'interface intervenant dans le cas de corrosion par crevasses, filiforme, corrosion érosion, cavitation- corrosion, corrosion- frottement.

Il convient donc de classer la corrosion suivant les formes qu'elle revêt l'apparence du métal corrodé servant de base.

### I.5.2. Formes de corrosion

Généralement on classe les différentes formes de corrosion suivant:

#### 1. Corrosion uniforme

C'est une forme de corrosion dans la quelle la perte de métal est à peu près uniformément répartis sur l'ensemble de la surface exposé au milieu corrosif, elle se produit sur une surface nue (activée) ou protégée (passive).

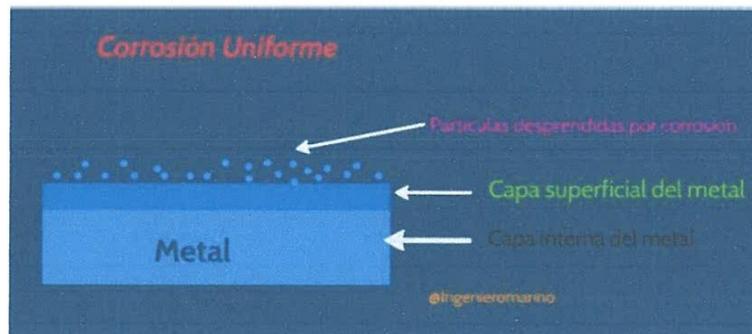


Figure I.5 : type de corrosion uniforme.

#### 2. Corrosion par piqûre

C'est une dissolution localisée et produit par certains anions agressifs notamment le chlore, sur les surfaces protégées (passive).

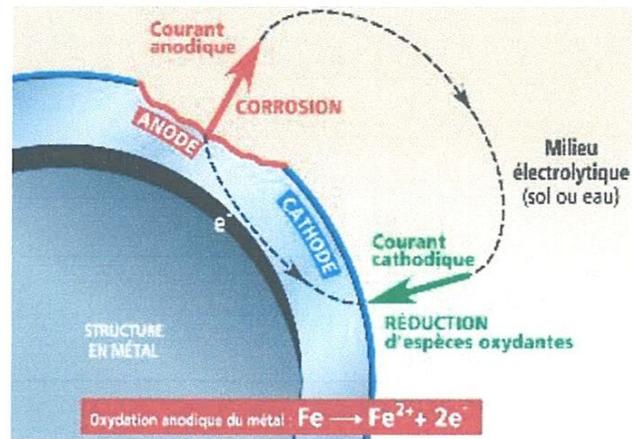


Figure I.6 : type de corrosion par piqûre.

### 3. Corrosion caverneuse

Cette forme de corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile.

### 4. Corrosion galvanique

Elle est due, à un contact entre deux métaux de nature différente, exposé à la même milieu.

### 5. Corrosion inter granulaire

Il se agit d'une dissolution préférentielle aux environs immédiats des joints de grains et qui peut entraîner une décohésion totale des grains, et une perte complète des propriétés mécaniques du métal.

### 6. Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage qui conduit à la formation d'une structure métallique poreuse.

### 7. Corrosion érosion

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle a souvent lieu sur les métaux exposés à l'écoulement.

### 8. Corrosion sous contrainte

Est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

### 9. Corrosion fissurant

C'est une forme de corrosion d'autant plus dangereuse qu'elle peut passer inaperçue jusqu'à la fuite, ou même la rupture de la tuyauterie. Suivant la localisation des fissures à l'échelle microscopique, on distingue :

- ✓ La fissuration intergranulaire, ou les fissures cheminent entre les grains.
- ✓ La fissuration transgranulaire, caractérisée par des fissures traversant les grains, qui se manifeste principalement dans les cas de corrosion sous tension.

### I.5.3. Facteurs de corrosion

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température ...etc.

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion.

**Tableau I.4 :** Les principaux facteurs de corrosion.

<b>Facteurs relatifs au milieu et définissant les modes d'attaque</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Concentration du réactif.</li> <li>· Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (<math>\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}</math>).</li> <li>· Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité.</li> <li>· Température, Pression.</li> <li>· Présence de bactéries.</li> </ul>
<b>Facteurs Métallurgiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines.</li> <li>· Procédés d'élaboration.</li> <li>· Impuretés dans l'alliage, inclusions.</li> <li>· Traitements thermiques, mécaniques.</li> <li>· Additions protectrices.</li> </ul>
<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Etat de surface, défaut de fabrication.</li> <li>· Forme de pièces.</li> <li>· Sollicitations mécaniques.</li> <li>· Emploi d'inhibiteurs.</li> <li>· Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures, ...).</li> <li>· Croûtes d'oxydes superficielles.</li> <li>· Force électromotrice extérieure (électrolyse).</li> </ul>
<b>Facteurs dépendant du temps</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Vieillessement.</li> <li>· Tensions mécaniques internes ou externes.</li> <li>· Température- Modalité d'accès des gaz dissous.</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"><li>· Modification des revêtements protecteurs.</li><li>· Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).</li></ul>
--	--

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres.

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse.

### 1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

### 2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.

### 3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire.

### 4. La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux.

### 5. Effet du pH

SARDISCO et PITTS ont étudié l'effet du pH sur la nature protectrice du film de sulfure ferreux FeS. Le film protecteur formé à pH variant entre 6.5 et 8.8 est considéré d'une couche de Mackinawite prédominante. Tandis que la plupart des films protecteurs formés à pH variant entre 4.0 et 6.3 contiennent la Pyrite et Troilite et Mackinawite.

## 6. Effet de L'agitation

MILLIAMS et KROESE ont montré par des études sur l'effet de la température, la concentration des chlorures et le dioxyde de carbone sur la vitesse de corrosion en présence de H<sub>2</sub>S que les coupons d'acier en rotation ont une vitesse de corrosion plus élevée que ceux utilisées dans le même test mais sans rotation.

### I.5.4. Corrosion particulière rencontrée dans les installations pétrolières

Les effluents issus des gisements pétroliers sont composés de pétrole brut ou / et de gaz naturel (méthane) mais également d'eau et de gaz acides (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) : le gaz carbonique est un gaz acide présent dans tous les champs pétroliers en quantité plus ou moins importante, tandis que le sulfure de dihydrogène ne se rencontre que dans certains gisements qui, du fait de cette présence, sont appelés « champs acides ».

Alors, les facteurs conférant à l'eau une agressivité sont :

- ✓ Le CO<sub>2</sub> qui abaisse le pH et provoque une corrosion chimique appelé : corrosion douce dans le cas d'installation de gaz.
- ✓ L'H<sub>2</sub>S qui provoque la corrosion de différents types suivant la nature des métaux et les conditions de production.

#### I.5.4.1. La corrosion aqueuse par le CO<sub>2</sub>

On différencie la corrosion à basse température (< 260°C), appelée corrosion humide ou aqueuse, et la corrosion à haute température, appelée corrosion sèche ou non aqueuse. Le dioxyde de carbone contenu dans les effluents de brut (pétrole) et gaz provoque une forme particulière de corrosion aqueuse à basse température.

Le gaz CO<sub>2</sub> sec n'est pas corrosif par lui-même aux températures courantes dans les installations de production d'hydrocarbures liquides ou gazeux.

En revanche, le gaz CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau devient corrosif de par son hydratation en acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et sa dissociation en ions bicarbonate et carbonate. L'acidification d'une solution aqueuse par du gaz carbonique fait appel à trois réactions successives :

Dissolution du CO<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> (gaz) ↔ CO<sub>2</sub> (dissous)

Hydratation du CO<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> (dissous) + H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Dissociation de l'acide carbonique : H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ↔ H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ↔ H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Le caractère acide des solutions saturées en CO<sub>2</sub> provient directement de la réaction de dissociation de l'acide carbonique qui libère des protons.

La corrosion par le CO<sub>2</sub> est un phénomène électrochimique et, à ce titre, fait intervenir au moins deux réactions simultanées :

- ✓ l'une, cathodique, correspond à la réduction des espèces oxydantes de la solution.
- ✓ l'autre, anodique, est la réaction d'oxydation du fer ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ).

Ces deux réactions sont caractérisées par un transfert d'électrons donc par un courant, respectivement cathodique et anodique. La corrosion par CO<sub>2</sub> dépend à la fois du pouvoir oxydant du milieu corrosif et de la cinétique de la dissolution anodique, elle conduit à la formation d'une couche protectrice, semi protectrice ou non protectrice de FeCO<sub>3</sub>, en fonction du pH.

## I.6. Lutte contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (Choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

### I.6.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires protecteurs. En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition.

Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

Durant les cinquante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé.

### I.6.2. Définition des inhibiteurs

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine.

Selon la norme internationale ISO 8044, un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

### I.6.3. Conditions d'utilisation

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences.

#### 1. Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection

- ✓ Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose;
- ✓ Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

#### 2. Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection

Protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier, être stable aux températures d'utilisation ; être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité.

### I.6.4. Fonctions essentielles

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- ✓ Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ✓ Être stable aux températures d'utilisation.
- ✓ Être efficace à faible concentration.
- ✓ Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

### **I.6.5. Les classes des inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières : la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ; le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ou encore le domaine d'application.

#### **I.6.5.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur**

##### **I.6.5.1.1. Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates,

oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thio-urée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates).

L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

### 1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide :

- ✓ Les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines).
- ✓ molécules à centre actif soufré dites composés soufrés.
- ✓ Les alcools acétyléniques.

#### I.6.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, etc.

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés.

#### I.6.5.1.3. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés Azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux.

Molécules inhibitrices	Matériaux
amine grasse, polyamines	acier (XC35)
phosphonates et acides phosphoniques	acier (XC35)
alkylamine	fer (99.99%)
acides phosphoniques / amine grasse ou acides polyacryliques / amine grasse	acier (43-40)
alkylimidazole	acier (XC38)
Amines grasses / sels d'acide phosphonocarboxylique	acier (XC35)
carboxylates	acier
benzoates	fer
phosphonates	acier
benzimidazole	acier (XC38)
acides phosphoniques	acier (XC28)

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques, qui se trouvent également être présents dans l'inhibiteur étudié pour la suite de ce travail ; intéressons-nous alors plus en détail à leur mode d'action respectif.

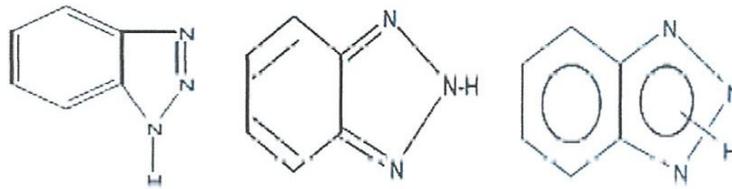
### **I.7. Rappel bibliographiques sur le Benzotriazole HTBA (inhibiteur organique)**

Le benzotriazole est un des inhibiteurs organiques les plus utilisés, C'est un composé organique hétérocycle utilisé comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide. Le mécanisme de son action et la nature des films protecteurs formés a fait l'objet de plusieurs recherches.



**Figure I.7 :** Le benzotriazole.

C'est un composé organique de formule brute  $C_6H_5N_3$ . Il existe trois formes selon les formes tautomères représenté dans la Figure I.8.



**Figure I.8 :** Les formules tautomères de HTBA.

- ✓ Sa solubilité dans l'eau pure est de 20 g/l à 25°C et son point de fusion est de 98°C.
- ✓ La constante d'acidité du BTAH est  $pK_a = 8.5 \pm 0.05$  et le produit de solubilité du complexe cuivre  $Cu\_BTAH$  est  $pK_s = 19$ .
- ✓ Le benzotriazole est utilisé en archéologie pour la conservation des objets anciens et notamment les bronzes et dans les industries pour le transport ou le stockage du cuivre et ses alliages.
- ✓ L'application la plus importante du BTAH est la réduction de la corrosion du cuivre immergé dans des solutions aqueuses, dans les systèmes de refroidissement à circulation d'eau.
- ✓ L'inconvénient de cet inhibiteur est sa toxicité.

Dans les milieux légèrement acides, le benzotriazole est présent principalement dans sa forme non dissociée comme HTBA, tandis qu'à pH alcalin la molécule est essentiellement présente sous la forme  $BTA^-$ .

Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons:

Ababneh et Mashal qui ont utilisés le benzotriazole et ses dérivés comme des systèmes de protection contre la corrosion pour les structures de l'acier dans les constructions en béton armé sous l'attaque de la carbonatation.

Dans l'acide sulfurique 2M à montré que le (N,N-bis (hydroxyéthyle) aminométhyte)-benzotriazole (BTLY) présente le même pouvoir inhibiteur que le benzotriazole sur la corrosion du cuivre. ont étudié l'effet de ce composé sur la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 60/40 dans une solution de  $H_2SO_4$  1M à 30°C.

Aussi, P. Matheswaran a étudié l'inhibition de corrosion de l'acier doux en 1 N d'acide citrique par la méthode de perte de poids. Il a montré que l'efficacité d'inhibitrice du benzotriazole s'est révélée en variant avec la température et la concentration en acide.

Et Robert J. Chin and Ken Nobel qui à testé l'effet du benzotriazole sur la corrosion du fer. Les données expérimentales sont en accord avec l'étape de décharge lente des protons pour la réaction de dégagement d'hydrogène sur le fer. Aucun changement dans le mécanisme n'a été observé par l'addition de benzotriazole, mais une diminution sensible de la vitesse de dégagement d'hydrogène a été observée. La concentration d'inhibiteur a eu une influence significative sur le comportement de la capacité en circuit ouvert. Les couvertures de surface déterminée à partir de la capacité et les données de vitesse de corrosion étaient compatibles et ont trouvé pour être compatibles avec une isotherme d'adsorption de Langmuir.

### I.8. Notion de double couche

La notion de double couche est essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/électrolyte. En effet, le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de "quitter" le métal. La densité d'électrons est distribuée de telle sorte que la charge électrique n'est pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

Trois modèles ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de Hemholtz, amélioré par Gouy-Chapman pour tenir compte des variations de concentrations entre le milieu et l'interface. Puis Stern a combiné les deux modèles précédents.

Les propriétés de l'électrolyte dans cette zone, concentration des espèces (actives ou non), épaisseur, etc... influencent le comportement du métal dans la solution, et donc sa dissolution. L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et crée alors une capacité,  $C_{dc}$ , dite de double couche. L'interface métal- solution présente aussi une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge  $R_t$ , s'opposant au passage des courants entre la solution et le métal.  $R_t$  est dépendante du

potentiel du métal, du taux de recouvrement et de la concentration des espèces. Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique.

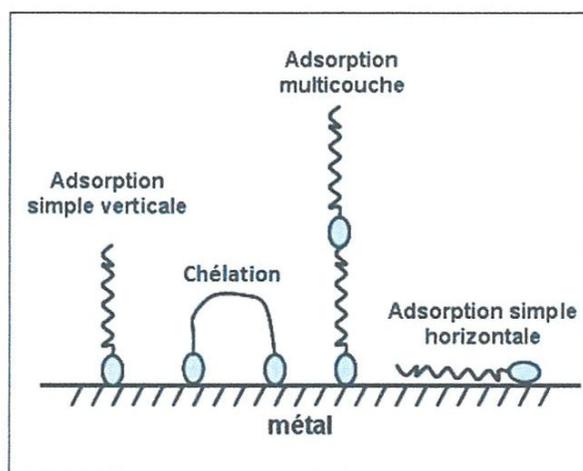
### I.9. Mécanismes d'action inter-faciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

#### I.9.1. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.7.

Adsorption des molécules inhibitrices organiques à la surface métallique en milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.



**Figure I.9:** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimi-sorption.

Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

### I.9.1.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ✓ Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal;
- ✓ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine;
- ✓ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique (forces électrostatiques).
- ✓ Les caractéristiques de la liaison électrostatique dépendent de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

Ce dernier peut en effet exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif.

La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule ou de sa protonation. L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement.

L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Rosenfeld a ainsi montré dans une étude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par des cations ammoniums quaternaires, que l'adsorption de ces derniers était facilitée par celle d'ions  $\text{Cl}^-$ . Une caractéristique importante de l'adsorption physique est sa quasiréversibilité.

En effet, les espèces adsorbées physiquement, se condensent rapidement sur le métal mais sont facilement enlevées de la surface (désorption), par exemple par élévation de la température ou par lavage énergétique de la surface.

### I.9.1.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou la chimi-sorption est elle spécifique pour certains métaux et n'est pas tout à fait réversible. C'est aussi le cas le plus favorable pour l'inhibition. Ce type d'adsorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons

proviennent en grande majorité des doublets non liants du centre actif de la molécule inhibitrice (hétéroatomes O, N, S, P). Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface.

Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, donc à renforcer la liaison de covalence entre l'atome donneur et l'atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Une représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique est donnée par la figure suivante.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation).

Les complexes de surface se forment eux à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface.

### **1. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition (d'interphase) traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs. Les inhibiteurs d'interphases ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphases conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité.

### **2. Classement selon le domaine d'application**

Les inhibiteurs de corrosion sont enfin souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.

Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les

lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide, intéresserons-nous alors plus en détails au mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu.

### **3. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides**

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré.

Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de la formation possible de complexes de coordination de surface.

#### **I.10. Liaison électrostatique**

Les caractéristiques d'une telle liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

##### **1. Charge de la surface**

Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (EZC) : à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne d'EZC vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs.

La connaissance de EZC doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans

certaines limites, fonction de la quantité  $E_{\text{corr-EZC}}$ , ou  $E_{\text{corr}}$  est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur.

## 2. Charge de l'inhibiteur

L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule :

L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment polaire), une molécule non polaire ne pouvant pas s'adsorber électro-statiquement.

L'adsorption des ions (en générale des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en générale des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Ainsi, l'adsorption d'ions  $\text{Cl}^-$  facilite celle d'ammoniums quaternaires.

Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa (quasi-réversibilité).

Un inhibiteur agissant de cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergétique de la surface, etc.

### I.11. Liaison chimique

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur. Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote). Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcé la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique.

Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques.

Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O.

#### 1. Liaison $\pi$

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation).

## 2. Complexes de surface

Les complexes de surfaces se forment à partir de composés organiques bifonctionnels ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface

## 3. Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide.

## I.12. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base de groupements amines ou d'acides carboxyliques (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

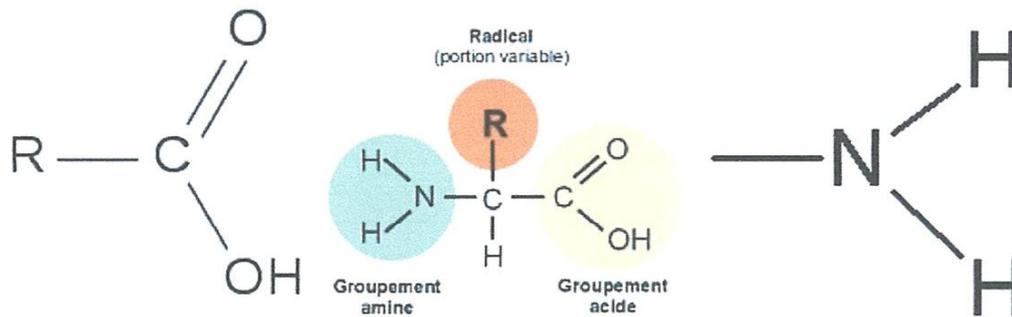


Figure I.10 : groupements amines et d'acides carboxyliques.

## *CHAPITRE II*

# *Méthodes d'étude de la corrosion de l'acier*

## II.1. Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

Ce chapitre donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude, parmi ces méthodes:

- ✓ Les techniques d'études métallurgiques tels la macroscopie et la microscopie.
- ✓ Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrode/électrolyte.
- ✓ Les méthodes spectrophotométriques.
- ✓ Les analyses de surface sont utilisées pour déterminer la composition du film inhibiteur.

## II.2. Techniques d'études métallurgiques

Pour une bonne compréhension des phénomènes intervenant en corrosion, il est nécessaire de connaître la structure métallurgique des matériaux étudiés.

### II.2.1. Analyse structurale

L'observation des métaux et alliages montre que ceux-ci ont une organisation interne appelée structure. L'utilisation de certaines méthodes d'investigation nous permet de connaître les détails de la structure. Suivant le mode d'observation, on peut distinguer :

- ✓ La structure macrographique ou macrostructure.
- ✓ La structure micrographique ou microstructure.
- ✓ La structure cristalline.

### II.2. 2. Structure macrographique

L'examen macrographique utilise l'œil ou la loupe et il met généralement en exergue :

- ✓ la grosseur et la forme des grains;
- ✓ les traitements mécaniques tels que laminage et forgeage;
- ✓ la structure des dendrites;
- ✓ la répartition des inclusions ou des cavités.

La macrographie consiste à faire un polissage qui comporte un dégrossissage à la lime ou à la meule, suivi d'un finissage et d'une attaque à l'aide de réactifs.

### II.2.3. Structure micrographique

La micrographie a pour objectif principal de mettre en évidence la structure de l'échantillon sous forme de grains c'est-à-dire de déterminer les constituants de l'alliage. Elle permet aussi de contrôler les traitements chimiques ou mécaniques subis par l'alliage.

L'intérêt de cette analyse est de révéler avec un bon contraste la structure colonnaire de l'austénite, phase largement majoritaire dans la zone soudée. Chaque zone révélée en macrographie par un contraste particulier, correspondrait à un ensemble de grains présentant une orientation commune.

### II.2.4. Structure cristalline

L'utilisation des rayons X ou  $\gamma$ , qui ont la possibilité de pénétrer dans des métaux et même de les traverser sous une épaisseur de plusieurs centimètres, a permis d'établir que les grains sont formés de matières cristallisées appelées ions. Ceux-ci sont régulièrement disposés sous forme d'un réseau cristallin.

### II.2.5. Analyse par diffraction des Rayons X

Le but de l'analyse par diffraction des Rayons X (RX) est de s'assurer que la texture morphologique des plages colonnaires d'austénite observées en macrographie est reliée à leur texture cristallographique.

La littérature fait état d'études qui montrent que la diffraction des neutrons est mieux adaptée que les RX pour de tels matériaux présentant des grains aussi grossiers. En effet, le moyen-âge en diffraction des RX serait alors réalisé sur un trop faible nombre de grains et les mesures seraient quasi-inexploitables, alors que l'analyse volumique par diffraction des neutrons permet une meilleure statistique sur la texture.

### II.2.6. Analyse de la dureté

Les tests de dureté sont pratiqués le plus souvent sur un principe toujours identique, une pointe (indenter, pénétrateur) indéformable laisse une empreinte dans l'échantillon métallique. Cette empreinte est ensuite mesurée puis, en fonction de la force exercée sur l'indenter, la valeur de dureté est alors déterminée. Les tests de dureté les plus connus sont Vickers, Brinell, Knoop ou encore Rockwell.

Il faut au préalable faire une préparation de surface avant de faire ce type de test en pratiquant un polissage extrêmement soigné afin que les mesures qui seront réalisées soient lisibles.

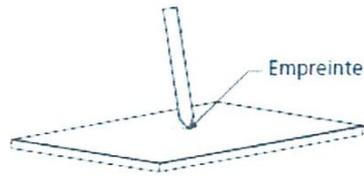


Figure II.1 : Analyse de la dureté.

### II.2.7. Micro-dureté de VICKERS

La dureté Vickers a été conçue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre.

Elle est caractérisée par l'empreinte faite par un pénétrateur sous une charge donnée durant un temps T (secondes). Le pénétrateur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de  $136^\circ$ . Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0,5 mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope.

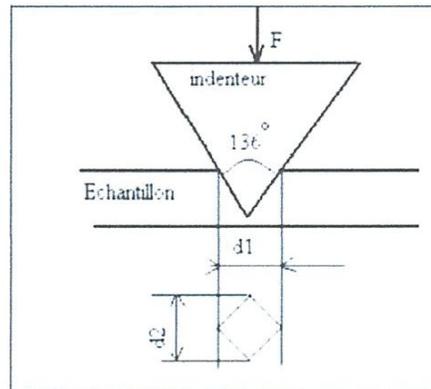


Figure II.2 : Principe de dureté Vickers.

La dureté Vickers (HV) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$HV = \frac{\text{la charge appliquée}}{\text{la surface de l'empreinte}}$$

$$HV = \frac{2F \sin 68}{d^2} = 1.8544 \frac{p}{d^2} = 0.189 \frac{F}{d^2}$$

$$\text{Avec : } d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Avec :

F (N) : La charge appliquée au pénétrateur.

D (mm) : La diagonale moyenne de l'empreinte.

P : pression (pascal, bar).

G : la pesanteur ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ).

Les techniques d'observation utilisées pour cette étude sont la microscopie optique, la macrographie et la micro-dureté. Pour identifier la nature des phases existantes dans la microstructure, des analyses par diffraction de rayons X sont réalisées.

### II.3. Méthodes électrochimiques

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent.

L'intérêt de ces méthodes tient au fait qu'il est possible en quelques heures de réaliser les essais dont les principes sont basés sur la mesure du courant (I) en fonction de la variation de la tension appliquée (E) à l'échantillon.

Ces méthodes ont certains avantages et inconvénients, on cite :

- ✓ Permettent d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion,
- ✓ Elles sont suffisamment sensibles pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion,
- ✓ Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

Les méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion peuvent être classées en deux grands groupes : un premier groupe intéresse les méthodes dites stationnaires (classiques) et le second groupe les méthodes non stationnaires dites transitoires.

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe.

D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion.

La spectroscopie d'impédance est une méthode non stationnaire non destructive qui a certains avantages à savoir :

- ✓ L'étude des processus électrochimiques complexes,
- ✓ La modélisation « analogique » par des circuits électriques équivalents.

Information sur :

- ✓ Les réactions électrochimiques.
- ✓ Les propriétés diélectriques des interfaces.
- ✓ Les processus de transport.

### II.3.1. Potentiel d'équilibre $E_{eq}$

Le potentiel d'équilibre  $E$  exprimé en volts (symbole  $V$ ) d'une électrode représente la différence de potentiel entre le métal et la solution à l'équilibre. Ce potentiel ne peut être mesuré expérimentalement car la mesure du potentiel du liquide implique l'immersion d'une électrode solide et donc la création d'une autre double couche dont la différence de potentiel inconnue s'ajoute à la différence de potentiel recherché.

Dans ce but, on mesure les potentiels d'équilibres  $E$  par rapport à une électrode à l'équilibre et en contact électrique avec la première, et que l'on désigne sous le nom d'électrode de référence.

Il existe deux types de potentiels d'équilibre :

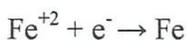
- ✓ Le potentiel créé lorsqu'un métal est immergé dans une solution contenant ses ions, par exemple, une électrode d'argent immergée dans une solution de  $H_2SO_4$ . L'établissement du potentiel devient possible par un échange d'ions métalliques entre le métal et l'électrolyte.
- ✓ Le potentiel créé lorsqu'un métal inerte est immergé dans un électrolyte contenant deux espèces capables de donner ou d'accepter des électrons, par exemple, une électrode de platine immergée dans une solution de  $K_4 [Fe(CN)_6]$  et  $K_3 [Fe(CN)_6]$ . Cette électrode sera appelée électrode redox.
- ✓ L'établissement du potentiel devient possible par un échange d'électrons entre le métal et l'électrolyte : des électrons sont donnés par le métal à l'espèce oxydée (Ox) et simultanément par l'espèce réduite (Red) au métal.

### II.3.2. Prévisions des réactions électrochimiques

La prévision de la dissolution anodique fait appel à la thermodynamique. C'est à dire qu'elles ne tiennent pas compte de la vitesse des réactions.

On considère le cas d'un morceau du fer, introduit dans une solution contenant des ions de ce métal, (sulfate ferreux, par exemple) ; il existe une tendance des atomes de fer à passer en solution selon:  $Fe \rightarrow Fe^{+2} + e^-$

Et simultanément, une tendance des ions en solution à se redéposer selon la réaction inverse:



A l'équilibre, ces deux réactions se déroulent à la même vitesse:

$E_{eq} = E_0 + (RT/nF) \ln [Fe^{+2}]$  c'est l'équation de Nernst.

$$E_{eq} = -0.44 + 0.029 \log [Fe^{+2}]$$

Lorsqu'on déplace le potentiel de cette valeur  $E_{eq}$ , il en résulte un courant.

Les droites  $E=f(\text{pH})$ , calculées de l'équation de Nernst, correspondant aux équilibres qui définissent ainsi le domaine de stabilité des différentes espèces dans le solvant considéré.

L'intensité du courant dépend de la différence de potentiel qui s'établit entre le métal et la solution, et du pH de celle-ci. Par comparaison entre les valeurs des potentiels normaux d'électrode, on peut prévoir si le phénomène de corrosion peut avoir lieu. Par exemple pour le cas du fer (l'acier), tout système redox dont le potentiel est supérieur au potentiel d'équilibre donné par la relation de l'équation précédente peut déclencher la corrosion.

### II.3.3. La surtension

La surtension  $\eta$  correspond à l'écart entre le potentiel de l'électrode et le potentiel de l'équilibre à l'électrode.

$$\eta = E - E_{\text{eq}}$$

$E_{\text{eq}}$  : Potentiel d'équilibre

$E$  : potentiel

Avec une surtension positive indique qu'un courant anodique traverse l'interface, négative elle signifie un courant cathodique.

La surtension (polarisation)  $\eta$  exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode polarisée et son potentiel de corrosion.

$$\eta = E - E_{\text{corr}}$$

$E_{\text{corr}}$  : Potentiel de corrosion

Si  $\eta$  est positif, elle signifie la présence d'un courant globale anodique, négatif, elle signifie la présence d'un courant global cathodique.

Les différents types de surtension :

- ✓ Surtension permanente : d'une durée de plusieurs heures (l'effet Ferrante peut être une cause de surtension permanente).
- ✓ Surtension temporaire : d'une durée d'une ou de plusieurs secondes. Un court-circuit d'une des phases d'un réseau triphasé à la terre (défaut d'isolement d'un câble HT par exemple) peut produire une surtension temporaire sur les autres phases (phénomène non négligeable en haute tension). Les systèmes de régulation de tension des alternateurs peuvent aussi créer des surtensions temporaires lors de phénomènes transitoires.
- ✓ Surtension de manœuvre : liée à la manœuvre d'un disjoncteur ou d'un sectionneur, d'une durée de quelques dizaines microsecondes à quelques millisecondes. La

manœuvre d'un sectionneur dans un poste électrique à isolation gazeuse engendre en particulier des surtensions à fronts très raides.

- ✓ Surtension de foudre : due au foudroiement d'une ligne à haute tension.

### II.3.4. Les méthodes électrochimiques stationnaires

Dans les méthodes électrochimiques stationnaires les paramètres de l'électrolyse ne varient pas dans le temps où que leur vitesse de variation est faible devant la vitesse des processus électrochimiques.

Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints. Il est très important, dans l'étude des phénomènes de corrosion, d'avoir le maximum de renseignements susceptibles de caractériser la surface de l'échantillon, car c'est à partir d'elle que l'attaque se fait.

#### A. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion: courbe

##### $E=f(t)$

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre.

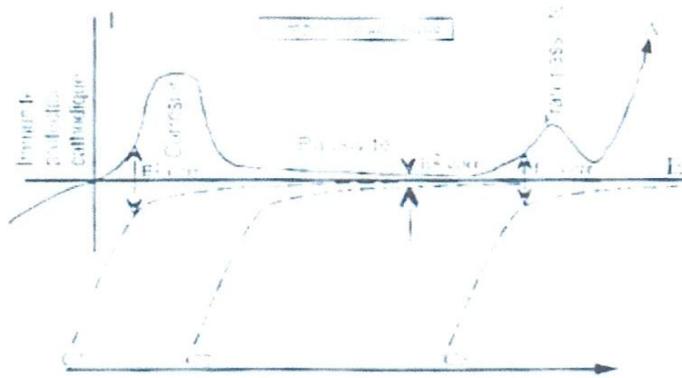
Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié.

L'interprétation repose sur le diagramme dit d'Evans qui exprime graphiquement que le courant global correspond à la somme algébrique des composants anodiques et cathodiques.

La figure II.2.ci-dessous illustre ce principe. Composante cathodique par ordre croissant de pouvoir oxydant.



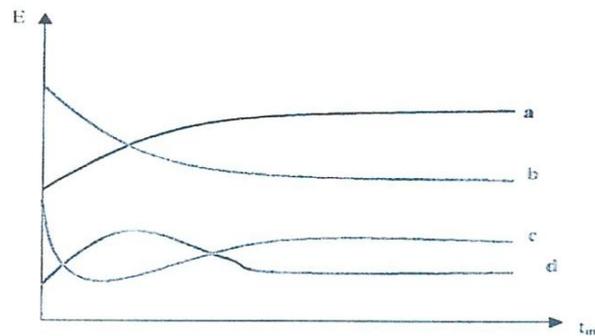
**Figure II.3 :** Position du potentiel de corrosion  $E_{corr}$  et conditions de corrosion selon les processus cathodiques.

Bien qu'il s'agisse d'un potentiel mixte, qui n'est pas une quantité thermodynamique, sa valeur peut être interprétée à l'aide des diagrammes potentiel-pH-température de Pourbaix qui définissent pour chaque couple métal milieu/milieu les domaines de stabilité de l'état métallique (immunité par protection cathodique), du cation en solution (corrosion active), de composés solides en surface (passivation).

Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, concentration, température, pH) et à l'état de surface du métal (substrat); D'autre part, l'interface métal solution peut être modifiée en continu par la formation de produits de corrosion.

Il faut toutefois garder présent à l'esprit qu'il s'agit là d'une information issue de la thermodynamique qui ne donne donc aucune indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion ou de passivation. Les mesures de potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracés de courbe intensité potentielle, ou courant tension.

Les courbes de la figure II.3, illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps (évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion).



**Figure II.4 :** Courbes types potentiel/temps d'immersion.

Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou passivation.

**Courbe a :** le potentiel augmente au cours du temps (devient de plus en plus cathodique), c'est le cas d'une réaction de passivation conduisant par exemple à la formation sur la surface du métal d'un produit de corrosion insoluble, adhérent, compact et par conséquent d'une couche protectrice.

**Courbe b :** Le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque par dissolution continue du métal (le potentiel de l'électrode devient de moins en moins noble).

**Courbe c :** Le potentiel devient d'abord négatif (anodique) puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'un début d'attaque suivie d'une passivation.

**Courbe d :** Le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers de valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps (disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion).

La mesure du potentiel  $E = f(t)$  a de nombreuses applications, dont on cite :

- ✓ La détermination des conditions d'emploi d'un métal ou d'un alliage en fonction de la concentration d'un réactif donné (corrosion et passivation).
- ✓ La détermination du comportement vis-à-vis d'un réactif donné d'un alliage en fonction de sa composition.

## B. Courbes de polarisation intensité- potentiel

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentielle  $E = f(I)$  ou  $i = f(E)$  constituent les courbes de polarisation (Figure II.4).

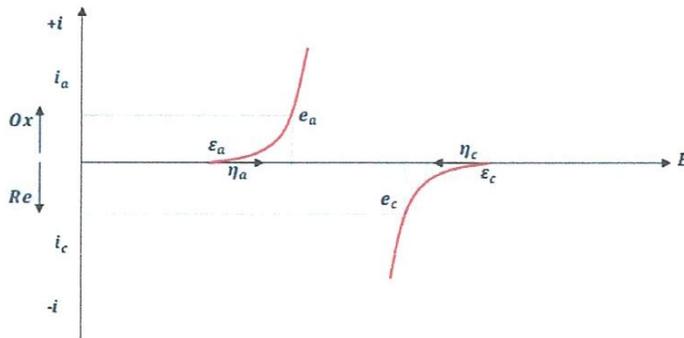


Figure II.5 : Courbe intensité-potentielle.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires :

- ✓ Transfert de charge,
- ✓ Transfert de matière,
- ✓ Adsorption des espèces sur l'électrode.

La courbe de polarisation  $i=f(E)$  d'un métal dans une solution aqueuse est composée de deux branches :

- ✓ Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



- ✓ Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :



Par convention, la densité de courant est négative dans le domaine cathodique et positif dans le domaine anodique. Le potentiel de corrosion se situe à la valeur pour laquelle les composantes anodique et cathodique sont égales en valeurs absolues :  $i_a = |i_c|$ .

La forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs tels que l'état de surface du métal, l'état structural du métal, l'agitation de la solution, la vitesse de balayage des potentiels, etc.

### 1. Méthodes de détermination des vitesses de corrosion

Comme pour tous les cas d'utilisation de matériaux en milieu agressif, le problème majeur reste Celui de l'évaluation de la vitesse de corrosion, qui n'est jamais aisée. Il est bien clair que la notion de vitesse de corrosion n'a de sens que si le phénomène de corrosion concerne la totalité de la surface métallique de manière uniforme (corrosion généralisée).

La vitesse de cette attaque est reliée aux éléments suivants :

- ✓ **La composition chimique** : nature et proportions des constituants fondamentaux, des éléments d'addition et des impuretés,
- ✓ **La microstructure** : grosseur des grains, nombre de phases présentes et composition de chacune de celles-ci, les défauts de structure,
- ✓ **Les caractéristiques technologiques** : méthodes de préparation et de traitement, conditions de stockage, transport,
- ✓ **Etat et traitement de surface** : pièce travaillée ou « brute », rugosité, couche protectrice naturelle, film de protection temporaire, etc.

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs qui sont dans ce cas, les ions chlorures. La vitesse de corrosion est déterminée après immersion à température constante. Elle est calculée par la formule suivante :  $V = \Delta M / S \cdot t$  (mg/h.cm<sup>2</sup>).

$$\Delta M = M_1 - M_2,$$

$\Delta M$  représente la différence entre la masse initiale  $M_1$  et la masse finale  $M_2$  après un temps.  $S$  est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est les moyens essais effectués dans les mêmes conditions, ce le calcul expérimental.

## 2. Taux de corrosion

La thermodynamique et l'électrochimie permettent de déterminer la possibilité de corrosion mais ne renseignent pas sur le point essentiel "la vitesse de corrosion". C'est le phénomène de polarisation des piles qui nous indiquera le taux de corrosion. Que se passe-t-il lorsqu'on court-circuite 2 électrodes plongées dans un électrolyte. Quand le courant circule entre l'anode et la cathode, les 2 potentiels d'électrode changent ~ la tension entre les 2 électrodes diminue - c'est la polarisation A l'équilibre on a le taux de - corrosion  $I_{corr}$  et le potentiel  $E_{corr}$  qui correspondent à l'équilibre des réactions chimiques.

Le taux de corrosion :

$$M/T = (A/nF) I_{corr}$$

$M$  : masse corrodée en milli gramme.

$T$  : temps en secondes

$A$  : masse moléculaire.

$I_{corr}$  : courant en Ampères.

Ou le taux de corrosion et calculée par cette méthode :

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

$m_0$  : la masse d'échantillon avant l'essai en mg.

$m_1$  : la masse d'échantillon après l'essai en mg.

### 3. Méthode des droites de Tafel

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation  $i=f(E)$  de Butler-Volmer.

$$I/nFS = K_a (CR)_{x=0} \exp 2.3 (E/\beta_a) - K_c (C_0)_{x=0} \exp. [-2.3(E/\beta_c)]$$

$n$  : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution

$F$  : le Faraday (96500 C/mole)

$S$  : la surface de l'électrode

$K_a$  et  $K_c$  sont les constantes de vitesse des réactions anodiques et cathodique

$(CR)_{x=0}$  et  $(C_0)_{x=0}$  sont les concentrations des réactifs anodique et cathodique au voisinage de l'électrode.

$E$  : le potentiel appliqué à l'électrode

$\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les pentes de Tafel anodique et cathodique (comptées positivement) exprimées en volts par unité de log décimal.

La relation fondamentale de Butler-Volmer contient des paramètres tels que  $K_a$ ,  $K_c$ ,  $(CR)_{x=0}$  et  $(C_0)_{x=0}$  non connus et difficiles à déterminer.

D'autre part, le paramètre recherché  $i_{corr}$  n'y figure pas. C'est ainsi qu'une relation plus simple et contenant  $i_{corr}$  a été déduite de cette relation. Elle est de la forme :

$$i = i_{corr} [\exp 2.3(E-E_{corr})/\beta_a - \exp -2.3(E-E_{corr})/\beta_c]$$

Le système de corrosion est représenté par les réactions simultanées :

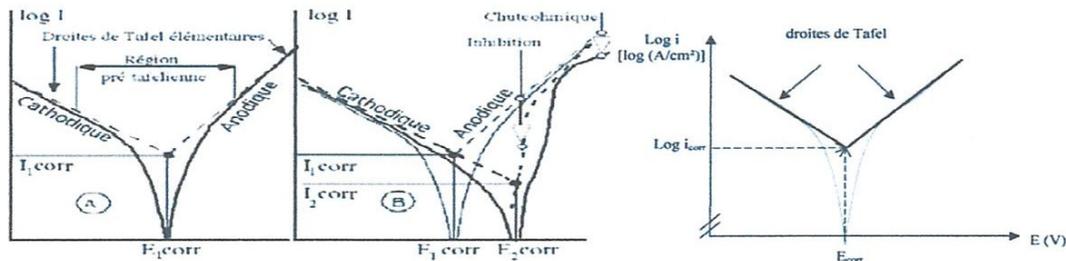


Figure II.6 : Courant de corrosion par la méthode de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log i$  (densités de courant) =  $f(E)$  (Figure II.3) l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  ( $A.cm^2$ ).

A partir de la loi de Faraday, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion :

$$V_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot t \cdot M / n \cdot F \cdot \rho$$

Où

**M** : la masse molaire du métal (g/mol)

**P** : la masse volumique du métal (g/cm<sup>3</sup>)

**t** : la durée de l'immersion du métal dans la solution (seconde)

**n** : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution

**F** : le Faraday (96500 C/mole).

Cette méthode peut être aisément mise en oeuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- ✓ Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $i_{\text{corr}}$  se produise pendant le tracé de ces courbes.
- ✓ Les courbes  $E=f(\log i)$  doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

#### 4. Equation de Butler –Volmer:

La vitesse d'une réaction de corrosion électrochimique est définie comme le nombre d'électrons échangés par unité de temps ou le nombre de coulombs de charge électrique qui circulent par unité de temps. Elle est ainsi égale à l'intensité du courant électrique qui circule dans le circuit d'électrolyses et qui est le même à tout instant en tous points du circuit.

C'est donc une grandeur mesurable, le nombre d'électrons échangés étant proportionnel à la place de l'intensité, la densité de courant  $I$ , rapport de l'intensité  $i$  à la surface d'électrode ( $i = I/s$ ). Les relations suivantes établissent la proportionnalité entre le courant le courant faradique et la vitesse de l'électrolyte.

$$i(\text{C} / \text{sec}) = I / s$$

$$I(\text{mol} / \text{sec}) = \frac{dn}{dt}$$

$$V(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2) = \frac{I}{nFs} = \frac{i}{nF}$$

$$i = nFV$$

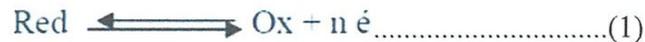
$i$ : densité de courant de transfert de charges (A.m<sup>2</sup>).

$n$ : la valence du métal.

$F$ : constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>).

$V$ : vitesse de réaction (mol.s<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>).

Si l'on applique cette formulation à la traduisant la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal.



On définit une vitesse de réaction anodique  $V_a$  et une vitesse de réaction cathodique  $V_c$  auxquelles correspondent respectivement les densités de courants  $i_a$  et  $i_c$  (à l'équilibre électrochimique; on a en valeurs absolues  $V_a = V_c$  et  $i_a = i_c$ ).

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations d'espèces régissantes et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius:

Soit pour la réaction anodique:

$$V_a = K_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) \dots\dots\dots(2)$$

Et pour la réaction cathodique:

$$V_c = K_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right) \dots\dots\dots(3)$$

Où  $K_{\text{Red}}$  et  $K_{\text{Ox}}$  sont des constants,  $C_{\text{Red}}$  et  $C_{\text{Ox}}$  les concentrations en espèces régissantes; à  $c \Delta G_a^*$  et  $\Delta G_c^*$  les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique; R la constante des gaz parfaits et T la température(en K).

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation  $\Delta G_{ch}^*$  (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel  $\Delta\Phi$  qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

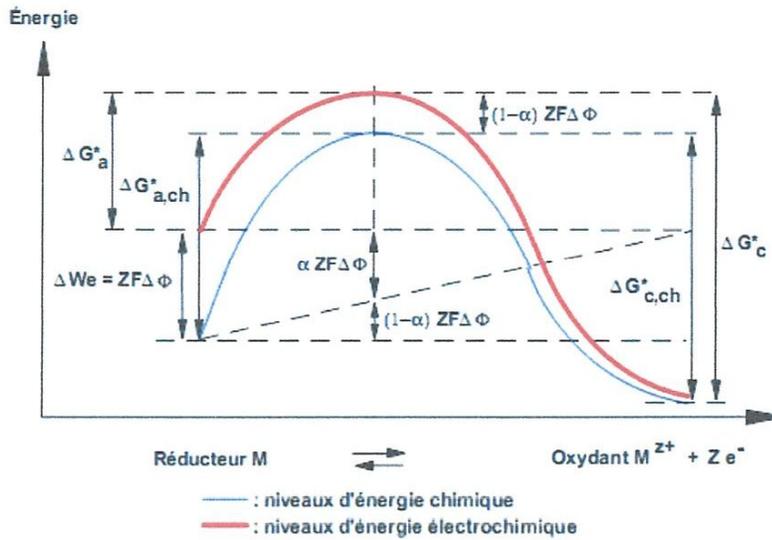
Réaction partielle anodique :

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a, ch}^* - \alpha.n.F\Delta\Phi \dots\dots\dots(4)$$

Réaction partielle cathodique:

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c, ch}^* - (1 - \alpha)n.F\Delta\Phi \dots\dots\dots(5)$$

$\Delta\Phi$ : représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution.  $\alpha$  : le coefficient de transfert de charges ( $0 > \alpha > 1$ ) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique comme schématisé à la figure ci-dessous.



**Figure II.7 :** Influence du potentiel  $\Delta\Phi$  sur l'énergie d'activation électrochimique.

Si l'on applique à l'électrode M un potentiel  $\Delta\Phi > 0$ , l'énergie de  $n$  moles d'électrons dans le métal diminue d'une quantité  $\Delta We = n.F\Delta\Phi$ . le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de,  $\alpha.nF\Delta\Phi$  alors que celle de la réaction inverse augmente de  $(1 - \alpha) n.F\Delta\Phi$  (courbe en trait gras). Le cas particulier  $\alpha = 1/2$  correspond à une courbe symétrique par rapport à l'axe passant par son sommet, et l'énergie  $\Delta We$  fournie se répartit alors pour moitié dans chaque réaction partielle.

On obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$i_a = n.Fk_{red}C_{red} \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,ch}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha.n.F}{RT} \Delta\Phi\right)$$

$$i_c = n.Fk_{ox}C_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,ch}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha).n.F}{RT} \Delta\Phi\right)$$

La vitesse  $V$  de la réaction électrochimique est donnée par  $V = V_a - V_c$  ou encore, en termes de densité de courant d'échange:  $i = i_a - i_c$

D'autre part le potentiel d'électrode  $E$  est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel  $E_{Ref}$  est constant. On a donc:

$$E = \Delta\Phi - E_{Ref}$$

En utilisant les relations précédentes et en regroupant les termes qui ne dépendent pas de potentiel  $E$  dans les constantes  $K_{Red}$  et  $K_{Ox}$ , on obtient:

$$i = i_a - i_c = n.Fk'_{red}C_{red} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK'_{ox}C_{ox} \exp\left(\frac{(1-\alpha).n.F}{RT} E\right)$$

Avec

$$K'_i = K_i \exp\left(-\frac{\Delta G_i^* + x_i E_{\text{Ref}}}{RT}\right), x_{\text{Red}} = -\alpha n F e t x_{\text{ox}} = (1 - \alpha) n F$$

### 5. Le potentiel de corrosion

La potentiométrie est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion :  $E_{\text{corr}}$ ) en fonction du temps. C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque aucun courant ne s'écoule de ou vers cet échantillon. L'unité de mesure est le V/réf. Les courbes potentiel/temps (figure 3) permettant d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Les variations de potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité de courant de corrosion.

Courbes intensité-potentiel appelées aussi courbes de polarisation globale, ou courbes potentiodynamiques. Elles sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante figure. La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés.

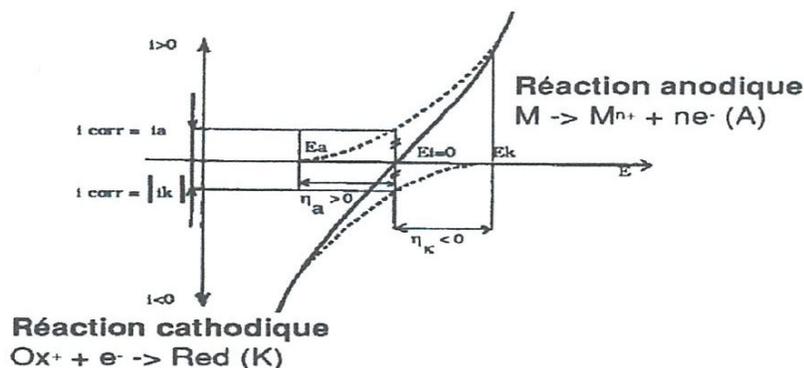


Figure II.8 : Courbe de polarisation : principe de construction.

A titre d'exemple, il est présenté la représentation schématique de comportement électrochimique d'un matériau passivable figure.

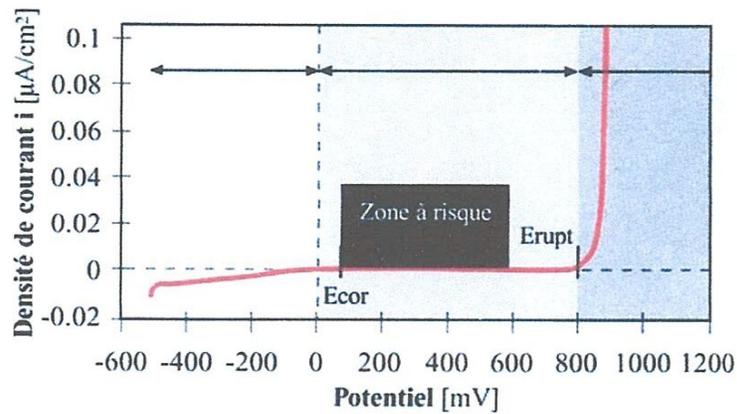


Figure IV.9 : Courbe de polarisation.

### 6. La résistance de corrosion

Aucune condition cinétique particulière n'est requise pour déterminer la résistance de polarisation qui est déterminée à partir de la courbe  $E-f(i)$  au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon à (figure).

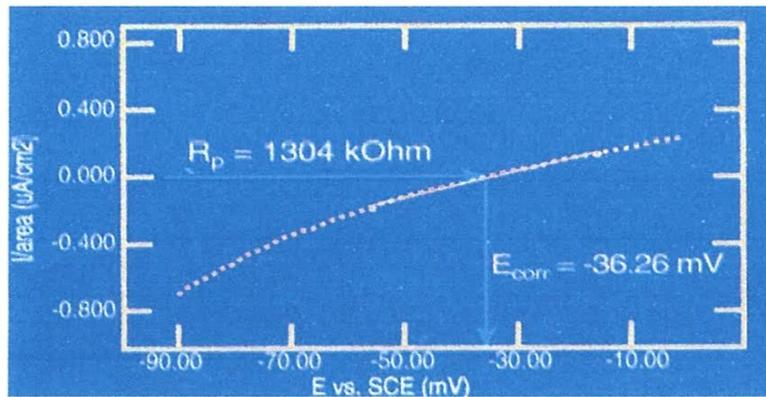


Figure IV.10 : Détermination de la résistance de polarisation.

La résistance de polarisation est la pente  $\Delta E/\Delta i$  de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est l'  $\Omega/\text{cm}^2$ . La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible.

$$R_p = (\Delta E / \Delta I)_{I=0}$$

### 7. potentiel de piqûres

Les facteurs électrochimiques sont d'une importance essentielle dans la corrosion par piqûres. Elle ne peut en effet prendre naissance que si les trois conditions suivantes sont réunies :

- ✓ existence en solution d'un corps capable de détériorer localement l'état passif du métal par une réaction de dissolution anodique dont le siège est la piqûre.
- ✓ Existence d'un oxydant qui absorbe les électrons libérés par la réaction d'oxydation selon la réaction de réduction cathodique.
- ✓ La tension d'oxydo-réduction de l'espèce oxydante doit être suffisante pour porter le métal à une tension telle que la dissolution anodique [1] puisse avoir lieu.

Le tracé des courbes intensité - potentiel anodique permet d'étudier le comportement d'un alliage déterminé vis-à-vis de la corrosion par piqûres. En effet, tant que la couche de passivation résiste à la corrosion, l'intensité du courant reste faible, puis dès que la couche se rompt localement, la dissolution anodique se traduit sur la courbe  $i = f(E)$  par une très brusque augmentation de l'intensité pour un potentiel appelé potentiel de piqûres. Le quasi totalité des piqûres se forment à ce potentiel qui caractérise bien la résistance du métal à la corrosion par piqûres. Plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus l'alliage a des chances de résister correctement à la corrosion par piqûres.

### 8. Courant de corrosion

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange  $i_0$  (ou la vitesse globale) est nulle. Cela ne signifie pas qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique soit :

$$|i_0| = |i_a| = |i_c| .$$

Avec  $i_0$  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 d'équilibre  $E_{eq}$  d'électrode tel que défini par la relation de Nernst :

$$i_0 = n.Fk'_{Red} C_{red} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{eq}\right) = n F K'_{Ox} C_{Ox} \exp\left(\frac{(1-\alpha).n.F}{RT} E_{eq}\right)$$

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha.n.F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right]$$

Avec  $\eta = E - E_{eq}$ , surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre  $E_{eq}$  laquelle :

$$|i_0| = |i_a| = |i_c|$$

Et  $i = 0$ .

La relation 
$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right]$$
 est appelée l'équation de Butler-Volmer de électrode.

Deux méthodes peuvent être employées pour mesurer les vitesses de corrosion : les méthodes électrochimiques sont des mesures directes, tandis que les méthodes gravimétriques (perte de masse et d'épaisseur) sont des méthodes indirectes.

Il est possible de définir le courant de corrosion par voie électrochimique. Les méthodes suivantes sont les plus utilisées :

### 9. Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) au cours du temps (dite de Stern et Geary)

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts  $\Delta V$  autour du potentiel naturel de la corrosion et de déterminer le courant  $\Delta I$  correspondant (Figure .....).

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$  (inverse de la pente). Elle est définie par la formule classique de Stern et Geary:

$$I_{\text{corr}} = [\beta_a \beta_c / 2.3(\beta_a + \beta_c)] \cdot \Delta i / \Delta E$$

$$\text{Soit } \Delta i / \Delta E = 2.3(\beta_a + \beta_c) \cdot i_{\text{corr}} / \beta_a \beta_c = 1/R_p$$

Expression dans laquelle  $\beta_a$  et  $\beta_c$  représentent respectivement les pentes anodique et cathodique des droites de Tafel tel que :

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

Où  $T$  : température [K],  $R$  : constante des gaz parfaits = 8,314 J/mol.K,  $\alpha$  : coefficient de transfert de charges ( $0 < \alpha < 1$ ),  $F$  : constante de Faraday = 96500 C/mol,  $z$  : valence du métal.

$\Delta i / \Delta E$  étant la pente des courbes  $i=f(E)$  au potentiel de corrosion.

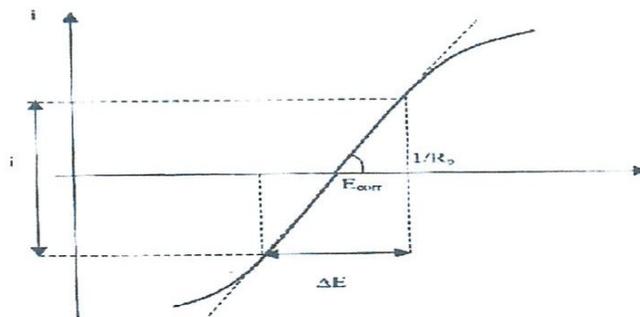


Figure II.11 : Courbe de la résistance de polarisation.

La résistance de polarisation a certains avantages et inconvénients, on cite :

- ✓ Permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe.
- ✓ Ne nécessite qu'un balayage faible de  $\pm 10, 12, 15$  mV autour du potentiel à courant nul.
- ✓ Ne perturbe pas l'état de la surface de l'échantillon.

L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des coefficients de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , et d'autre part, son application est limitée principalement aux études comparatives.

## **II.4. Les méthodes spectrophotométriques**

### **II.4.1. Les analyses de surface**

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

L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion relève essentiellement de l'électrochimie. L'étude appliquée des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique (physico-chimie).

Une des techniques les plus utilisées se base sur la spectroscopie qui comprend l'interaction de l'échantillon avec une certaine forme d'énergie électromagnétique. Les méthodes spectroscopiques se basent sur l'absorption ou l'émission de radiation du spectre électromagnétique par beaucoup de molécules quand les électrons changent de niveaux énergétiques. L'interaction de l'énergie de la lumière avec la matière est utile pour déterminer les composés et leur concentration dans des mélanges de matière. Le spectre électromagnétique se situe dans la gamme des rayons- $\gamma$  jusqu'aux ondes radio de très basse énergie. Beaucoup de régions du spectre sont utilisées pour obtenir des informations sur la composition des échantillons.

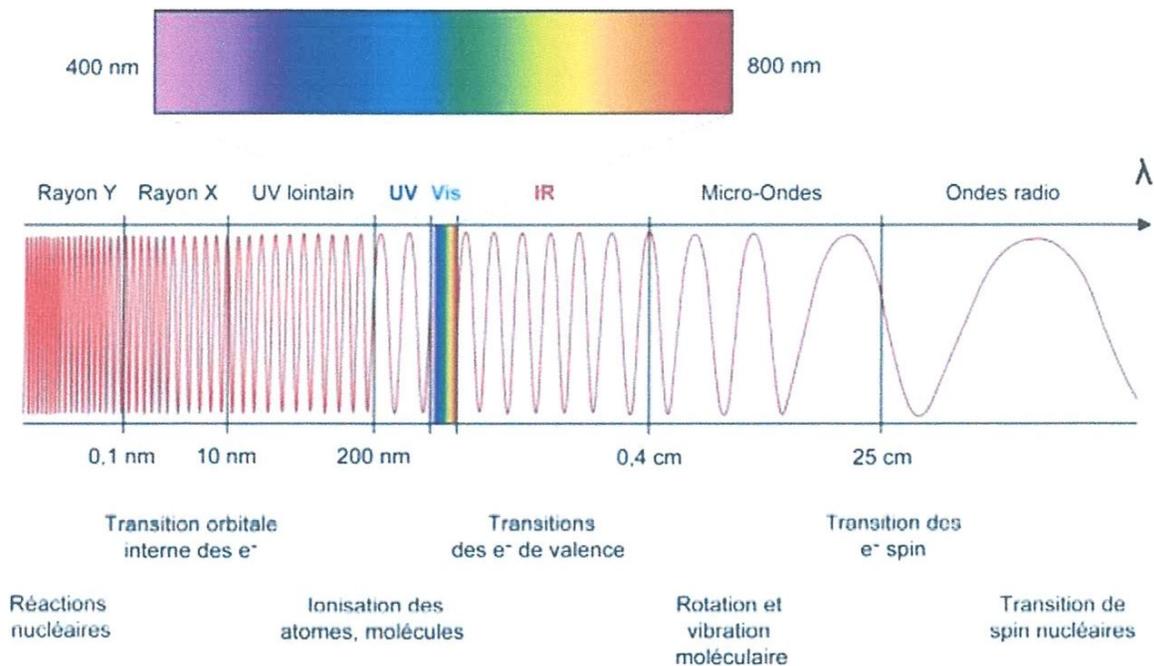
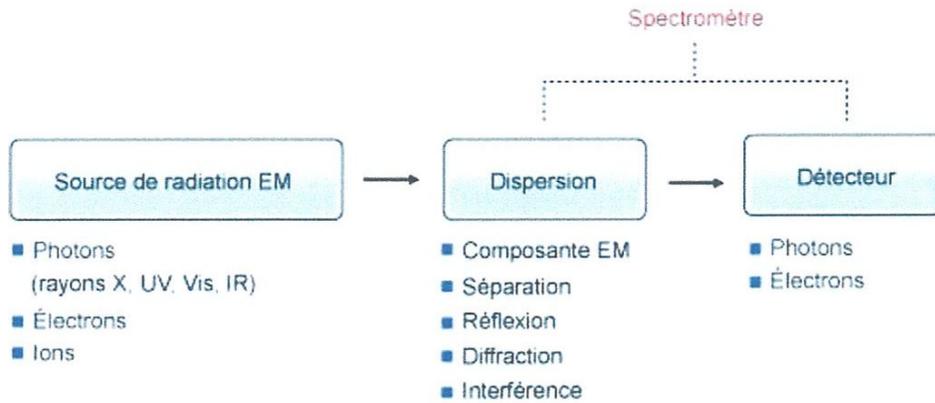


Figure II.12 : Le spectre électromagnétique.

L'énergie totale d'une molécule inclut les composantes électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. La différence d'énergie entre des niveaux électroniques moléculaires est beaucoup plus grande qu'entre les états vibrationnels. Ainsi, pour chaque niveau électronique d'une molécule il y a aussi des états vibrationnels et rotationnels superposés. Toutes ces composantes énergétiques peuvent être quantifiées. L'absorption de la radiation produit une transition des électrons entre les niveaux électroniques de la molécule. Ensuite, l'électron peut revenir à son état d'équilibre par émission de radiation ou par fluorescence, correspondant à des différences d'énergie. La spectroscopie est la mesure de l'analyse de la radiation électromagnétique absorbée, dispersée ou émise par des atomes, molécules ou d'autres espèces chimiques. L'absorption et l'émission de la radiation électromagnétique sont associées à des changements de l'état d'énergie des espèces. Les analyses se réalisent dans les régions de l'ultraviolet, du visible, de l'infrarouge (IR), du rayonnement X, des micro-ondes et de la fréquence radio du spectre électromagnétique.



**Figure II.13 :** Méthodes spectrométriques.

Dues à cette ample gamme d'énergie, les méthodes utilisées dans ces zones du spectre sont très différentes, mais elles se basent toutes sur le même principe. Dans le tableau suivant, les différentes techniques de spectroscopie, leur principe et application sont énumérées. Le spectre d'absorption obtenu est représenté dans la figure II.7.

**Tableau II.1 :** Technique spectrométrique.

Technique	Principe	Applications
Spectroscopie Arc/spark		
Spectrométrie d'émission de Plasma	Émission atomique	
Photométrie de Flamme		
Spectrométrie de fluorescence aux rayons X	Émission fluorescence atomique	Analyse quantitative des métaux
Spectrométrie de fluorescence atomique		
Spectrométrie d'absorption atomique	Absorption atomique	
Spectrométrie UV, Vis, IR	Absorption moléculaire	Analyse quantitative des éléments et composés
RMN	Absorption nucléaire	Analyse structurale des composés organiques

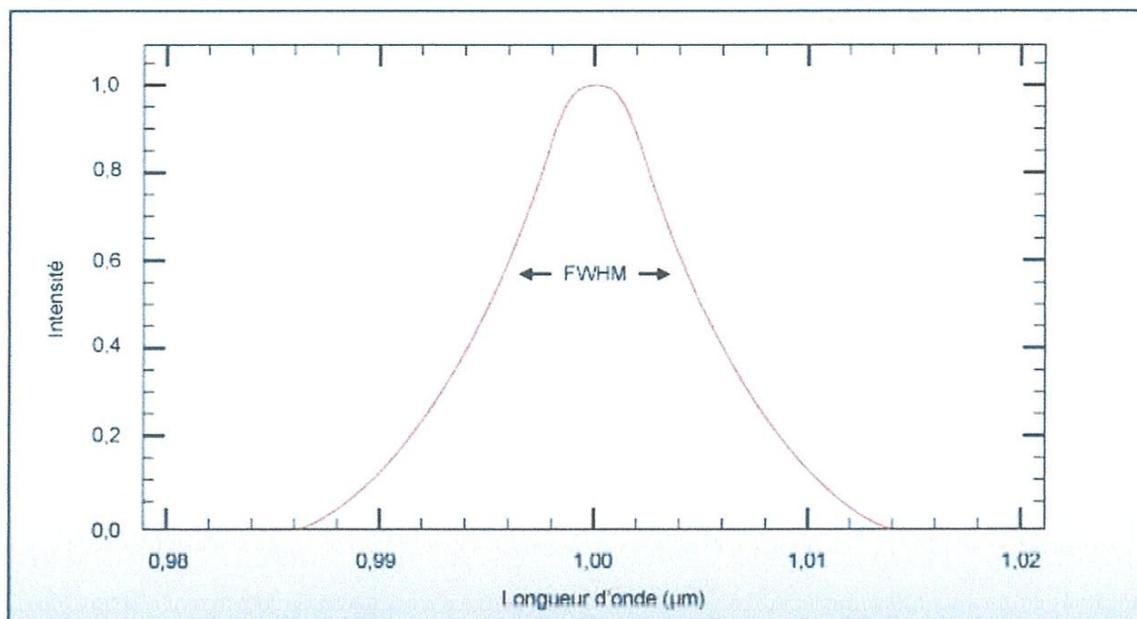
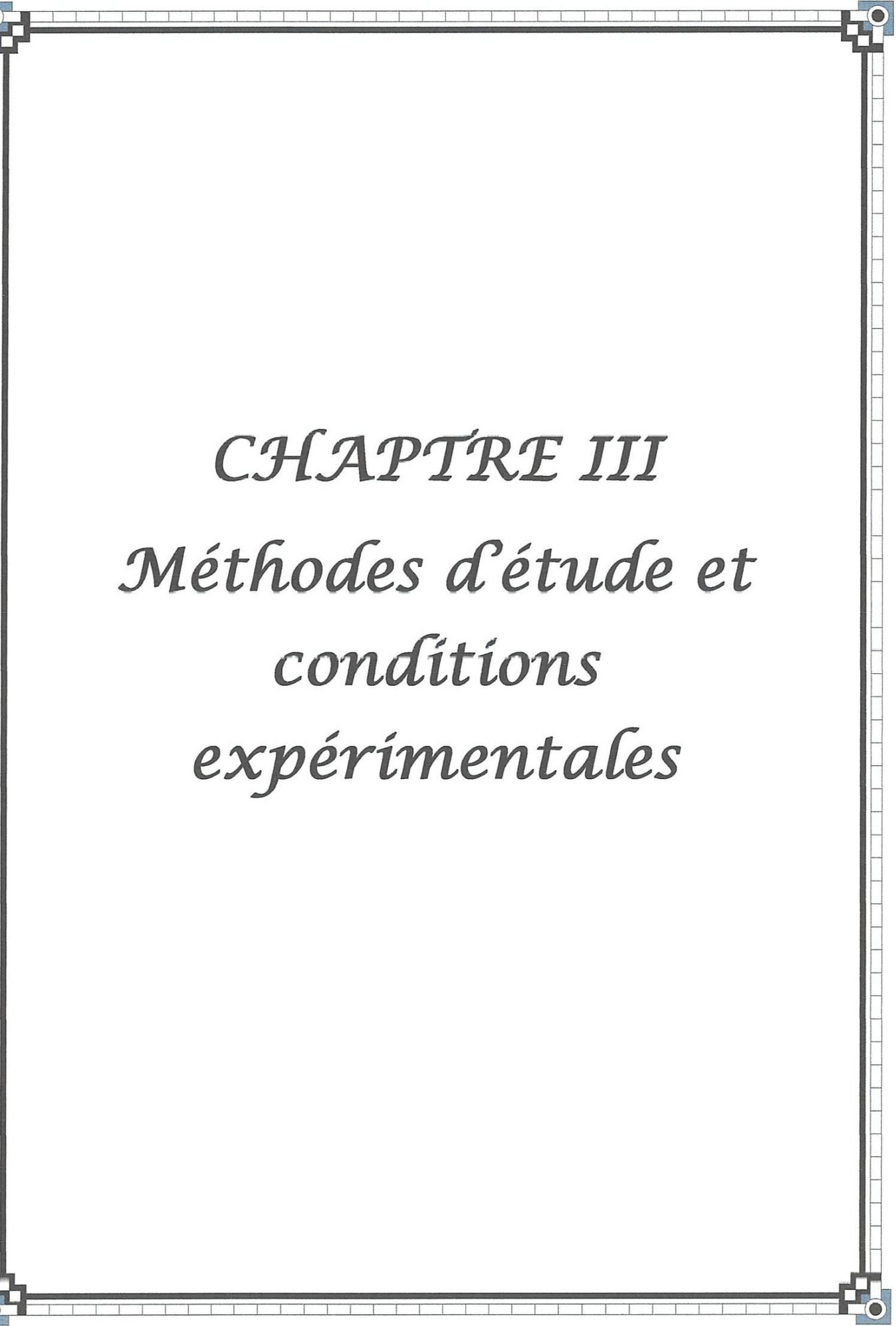


Figure II.14: Exemple d'un spectre d'absorption optique.



*CHAPITRE III*  
*Méthodes d'étude et*  
*conditions*  
*expérimentales*

### III. Introduction

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés.

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, Utilisées dans cette étude : Description du matériau, de l'électrolyte, de l'inhibiteur utilisée contre la corrosion, des montages expérimentaux.

Dans ce contexte, on a effectuée une étude qui porté sur trois aspects :

- ✓ Partie 1: L'étude métallurgique sur l'acier X-70 (étude effectuée dans direction de maintenance Laghouat(DML).
- ✓ Partie 2: L'étude de la corrosion de l'acier X-70 (étude effectuée dans les laboratoires de l'université de Guelma).
- ✓ Partie 3: L'étude de la corrosion de l'acier X-70 couvert par un film de la molécule HTBA (X-70 HTBA). (étude effectuée dans les laboratoires de l'université de Guelma).

#### III.1. Méthodes d'étude

##### Partie 1: L'étude métallurgique sur l'acier X-70.

##### III. 1.1. Macrographie

Le rôle principale de l'étude métallurgique de la corrosion est de connaître la façon dont évolue la structure métallurgique d'un matériau à la corrosion, dans le but évident de maîtriser les propriétés de la soudure qui la partie sensible dans les pipelines, il attaqué par la corrosion bactérienne.

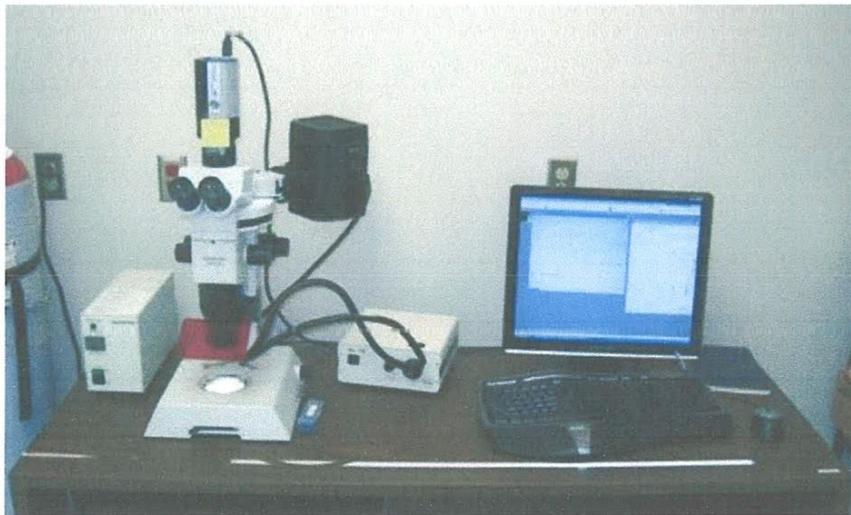


Figure III.1 : photo de la partie de soudure de pipeline attaque par la corrosion bactérienne.

Il existe des moyens pour détecter la zone de soudage parmi eux : une attaque chimique au nital (2 ml de la solution de  $\text{HNO}_3$  complété à 100 ml par l'éthanol) de 5 à 10 secondes est effectuée pour observer des différences de relief ou de coloration entre les différentes constituantes ou entre des orientations différentes de cristaux d'une même phase. Suite à cette attaque, les coupes macrographiques sont photographiées à l'aide d'une loupe binoculaire d'un dispositif numérique d'acquisition d'images.

### III.1.2. Microscopie optique

D'une façon générale, la microscopie optique a permis d'une part de déterminer la microstructure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, de caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion.



**Figure III.2 :** Microscopie optique.

La microstructure des aciers a été étudiée à l'aide d'une microscopie optique de type OLYMPUS BX60M.

Avec un grossissement qui varie de 50 à 1000. Ce microscope est couplé à une caméra numérique OLYMPUS DC-10. Les surfaces observées sont polies, nettoyées à l'acétone et séchées. La présence d'inclusion non-métallique peut être observée directement sur la surface polie.

Pour visualiser les différentes phases de la microstructure, une attaque chimique ou électrochimique doit être effectuée. Les aciers au carbone ont été attaqués par le Nital 2% pendant quelques secondes. Après cette attaque la ferrite apparaît au microscope optique comme une phase blanche, la perlite est plus foncée.

## Partie 2: L'étude de la corrosion de l'acier X-70

### III.2. Conditions expérimentales

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans des cellules à trois électrodes :

- ✓ Electrode de référence.
- ✓ Electrode de travail.
- ✓ Contre Electrode.

On a fait cette étude dans un milieu acide  $H_2SO_4$ -1N à température ambiante.

### III.2.1. Electrodes

#### A. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) schématisée par la séquence électrochimique dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium.

La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à dihydrogène est égale à 0.24 V/ENH à 25 °C lorsque la solution de KCl est saturée (électrode au calomel saturée ou ECS).

Avant chaque essai, l'électrode de référence est saturée à l'aide d'une solution de KCl.

Aussi cette électrode doit être placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et cette dernière.

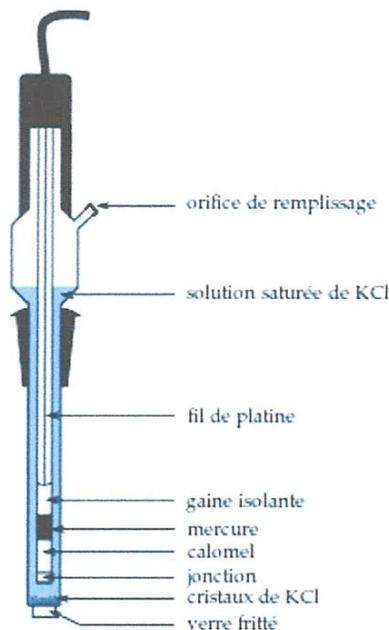


Figure III.3 : schéma d'une électrode au calomel saturé (ECS).

#### B. Contre électrode

L'électrode auxiliaire est en platine, il permet de déterminer le courant traversant

L'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques.

#### C. Electrode de travail

Les échantillons utilisés comme électrodes de travail doivent être soigneusement préparés avec une surface active connue. L'électrode de travail ici est l'acier X-70.

La procédure de préparation des électrodes est décrite ci-dessous :

Les aciers faiblement allié X-70 est élaboré pour résister à des sollicitations mécaniques ou chimiques ou une combinaison des deux.

Pour résister à ces sollicitations, des éléments chimiques peuvent être ajoutés à sa composition en plus du carbone. Ces éléments sont appelés éléments d'additions, les principaux sont le manganèse (Mn), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le molybdène (Mo). Présentent une excellente résistance à la corrosion. Ces aciers riches en chrome sont ductiles et ont une résistance mécanique élevée. Ils sont amagnétiques et sont formables et soudables.

La forme des échantillons utilisés pour l'essai est rectangle :

Pour préparer les échantillons commencent d'abord en coupant l'échantillon X-70 à partir du pipeline de transport d'hydrocarbures ce forme rectangle de 1 cm sur 2 cm par la tronçonneuse illustre dans la figure III.4.



**Figure III.4 :** tronçonneuse.

Pendant le découpage l'échantillon sont pulvérisés avec de l'eau et de l'huile afin de réduire la température et à maintenir la structure chimique de l'échantillon, la figure III.5 représenté des échantillons l'acier X-70 couper à partir du pipe.



**Figure III.5 :** photo d'échantillon après le découpage est avant le polissage.

Après avoir coupé un tigre au polissage :

- ✓ Polissage mécanique au papier abrasif à différentes granulométries (240, 320, 400,600).

C'est opérations qui consistent à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (produits de corrosion) (Figure III.6), Cette étape termine par un échantillon finis.



**Figure III.6:** Polisseuse.

- ✓ Nettoyage par ultrasons qui ne pas comporte seulement l'élimination des graisses, huile et salissure analogues d'origine organique, mais aussi l'enlèvement des couches d'oxyde et autres recouvrements de composés métalliques tels que la rouille, calamine, patine, etc..... Ce traitement dans un bain à ultrasons (Figure III.7) consiste à conjuguer l'action de

vibrations ultrasoniques à celle de l'acétone (solvant), afin de décontaminer la surface d'une pièce immergée.

- ✓ Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone.



Figure III.7: bain ultrason.



Figure III.8: photo d'échantillon après polissage est nettoyage.

- ✓ Avant de passer le matériau en 2<sup>ème</sup> expérience, on doit lui faire subir un procédé classique d'enrobage ou d'isolation avec l'HTBA.

### III.2.2. Electrolyte

Nos essais ont été conduits dans un milieu aqueux, naturellement aérés, avec agitation (100 tr/min), il s'agit d'une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$ -1N préparée au laboratoire.

### III.3. Montage et appareillage électrochimique

Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement à la corrosion des échantillons est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques (suivi du potentiel libre et tracé des polarisations).



**Figure III.9:** Cellule électrochimique.

La cellule électrochimique est un cylindre, en verre pyrex à double paroi permettant la régulation de la température de la solution électrolytique, figure III.15.

Cette cellule continuant 3 ouvertures de l'électrolyte et permettant le placement des électrodes (RE, CE), de l'électrode de travail.

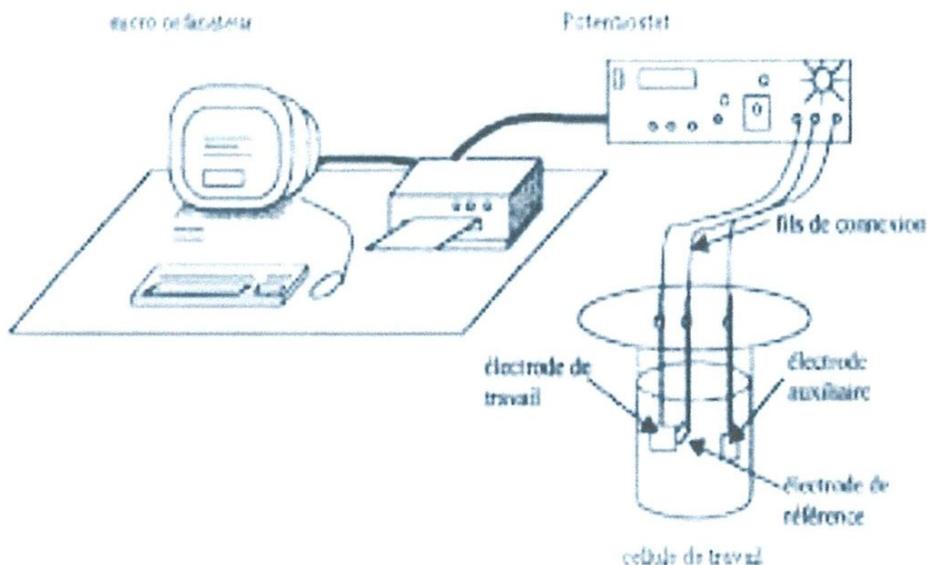
L'électrode de travail (acier X-70, X-70\_HTBA), l'électrode de référence (calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans une solution électrolytique ( $H_2SO_4$  1N) et connectées à un potentiostat-Galvanostat, qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur, figure III.16.



**Figure III.10:** potentiostat.

L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel (EC-Lab.) permettant le tracé des courbes  $E=f(i)$  et  $E=f(\log i)$ , et déterminer aussi les paramètres électrochimique.

Après détermination du potentiel de corrosion, l'électrode de travail est polariser à partir des potentiels cathodiques ( $E < E_{cor}$ ) vers des potentiels anodiques ( $E > E_{cor}$ ).



**Figure III.11:** Dispositif expérimental de la technique potentiostatique.

D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel ( $E$ ). On obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est la courbe globale (résultante des courbes élémentaires) qui donne  $i$  en fonction de  $E$ .

Le potentiel de corrosion  $E_{cor}$ , correspond au cas où :  $i_{cor} = i_a = i_c$ . C'est cette densité qui doit être déterminée.

La courbe de polarisation est tracée à partir d'un potentiel cathodique de  $E_{cp}$  jusqu'à  $-1.0$  V/ECS et de potentiel anodique de  $+0.5$  V/ECS jusqu'à  $E_{cp}$  avec une vitesse de  $0.16$  mV/S. Les valeurs sont directement enregistrées par l'ordinateur. A l'aide du logiciel "EC LAB", la courbe de polarisation de  $E / (\log i)$  est tracée à partir de deux branches.

### III.3.1. Suivi de potentiel

Le suivi de potentiel est effectuée par l'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte et le suivi de l'évolution du potentiel en fonction du temps. Le temps d'immersion est 20h

### III.3.2. Tracé des courbes de polarisation intensité-potentiel

Elle permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant les réactions élémentaires, anodique et cathodique.

Cette méthode consiste à appliquer un potentiel variable à une électrode de travail (acier X-70) par rapport à une électrode de référence.

L'intensité du courant mesurée est celle qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (Platine) et les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre est stable.

Les courbes de polarisation ont été obtenues pour un temps d'immersion de 20h, pour différents échantillons.

Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement par la méthode potentiocinétique. Cette méthode consiste à appliquer un potentiel variable sur électrode de travail (métallique) par rapport à une électrode de référence et à mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode métallique et une troisième électrode appelée électrode auxiliaire (platine). La courbe de Polarisation est tracée à partir d'un potentiel cathodique de  $E_{cp}$  jusqu'à  $-1.0$  V/ECS et de potentiel anodique de  $+0.5$  V/ECS jusqu'à  $E_{cp}$  avec une vitesse de  $0.16$  mV/S. Les valeurs sont directement enregistrées par l'ordinateur. A l'aide du logiciel "EC LAB", la courbe de polarisation d' $E = f(i)$  est tracée directement soit pour le balayage complet de  $-1.0$  V à  $+0.5$  V ou encore pour une zone de polarisation particulière.

### Partie 3 : L'étude de la corrosion de l'acier X-70 couvert par une couche inhibitrice à base de la molécule HTBA (X-70\_HTBA).

#### III.3. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont identiques que celle expliquées dans la partie 2 à part l'électrode de travail qui est le X-70\_HTBA.

##### III.3.1. Dépôt du HTBA

La formulation inhibitrice est constituée d'une solution de 1, 2,3-Benzotriazole (HTBA) ( $C_6H_5N_3$  avec  $M=199$  g/mol), à 99% de marque ALDRICH.

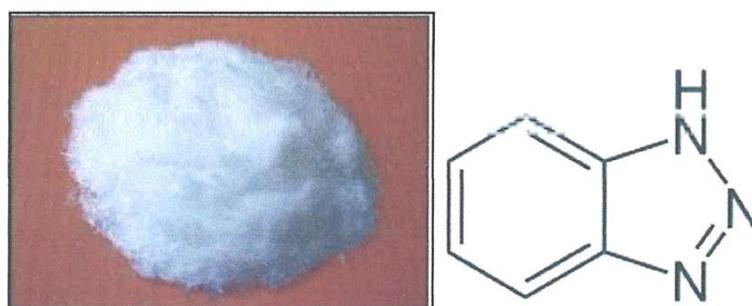


Figure III.12: Benzotriazole.

La préparation de cette solution ( $4 \cdot 10^{-4}$  M de HTBA) a été obtenue en dissolvant entre 0.012-0.0492 gramme de HTBA dans 10 ml d'éthanol.

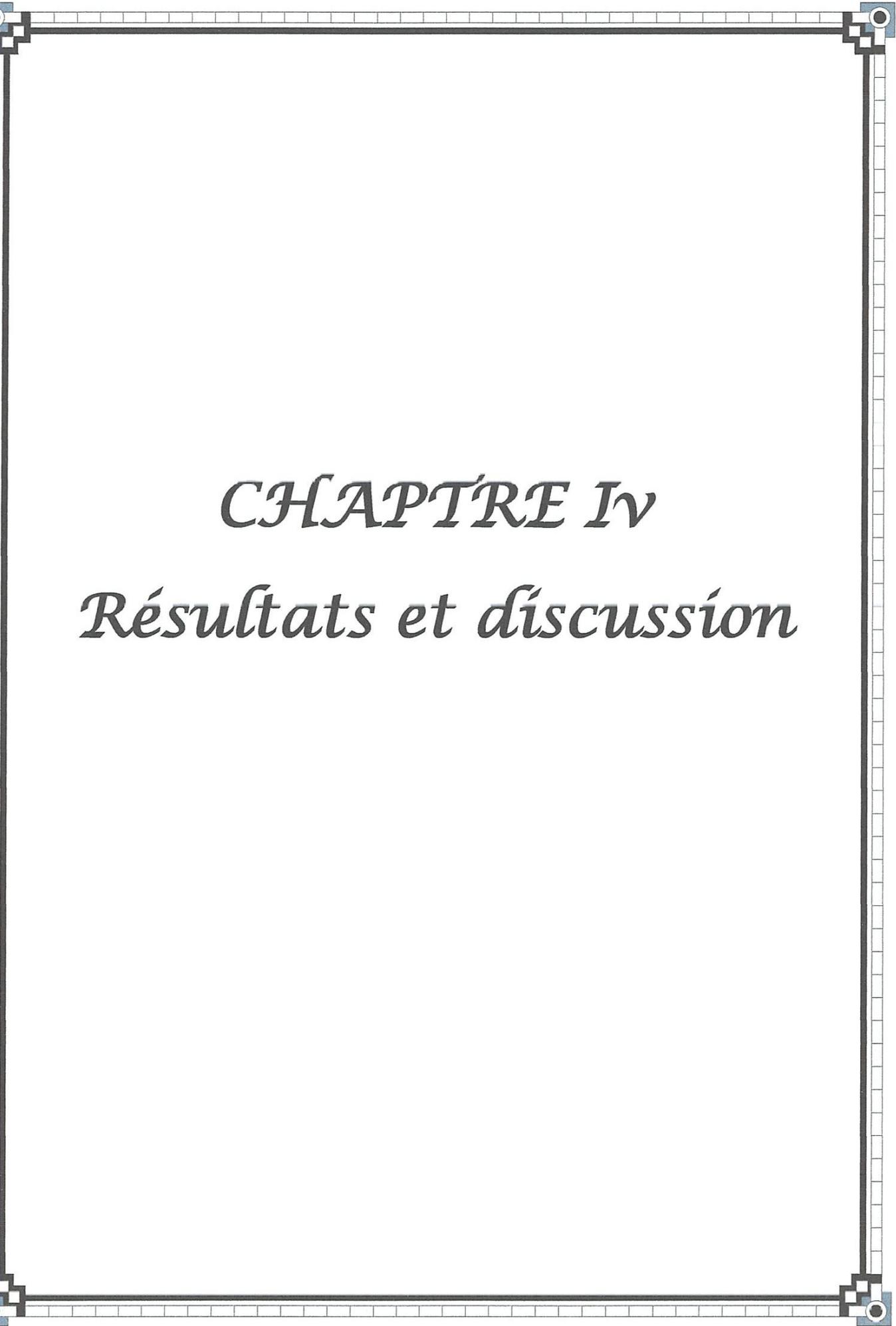
Cette dernière est homogénéisée par agitation magnétique pendant 15 min. en suite quelque goutte (on a déposé sur l'acier X-70), suit de séchage à l'aire libre pendant 24h.

##### III.3.2. Suivi de Potentiel libre

Même expérience expliquée dans la section III.3.1.

##### III.3.3. Traces des courbes de polarisation intensité-potentiel

Même expérience explique dans la section III.3.2.



*CHAPITRE IV*  
*Résultats et discussion*

## IV. Introduction

Le gazoduc GZ2 mis en service en 1984, reliant le site Hassi R'Mel jusqu'au terminal arrivée Arzew d'une longueur de 510 km, est en acier à haute limite élastique, nuance X-70, ayant une limite élastique minimale spécifiée de 483 méga pascals (MPa), une soudure longitudinale automatique sous flux, une paroi de 12 mm (Les pipelines qui traverse les zones urbanités, 0.427 pouce) et diamètre extérieur de 1067mm (diamètre nominal de conduite de 42 pouces), les pipelines hors ces zones à une paroi de 7.5 mm. La canalisation est recouverte d'un apprêt et d'une double couche de ruban de polyéthylène. Ce tronçon de canalisation était enfoui à 1.5 m dans un sol très sablonneux. La Figure IV.1 présente l'emplacement de ce gazoduc. L'acier X-70, la matière à partir de laquelle ce pipeline est fabriquée, est souvent objet du phénomène de la corrosion, l'objectif principal de ce travail de recherche est l'étude de la corrosion de l'acier X-70.

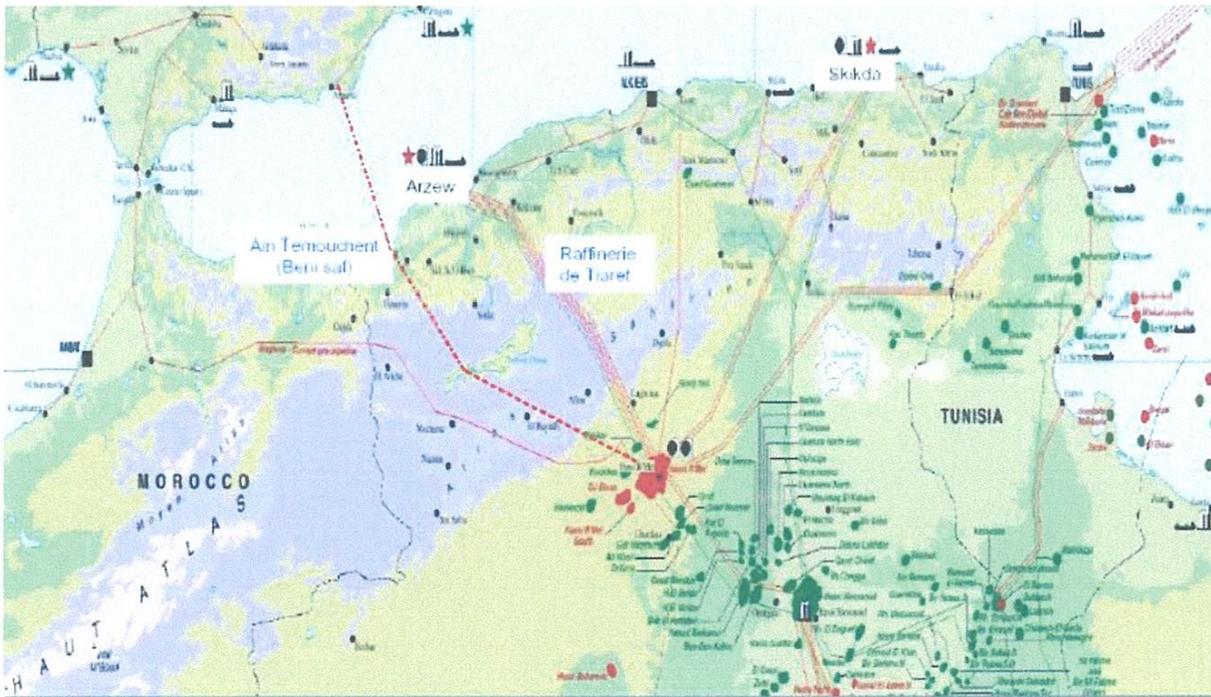


Figure IV.1 : Cartographie de la canalisation en Algérie.

Dans ce chapitre, on présente les résultats et discussion effectués dans le cadre de notre étude qui sont organisés comme suit :

- ✓ Partie 1: L'étude métallurgique sur l'acier X-70 (étude effectuée dans direction de maintenance Laghouat(DML).
- ✓ Partie 2: L'étude de la corrosion de l'acier X-70 (étude effectuée dans les laboratoires de l'université de Guelma).
- ✓ Partie 3: L'étude de la corrosion de l'acier X-70 couvert par un film de la molécule HTBA (X-70\_HTBA). (étude effectuée dans les laboratoires de l'université de Guelma).

## Partie 1: L'étude métallurgique sur l'acier X-70

### IV.1.1. Composition chimique de l'acier X-70

La composition chimique de l'acier est présentée dans le tableau IV.1. Cet acier au carbone est appelé micro-allié par rapport à son contenu en élément d'alliage (C+Al+Ni..... etc.)

**Tableau IV.1 :** Composition chimique de l'acier X-70(%en masse) (fourni par direction de maintenance Laghouat(DML)).

Élé- ment	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Na	Su	Fe
(% en masse)	0,259	0,271	1,25	0,01	0,0402	0,05	0,01	0,114	0,003	0,29	0,06	0,017	97,65

### IV.1.2. Examen Macroscopique

La Figure IV.2 est une macrographie du joint soudé (Macro-attaque du joint Soudé (attaque Nital 10%)), Nous avons effectué cette analyse dans la société Sonatrach (directions de maintenances Laghouat)

Illustre l'examen macroscopique (examen à l'œil nu) ou macrographique (examen avec un optique comme une binoculaire) de l'acier X-70 sur le joint soudé d'éprouvette, ce que permet de révéler la structure métallographique homogène ou hétérogène d'une coupe transversale de cette éprouvette. La zone homogène de cette éprouvette ce la partie n'est pas effectuée par la soudure par contre la zone hétérogène ce qui indiquerait le lieu de soudage.

Afin d'examiner l'échantillon le réactif chimique qui est le Nital 10% appliqué sur la surface polie de l'éprouvette révèle par dissolution à vitesse inégale les hétérogénéités physique et chimique de la surface métallique examinée de cet acier. Cet examen sur l'éprouvette soudée de l'acier X-70 Nous avons effectué à Sonatrach (directions de maintenances Laghouat) elle nous montre il y a différentes zones révélées par l'attaque chimique sont :

- ✓ Le métal fondu (MF) ou zone fondue (ZF).
- ✓ La zone affectée thermiquement (ZAT), Le métal affecté thermiquement (MAT).
- ✓ Le métal de base (MB).



**Figure IV.2 :** Macrographie du joint soudé (Macro-attaque du joint Souder (attaque Nital 10%)).

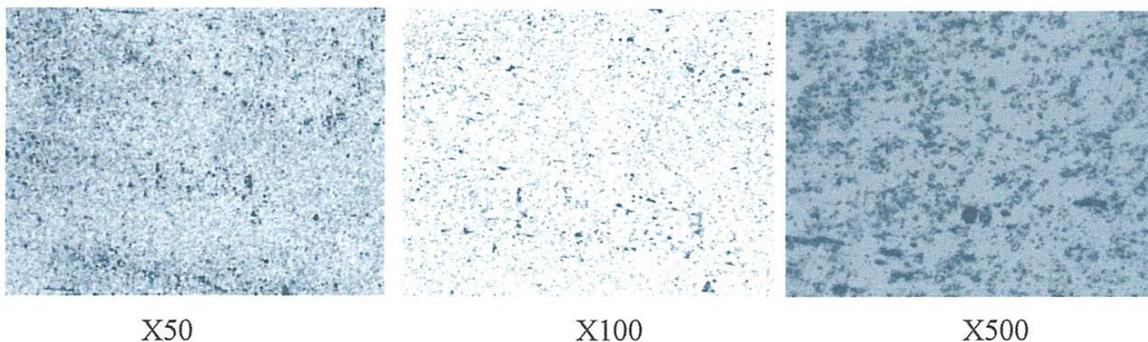
D'après la figure VI.2 ci-dessus, on peut traduire ces résultats par un changement au niveau de la structure de l'acier X-70, qui est due à l'augmentation de la température au cours de la soudure. Cela crée deux nouvelles zones (MAT, MF) dérivées du métal de base.

Au cours de notre travail, nous avons fait une étude électrochimique sur l'acier X-70 au niveau de la zone (MB) métal de base.

### IV.1.3. Microstructure

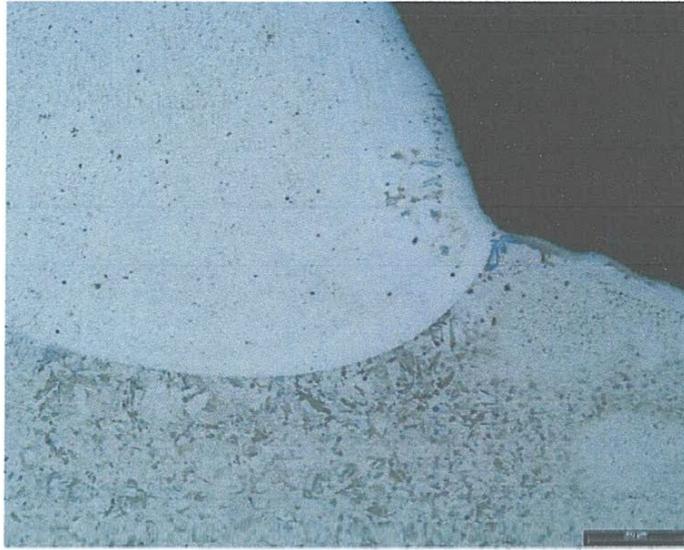
La Figure IV.3 représente la micrographie d'un échantillon du métal fondu (MF) ou zone fondue (ZF) de taille de 1cm× 2cm après le découpage et la préparation, polissage à papier abrasif (240-320-400-600) et nettoyage avec l'éthanol sur le bain-ultrasonique, il est encore de le sortir de bain nettoyage avec l'eau distillée. À l'issue de ces étapes, nous avons pris des photos avec microscope optique avec différents grossissements.

L'examen métallurgique de la microstructure a révélé que la microstructure de cet acier X-70 est constituée généralement d'une fine alternance de rangées de ferrite et perlite qui sont formées par ségrégation pendant la phase de solidification de l'acier. En comparaison avec une microstructure standard, la quantité de la perlite est plus forte et l'effet des rangées n'est pas si marqué.



**Figure IV.3:** La micrographie de l'acier après le polissage X-70 avec grossissement.

La Figure IV.4 montre la différence structurale entre le métal de base et la zone effectuée par la température de soudage après l'attaque chimique avec le Nital 2%. Afin de clarifier les zones.



**Figure IV.4:** Microstructure de l'interface MB et ZAT (Nital 2%).

La Figure IV.5 présente le changement structural entre le métal de base et la zone effectuée par la température de soudage par voie Picral.



**Figure IV.5:** Détails de l'interface MB et ZAT (Picral).

## Partie 2: L'étude de la corrosion de l'acier X-70.

Dans cette partie, on présente les résultats de l'étude de la corrosion de l'acier X-70 immergé dans une solution de  $H_2SO_4$ -1N.

Le tracé des courbes potentiodynamiques nécessite la connaissance du potentiel à circuit ouvert, ce dernier nous permet de choisir la plage des potentiels de balayage. Pour cela on a d'abord suivi le potentiel libre (potentiel à l'abandon) en fonction du temps, puis on a réalisé des mesures de polarisation.

### IV.2.1. Le potentiel à l'abandon de X-70

Le suivi temporel du potentiel de corrosion à un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface en contact avec le milieu corrosif, et d'autre part il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire.

La mesure du potentiel est suivie pendant une durée d'immersion de 20 h à température ambiante.

Le potentiel de corrosion  $E=E_{cor}$  est mesuré à courant nul ( $I=0$ ) ( $E_{imm}=-0.523V$ ).

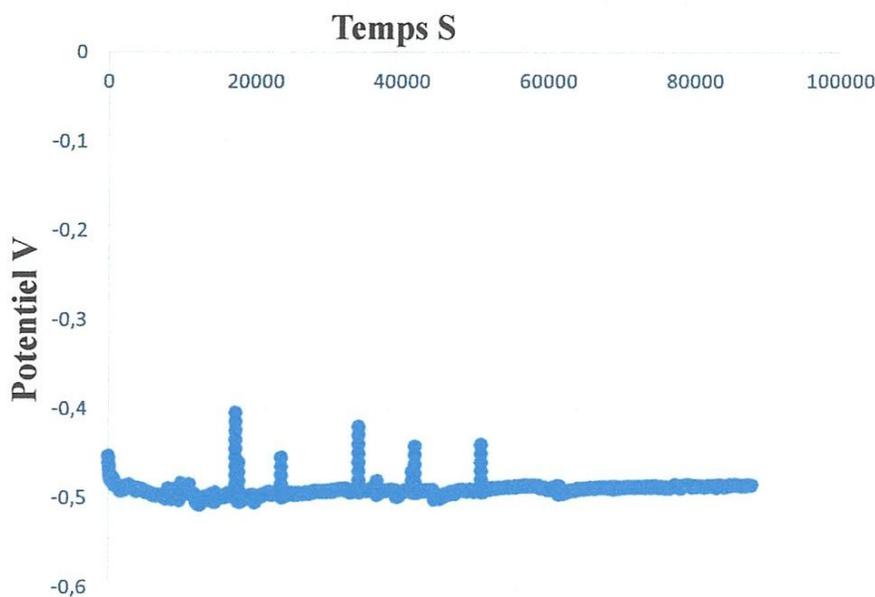
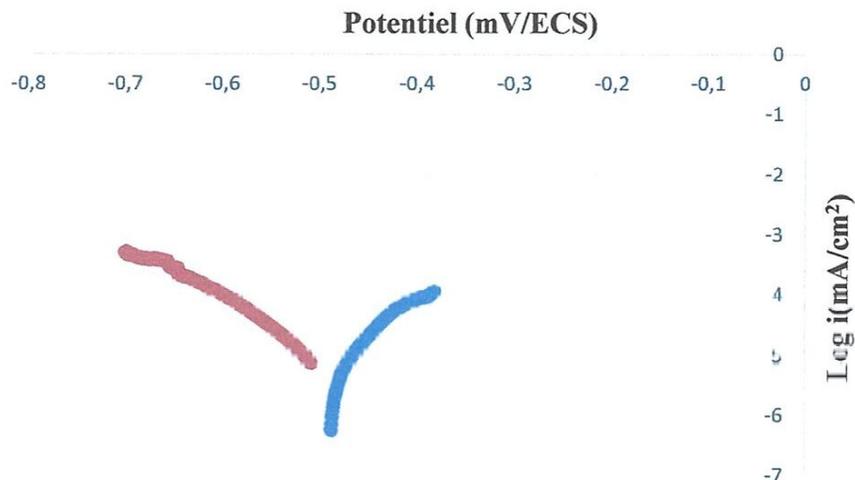


Figure IV.6 représente l'évolution du potentiel libre de l'acier X-70 pendant durée de temps. La potentielle tendance à diminuer jusqu'à la valeur de  $-0.507V/ECS$  ( $-507 V/ECS$ ) pendant les trois premiers heures. Ce déplacement du potentiel vers les électro-négatifs est due à une dissolution continue puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.

Le potentiel libre tend vers des valeurs électropositives et se stabilise après 20 h à la valeur de  $-0.485 V/ECS$  ( $-485 mV/ECS$ ). Ce comportement est attribué à un anoblissement du potentiel et donc à un pseudo passivation (appelée la zone de dissolution active).

### IV.2.2. Courbes de Tafel de l'acier X-70

Les valeurs des paramètres cinétiques sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation de Tafel).



**Figure IV.7 :** courbe de Tafel  $\log i = f(E)$  de l'acier X-70 dans le  $H_2SO_4-1N$ .

— La branche cathodique. — La branche anodique.

Les courbes de polarisations de l'acier X-70 sont composées de deux branches : l'une cathodique ( $|i_c| \gg i_a$ ) et l'autre anodique ( $|i_c| = i_a$ ).

Le potentiel de corrosion se situe à la valeur pour laquelle les deux composantes du courant (anodique et cathodique) sont égales :  $|i_c| = i_a = i_{corr}$ . À partir des courbes de Tafel, on peut déterminer les paramètres cinétiques à l'acier X-70 dans le  $H_2SO_4-1N$  qui sont regroupés dans le Tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** les paramètres cinétiques à l'acier X-70 dans le  $H_2SO_4-1N$ .

$E_{corr}$ (mV/ECS)	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$\eta$ (mV) $\eta = E - E_{eq}$ $\eta = E - E_{cor}$	Taux de corrosion MPA (mg)	$V_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E pique (V)
-490	13.35	-5	29.54	-13.65	32.736 37.052	61.4	0.360	-0.381

Le tableau IV.2 rassemble les paramètres cinétiques à l'acier X-70 dans le  $H_2SO_4-1N$ , ces paramètres sont extraits à partir de courbe d'abondant et courbe de Tafel. D'après les résultats obtenus on peut déduire :

Le potentiel de corrosion ( $E_{i=0}$ ) est de -490 mV/ECS pour l'acier X-70, cette résultat du croisement des droites de Tafel  $\beta_a$  (29.54)  $\beta_c$  (-13.65) qui justifiée l'état au début de la corrosion de l'acier.

On à la surtension  $\eta$  Lorsque vous utilisez cette relation:  $\eta = E - E_{eq}$  pour mesurer la surtension  $\eta = 32.736$  mV, les résultats indiquent qu'un courant anodique traverse l'interface de l'acier X-70.

Dans le cas de la relation  $\eta = E - E_{cor}$ ,  $\eta = 37.052$  mV, la valeur positif signifie la présence d'un courant globale anodique, la surtension défini le courant qui traverse la cellule électrochimique.

$R_p$  ou la résistance de polarisation qui dans cet essai X-70 dans l' $H_2SO_4$ -1N égal 13.35 ohm.cm<sup>2</sup> interprète la résistance de l'X-70 à la corrosion.

$I_{cor}$  ou le courant de corrosion, ce le courant pour que la corrosion soit effectuée l'acier X-70 est égal à -5 mA/cm<sup>2</sup> le courant qui favorisée la circulation des électrons entre le X-70 et le  $H_2SO_4$ .

MPA ou le taux de corrosion égal 61.4 mg ce traduise la dégradation de l'acier X-70 par l'effet corrosif de milieu  $H_2SO_4$ .

La vitesse de corrosion ( $V_{cor}$ ) exprime la quantité de l'X 70 corrodé ou disparaître pendant un durée de temps, dans cette essai  $V_{cor} = 0.360$  mg/cm<sup>2</sup>.h.

Le potentiel de piqûre exprimer en volte est égal -0.381 V Décrit exactement le début de la piqûre et l'attaque de  $H_2SO_4$  l'acier X-70.

### IV.2.3. Mécanismes de corrosion

Les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution (X-70/ $H_2SO_4$ ) et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques.

Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- ✓ Réaction anodique de dissolution du métal (M) :  $M \rightarrow M^{Z+} + Ze^-$ .
- ✓ Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte qui est l'oxygène (O) :  
 $O + Ze^- \rightarrow R$

La figure IV.13 présente la structure atomique et électrique de l'interface métal-solution.

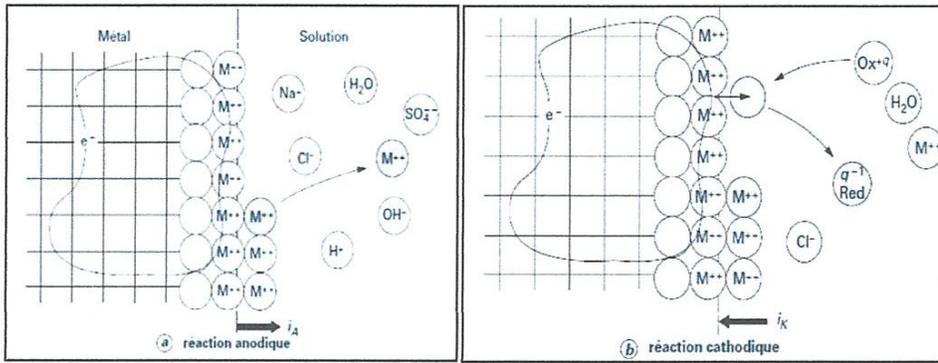


Figure IV.8 : Structure atomique et électrique de l'interface métal\_solution.

La corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Cette corrosion est essentiellement due à des réactions d'oxydoréduction qui conduisent à l'oxydation des matériaux métalliques soit à l'état d'ions en solution. Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques d'être ionisés. Dès que le métal X-70 est plongé dans l'électrolyte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1N, les électrons en excès à la surface du métal produisent une charge négative. Les ions positifs sont solvatés et organisés dans une couche externe à la surface métallique de sorte que l'ensemble constitué par cette surface et la couche extérieure devient, globalement, électriquement neutre, c'est ce que l'on appelle la double couche (Figure IV.14).

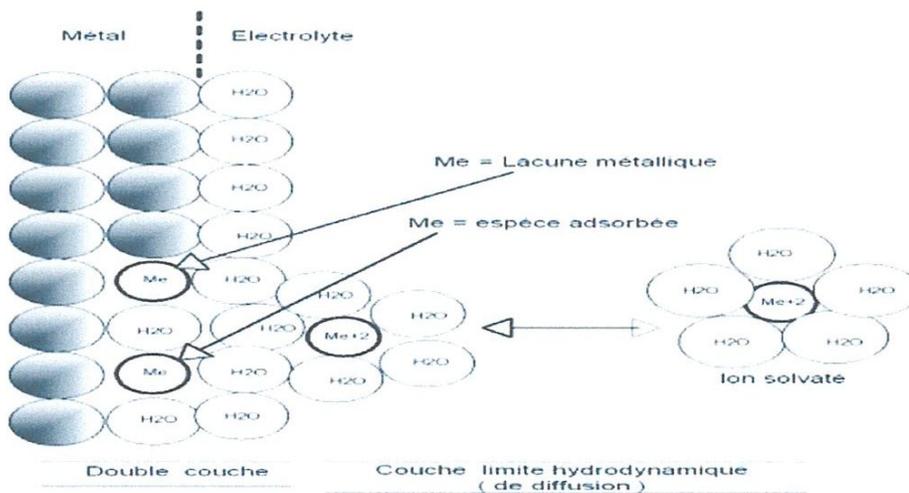


Figure IV.9 : double couche.

Un conducteur métallique permettant la circulation des électrons entre les zones anodique et cathodique.

On fait ainsi apparaître trois zones:

- ✓ une zone où le métal X-70 est thermodynamiquement stable : c'est la zone d'immunité.

- ✓ une zone où le métal X-70 est oxydé en ses ions : c'est la zone de corrosion.
- ✓ une zone où le métal X-70 est oxydé en son oxyde le recouvrant ainsi d'une couche très fine, souvent invisible à l'œil nu, qui fait écran entre le métal et la solution empêchant toute oxydation ultérieure : c'est la zone de passivation.

Dans les conditions qui règnent à autour du pipeline, la corrosion ne peut procéder que par processus électrochimique, elle a pour origine des réactions d'oxydo- réduction : le métal X-70 s'oxyde en réduisant le milieu corrosif.

#### IV.2.4. Comportement de l'acier X-70 à la corrosion

La corrosion électrochimique de l'acier X-70 peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :



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

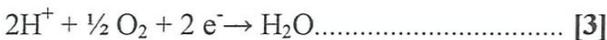
En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -1N qui en à utilisée dans cette étude mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante:

(Processus appelé dépolariation)



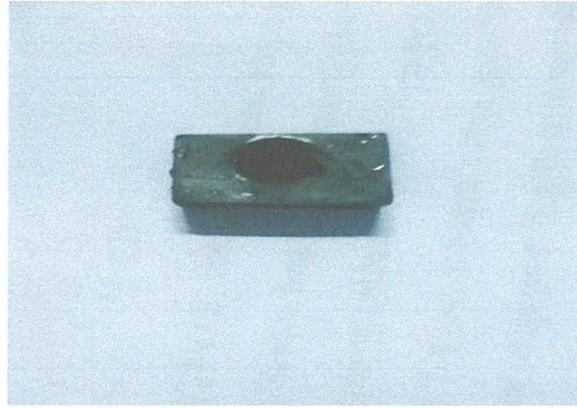
En ajoutant les équations [1] et [3] qui font intervenir la réaction:



À partir ces réactions On obtain l'équation [5] qui justifiée la composition de barrière.

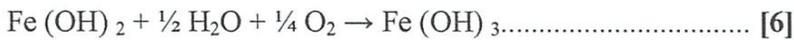


L'hydroxyde ferreux,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  composé la barrière de diffusion à l'interface métal\_solution (X-70/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N) à travers la quelle l' $\text{O}_2$  doit diffuser. Le pH de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  saturé est d'environ 9,5. La couleur de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bien que blanche quant il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air.



**Figure IV.10 :** photo début d'oxydation de l'acier X-70.

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



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire.



**Figure IV.11 :** photo formation L'hydroxyde ferrique hydraté.

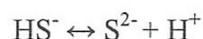
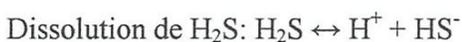
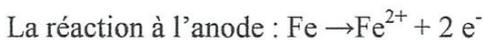
Le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  saturé a un pH perçue que neutre.

La teneur en soufre dans les bruts varie de 1.8 à 2.6 %. La corrosivité est variable selon la composition.

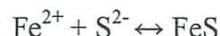
Le principal agent corrosif dans l'industrie du pétrole est l'hydrogène sulfuré qui provient à la fois du brut mais aussi principalement de la décomposition thermique des composés soufrés.

Cette corrosion est essentiellement fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  et de la température, mais elle est indépendante de la pression.

Si la concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  dans le gaz est supérieure à 0.5 mol/l et supérieure à 5 ppm dans l'eau, la corrosion par  $\text{H}_2\text{S}$  est provoquée selon le mécanisme suivant :



La réaction à la cathode:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$



Réactions globale:  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$

### Partie 3 : L'étude de la corrosion de l'acier X-70 couvert par une couche inhibitrice à base de la molécule HTBA (X-70\_HTBA).

Dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion de l'acier X-70, une fine couche d'inhibiteur organique de corrosion (le benzotriazol, HTBA) a été déposée sur l'acier X-70 pour former un composé acier X-70 et film benzotriazol, HTBA. Cet échantillon a été désigné par X-70\_HTBA. Dans cette section, nous allons présenter les résultats de l'étude de la corrosion de l'acier X-70 couvert par un film de la molécule HTBA (X-70\_HTBA) et les comparer avec les résultats de l'étude de la corrosion de l'acier X-70 afin de déterminer l'effet de l'ajout de la fine couche du film à base de la molécule organique benzotriazol sur la résistance à la corrosion.

#### IV.3. 1. Suivi de potentiel d'abondons en fonction du temps de l'électrode X-70\_HTBA

La figure IV.9 présente la variation temporelle du potentiel à l'abandon de l'électrode de travail (X-70\_HTBA) immergée dans l'électrolyte aqueux acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -1N)

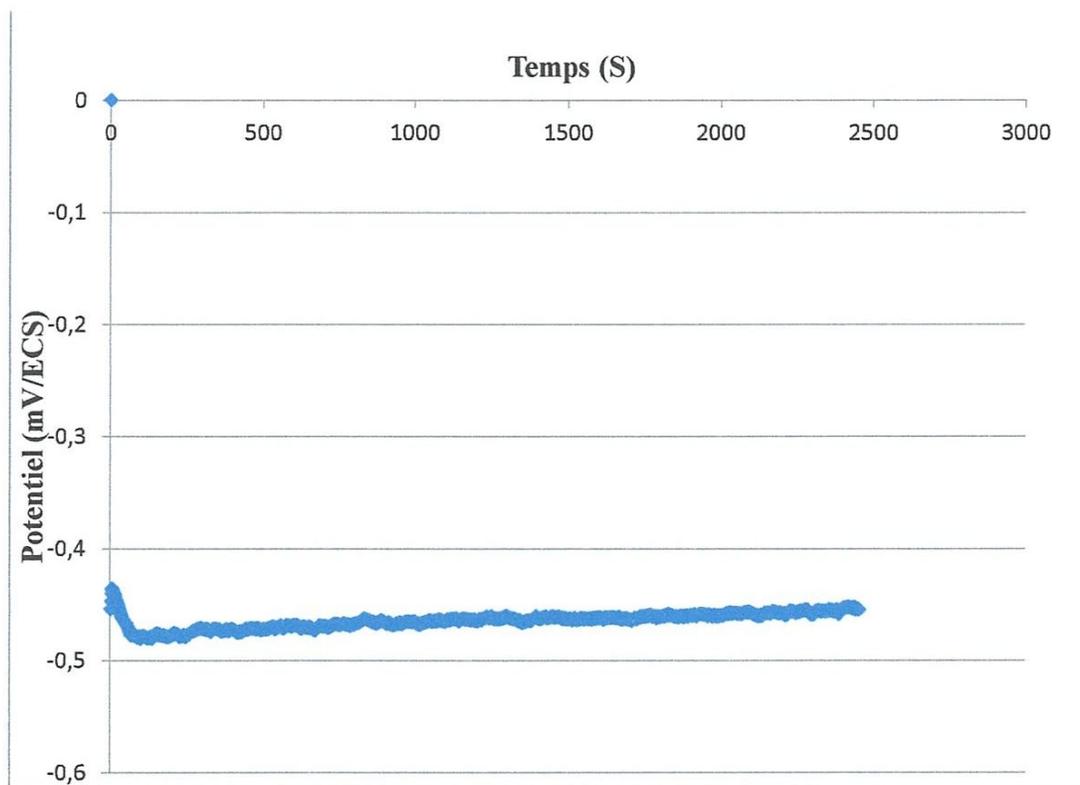


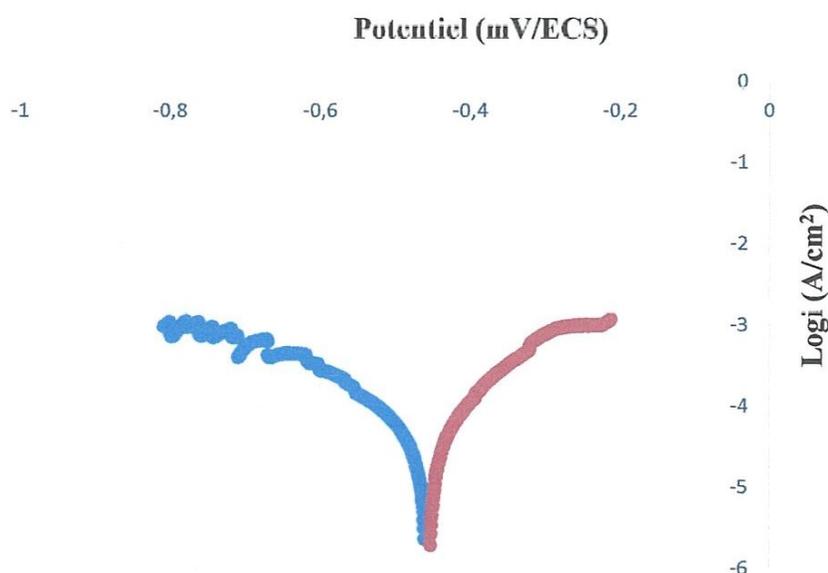
Figure IV.12 : variation de potentiel libre en fonction du temps de l'électrode X-70\_HTBA dans le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -1N.

La potentielle tendance à diminuer jusqu'à la valeur de  $-0.454\text{V/ECS}$  ( $-454\text{ V/ECS}$ ) pendant les trois premiers heures et vingt cinq minutes. Ce déplacement du potentiel vers les électro-négatifs est due à une dissolution continue puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.

Le potentiel libre tend vers des valeurs électropositives et se stabilise après 22 h à la valeur de  $-0.430\text{V/ECS}$  ( $-430\text{ mV/ECS}$ ). Ce comportement est attribué à un anoblissement du potentiel et donc à un pseudo passivation.

### IV.3.2. Courbe de Tafel de l'électrode X-70\_HTBA

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier X-70\_HTBA en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-1N}$  à température ambiante, sont présentées dans la figure IV 9



**Figure IV.13 :** courbe de Tafel de l'acier X-70\_HTBA dans un milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-1N}$ .

— La branche cathodique. — La branche anodique.

La plage de potentiel choisie et à un balayage autour du potentiel de corrosion à une vitesse de  $0.16\text{ mV/s}$ . On impose un potentiel comprise dans l'intervalle  $[-1000,500]\text{ mV/ECS}$ , ( $E_{\text{imm}} = -0.454\text{V/ECS}$ ).

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation (les pentes de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et anodique ( $\beta_a$ )) précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion ( $i_{\text{cor}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{cor}}$ ).

Ce densité et potentiel de corrosion ont été déterminés par extrapolation des droites cathodiques et anodique de Tafel.

**Tableau IV.3 :** paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation de X-70\_HTBA dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1N à température ambiante.

$E_{corr}$ (mV/EC S)	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$\eta$ (mV) $\eta = E - E_{eq}$ $\eta = E - E_{cor}$	Taux de corrosion MPA (mg)	$V_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E pique V
-460	63.66	-4.81	32.05	-24.07	$7.2 \cdot 10^{-2}$ $5.646 \cdot 10^{-3}$	11	0.061	-0.211

Tableau IV.3 présenter les paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de X-70\_HTBA dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1N à température ambiante, qui est le potentiel de corrosion ( $E_{corr} = -460$  mV/ECS),  $R_p = 63.66$  ohm.cm<sup>2</sup> ....etc.

Les paramètres  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  et E pique ont été extrait graphiquement et sont reportées dans le tableau IV.3 correspondant à la figure IV.9, ces résultats ont été réalisée dans des conditions expérimentales connu.

Dans la section suivante, nous allons présenter le mécanisme d'action de la couche inhibitrice de corrosion

### IV.3.3. Le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence du quel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs. La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques).

L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électro-actives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites (dans notre cas c'est les amines) sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant

(formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous. La Figure IV.10 présente les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

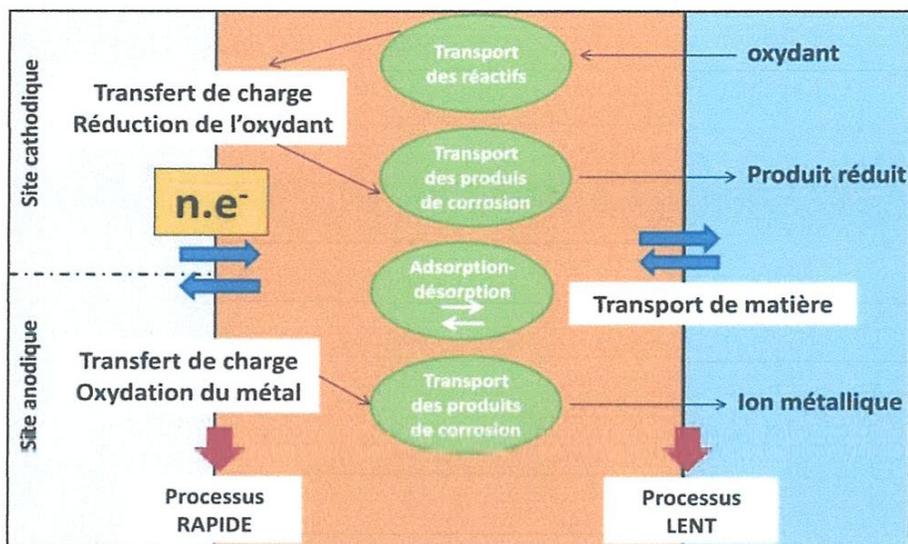
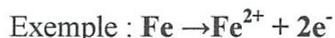


Figure IV.14 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

Il faut mentionner que la corrosion en phase liquide met en jeu au moins deux réactions :

- ✓ Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation):



- ✓ Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



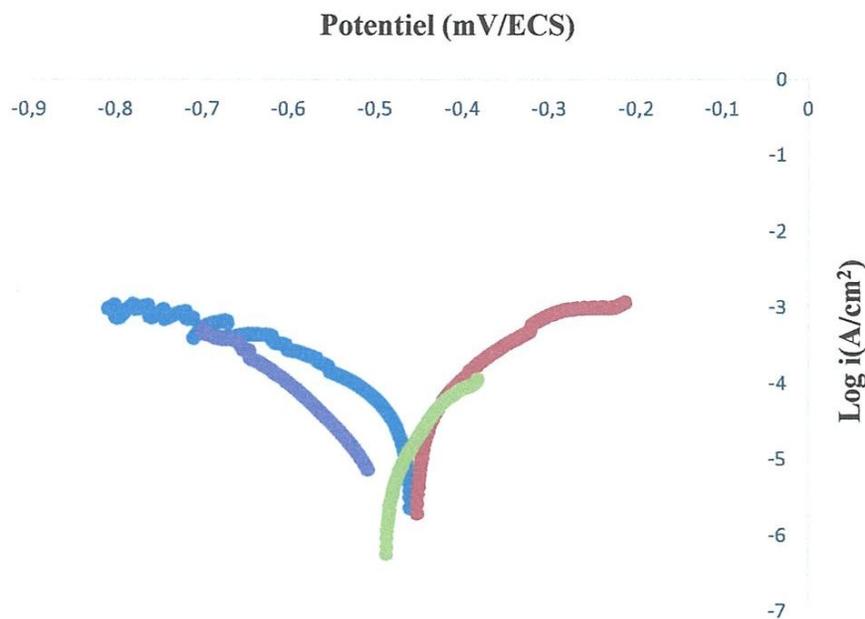
Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^{+}$  en milieu acide).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur l'HTBA comme : L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial.

Les inhibiteurs anodiques agissent par formation d'une couche passive. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film sur la partie exposée et corrode par piqûration. Le mode d'action des inhibiteurs cathodiques est quant à lui basé la plupart du temps, sur une précipitation à la surface cathodique d'un sel ou d'un hydroxyde. De ce fait, ces inhibiteurs anodique sont plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils ne risquent pas de favoriser de corrosion localisée.

#### Partie 4 : La Comparaison entre les réponses électrochimiques des électrodes X-70 et X-70\_HTBA dans $H_2SO_4-1N$

La figure IV.11 présente les courbes de Tafel des électrodes X-70 et X-70\_HTBA dans  $H_2SO_4-1N$ . Les deux courbes de Tafel sont constituées de deux branches chacune, une branche anodique  $\beta_a$  et une autre cathodique  $\beta_c$ . Les courbes de Tafel traduisant la variation du potentiel en fonction de la densité du courant. Les paramètres électrochimiques extraits à partir de ces courbes de Tafel sont regroupés dans le Tableau IV.2.



**Figure IV.15 :** Les courbes de Tafel de essais l'acier X-70 dans le  $H_2SO_4-1N$ , X-70\_HTBA dans  $H_2SO_4-1N$ .

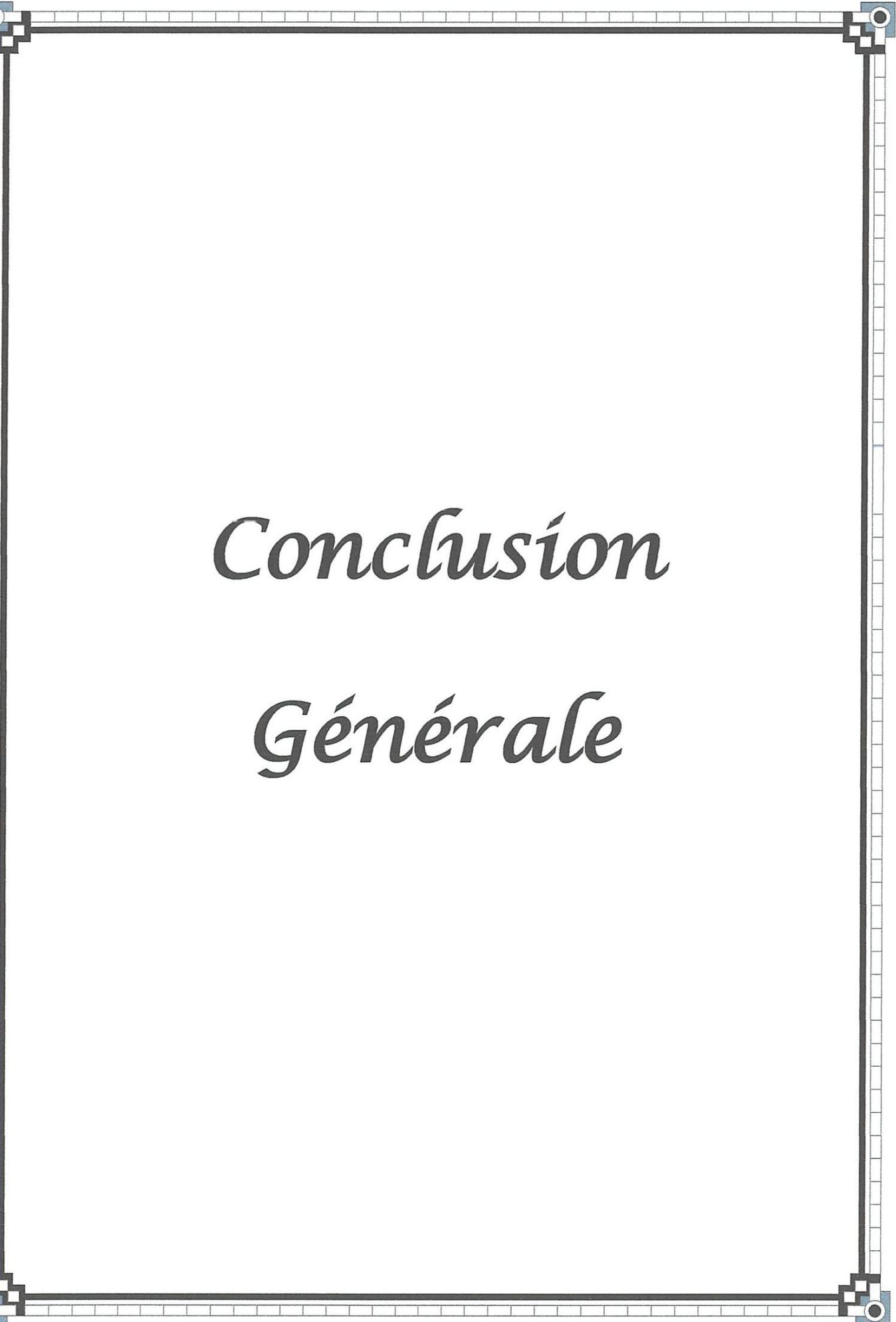
— La branche cathodique l'essai X-70. — La branche anodique l'essai X-70.  
 — La branche cathodique l'essai X-70. — La branche anodique l'essai X-70\_HTBA.

**Tableau IV.4 :** les paramètres cinétiques à l'acier X-70 dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1N, X-70\_HTBA dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1N.

Les paramètres	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$\eta$ (mV) $\eta = E - E_{eq}$ $\eta = E - E_{cor}$	Taux de corrosion MPA (mg)	$V_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E pique (V)
X-70 milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-490	13.35	-5	29.5	-13.6	32.736 37.052	61.4	0.360	-0.381
X-70_HTBA milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-460	63.66	-4.81	32.0	-24.07	$7.2 \cdot 10^{-2}$ $5.646 \cdot 10^{-3}$	11	0.061	-0.211

D'après le tableau, nous constaté que :

1. potentiel de la corrosion de l'électrode X-70\_HTBA est plus élevé que celui de l'électrode X-70. Cela traduit que le métal dévient plus noble et moins vulnérable à la corrosion.
2. Le courant de corrosion de l'électrode X-70\_HTBA est plus faible celui par rapport par de l'électrode X-70, cela est une induction de la diminution de la vitesse de la corrosion.
3. Le taux de corrosion, le potentiel de piqure et la vitesse de corrosion est plus faible de l'électrode X-70\_HTBA que de l'électrode X-70. Cela est une confirmation de l'efficacité inhibitrice de la molécule organique le benzotriazole sur la corrosion de l'acier X-70.



*Conclusion*

*Générale*

Le transport des hydrocarbures par canalisation est d'importance primordiale pour l'économie nationale et internationale. C'est dans cette vision que les entreprises pétrolières algériennes du groupe SONATRACH (Société Nationale de Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures) ont entrepris un vaste programme d'investissement visant à assurer l'approvisionnement du pays et les clients de la rive nord de la méditerranée en hydrocarbures, à travers un large réseau de pipelines. Les pipelines souffrent d'un problème majeur c'est la corrosion qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables. Une partie importante des pipelines en Algérie est fabriquée à partir de l'acier X-70. La compréhension de la corrosion l'acier X-70 et la proposition des nouvelles idées pour lutter contre la corrosion de ce type d'acier s'avère un challenge scientifique et technologique d'importance considérable pour l'économie nationale.

La problématique de recherche de ce projet de fin d'études est la compréhension de la corrosion de l'acier X 70 et ensuite proposer des nouvelles idées pour améliorer la résistance à la corrosion de ce type de matériau. À cet effet, Les objectifs principaux de ce travail de recherche sont : (i) comprendre la corrosion de l'acier X-70, (ii) proposer une nouvelles stratégie pour lutter contre la corrosion de l'acier X-70.

Notre travail sur la corrosion des pipelines de transport d'hydrocarbure fabriquée à partir de l'acier X-70 a été réalisé en deux phases :

1. La première phase réalisée au niveau du laboratoire métallurgique de la direction de maintenance Laghouat Sonatrach, c'est principalement une étude métallographique de l'acier X-70.
2. La deuxième phase a été réalisée au niveau du Laboratoire de Génie Electrique de Guelma (LGEG). Dans cette phase deux aspects ont été abordés (i) étude électrochimie de la corrosion de l'acier X-70 dans milieu acide, (ii) la déposition d'une couche inhibitrice à base de la molécule organique benzotriazole (HTBA), suivie par une étude électrochimie de la corrosion du composé l'acier X-70\_ HTBA dans un milieu acide.

Dans le cadre de cette étude, les résultats suivants ont été obtenus :

- a- L'étude métallographique de l'acier X-70 suivant la méthode utilisé au laboratoire industriel métallurgique de la direction de maintenance Laghouat Sonatrach.
- b- L'étude de la corrosion de l'acier X-70 en milieu acide. il a été constaté que ce matériau est vulnérable à la corrosion.
- c- La déposition d'une couche inhibitrice à base de la molécule organique benzotriazole (HTBA) pour former un composé X-70\_ HTBA. La déposition de telle couche a

permet d'améliorer nettement la résistance à la corrosion de l'acier X-70 en milieu acide.

d- La déposition d'une couche inhibitrice à base de la molécule organique benzotriazole (HTBA) a amélioré les paramètres électrochimiques de l'acier X-70 en milieu acide :

- $E_{\text{corr}}$  a passé du -490 mV/ECS au -460 mV/ECS.
- Résistance de polarisation  $R_p$  a passé du 13.35 ohm.cm<sup>2</sup> au 63.66 ohm.cm<sup>2</sup>.
- $I_{\text{corr}}$  a passé du -5 mA/cm<sup>2</sup> au -4.81 mA/cm<sup>2</sup>.
- Taux de corrosion a passé du 61.4 mg au 11 mg.
- Vitesse de corrosion  $V_{\text{corr}}$  a passé du 0.360 mg/cm<sup>2</sup>.h au 0.061 mg/cm<sup>2</sup>.h.
- $E$  pique a passé du -0.381 V/ECS au -0.211 V/ECS.

Notre recommandation pour l'entreprise SONATRACH et de procéder à la couverture de l'acier X-70 par une couche inhibitrice de la molécule benzotriazole pour améliorer la résistance à la corrosion des pipelines.

# *Références*

J .BENARD, A .MICHEL, J. PHILIBERT, J .TALBOT. Métallurgie générale. Masson, Paris, 1991.

G .ELIADES, T.ELIADES, W.BRANTLEY, D.WATTS.Dental materials in vivo. Quintessence Book, Carol Stream, 2003

B.GROSGOGEAT, J.BRUGIRARD. Les essais de corrosion des biomatériaux leurs usages, leurs limites, leurs fondements. Matériaux et Techniques.2001. 5-6: 15-27

D.LANDOLT. Traité des matériaux .12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997

B.NORMAND, N.PEBERE, C.RICHARD, M.WERY.Prévention et lutte contre la corrosion. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2004

F.TOUMELIN-CHEMLA. : Propriétés électrochimiques des alliages utilisés en Odontologie. Encyclopédie 23-0636-10 (Odontologie), 1998: 7p.

Abd el Aal, Abd El Wanees, S.Diab, Abd El Haleem, , Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in Ca(OH)<sub>2</sub> solutions under natural corrosion conditions. Corrosion Science, Ed. Elsevier, 51(8): 1611–1618. Apostolopoulos, D. 2006. Effect of

Corrosion on mass loss and high and low cycle fatigue of reinforcing steel.

Journal of Materials Engineering and Performance, ASM International, 15(6): 742-748.

Lebanese Science Journal, Vol. 14, No. 1, 2013.

F.Paradis, La pointe, V.Fellah, S., Jolin, M., Marchand, J.Avancement des travaux sur l'étude de la corrosion des armatures à l'université Laval. Canada, 2006.

P.Pedefferri, 1996. 10(5); 391-402

P.Pernice, A. Aronne,Muscetta Cathodic protection and cathodic prevention.

Construction and Building Materials, Ed. Elsevier, S. 1994.

Behaviour of stainless steel in Ca(OH)<sub>2</sub> saturated solution containing chlorides.

L.M., Benzakour, J., Berrekhis, F., Derja, A., Villemin, Thèse de Doctorat, Université Naples, Italie. Rachidi, 2010.

Étude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1 M par l'acide hexa éthylène diamine tétra méthyle phosphonique.

E.Ramoškiene, M.Gladkovas, M.Šalkauskas, Les Technologies de Laboratoire, 2002,5-20.

. Saremi, M., Mahallati , Validation of salt spray corrosion test. Accred. Qual. Assur. Practitioner's Report, Ed. Springer, E. 2002, 8: 235-241.

Study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. Cement and Concrete Research, Ed. Pergamon, 32 : 1915-1921.

