



*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'enseignement supérieur*  
*Et de la recherche scientifique*  
Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen  
Faculté de technologie  
Département de Génie mécanique



**Mémoire**  
*pour l'Obtention du Diplôme du Magister*  
**Option : Sciences des matériaux**

**Thème**

CORROSION LOCALISEE DES ACIERS API 5L – X52 DE LA LIGNE  
ASR/MP SOLLICITE EN SOL ALGERIEN

**Présenté par :**

**Amina Bendjebbour**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	Sebbane Omar	MCA , Université Tlemcen
<b>Encadreur :</b>	Benmoussat Abderrahim	MCA , Université Tlemcen
<b>Co-encadreur :</b>	Bourdim Abdelghafour	MCA , Université Tlemcen
<b>Examineurs :</b>	Benachour Mustapha	MCB , Université Tlemcen
	Benkhnafou Fethi	MCB , Université Tlemcen
<b>Invités :</b>	Belabaci Djelloul	Directeur Sonatrach Arzew
	Bennacer Djamel	Cadre NAFTAL, remchi

**Année: 2010-2011**

## **Remerciements**

Le plus grand merci revient à mon dieu qui lui seul m'a guidé dans le bon sens durant ma vie et qui m'aide à réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier vivement le docteur **BENMOUSSAT Abderrahim**, qui a accepté de diriger ce travail de recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus grande gratitude pour son soutien bienveillant et la confiance qu'il m'a manifesté dans les moments les plus difficiles. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude, de ma reconnaissance et de ma plus grande sympathie.

Je tiens à remercier, les membres de jury, **Mr Omar SEBBANE** de l'université de Tlemcen qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire. Qu'il trouve ici ma gratitude et ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

Je remercie **Mr Fethi BENKHANAFU** qui a accepté d'examiner ce mémoire. Qu'il trouve ici ma gratitude et ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

Je remercie **M<sup>F</sup> BENACHOUR MUSTAPHA**, de l'Université de Tlemcen qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive gratitude et ma sincère reconnaissance, malgré l'ensemble des réserves demandées.

Je remercie **M<sup>F</sup> BELABACI DJELLOUL**, directeur DRC-SONATRACH Bethioua -qui m'a fait le plaisir d'être membre honorable de ce mémoire.

Je remercie **M<sup>F</sup> BENACEUR Djamel**, cadre NAFTAL Remchi Tlemcen qui m'a fait le plaisir d'être membre honorable de ce mémoire.

Au cours de ce travail, il m'a été particulièrement agréable de bénéficier des échanges du soutien des membres des laboratoires de Recherche à Grenoble et entreprises industrielles, Sonatrach, SOREMEP...

Mes remerciements vont également à tous mes amis et collègues de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et le personnel du laboratoire de sciences des matériaux, et ceux de l'atelier mécanique, particulièrement Mr ACHOUI Mohamed pour son soutien.

## Sommaire

Liste des abréviations et symboles

Résumé

Abstract

الخلاصة

### **Introduction générale**

Introduction générale.....01

### **Chapitre1:**

#### **Etude bibliographique sur la corrosion des aciers C-Mn**

1.1. Introduction.....	05
1.2. Caractéristiques des aciers de pipelines.....	06
1.2.1. Composition chimique.....	06
1.2.2. Caractérisation et Propriétés .....	07
1.3. Endommagement par corrosion .....	17
1.3.1. Approche électrochimique de la corrosion.....	18
1.3.2. Corrosion localisée.....	34
1.3.3. Corrosion des aciers C – Mn par les sols .....	43
1.3.3.1. Les sols.....	44
1.3.3.1.1. Caractérisation d'un sol.....	44
1.3.3.2. Mécanismes de corrosion dans le sol.....	48
1.3.3.3. Corrosion des aciers de gazoducs et oléoduc en sol.....	62
1.4. Conclusion.....	68

## **Chapitre 2: Contexte industriel**

2.1 Introduction.....	70
2.2 Présentation du site.....	71
2.3. Expertise de la ligne ASR .....	74
2.3.1. Matériaux de la ligne.....	75
2.3.1.2. Système de protection anticorrosion de la ligne ASR.....	76
2.3.1.3. Défaillances sur la ligne.....	89
2.3.1.3.1. Détection des fuites.....	98
2.3.1.3.2. Analyse de la répartition des piqûres de corrosion.....	91
2.4. Analyse du sol sue le tracé de ligne ASR .....	94
2.5. Causes des incidents dans les canalisations d'hydrocarbure.....	95
2.6. Conclusion.....	96

## **Chapitre 3: Matériel et méthodes**

3.1. Introduction.....	97
3.2. Caractérisation du matériau d'étude.....	97
3.2.1. Matériau d'étude.....	97
3.2.1.1. Composition chimique.....	97
3.2.2. Etude métallographique.....	98
3.3. Caractéristiques mécaniques.....	101
3.4. Essais de corrosion.....	108
3.4.3. Inhibiteur de corrosion.....	110
3.4.1. Méthodes d'étude de la corrosion.....	114
3.4.2. Expérimentation électrochimique.....	115
3.6. Conclusion.....	117

## **Chapitre 4 :**

### **Simulation numérique sur l'endommagement par piqûration**

4.1. Introduction.....	118
4.2. Description du milieu confinée d'une piqûre de corrosion dans le cas des aciers C-Mn.....	119
4.3. Système d'équations différentielles représentant le milieu de la piqûre.....	120
4.4. L'implémentation du système différentiel dans l'environnement COMSOL.....	121
4.4.1. Cas de la géométrie de la piqûre de forme cylindrique.....	121
4.4.1.1. Calcul des constantes cinétiques des réactions chimiques.....	122
4.4.1.2. Conditions aux limites.....	123
4.4.2. Cas de la géométrie de la piqûre de forme hémisphérique.....	126
4.5. Conclusion.....	127

## **Chapitre 5 :**

### **Résultats et discussions**

5.1. Introduction.....	128
5.2. Caractéristiques des matériaux d'étude.....	130
5.2.1. Composition chimique.....	130
5.2.2. Caractéristiques mécaniques.....	131
5.2.3. Microstructure.....	131
5.3. Résultats et interprétation des essais de corrosion.....	132
5.3.1. Essais électrochimiques sans inhibition.....	134
5.3.1.1. Le potentiel à l'abandon.....	134
5.3.1.2. Technique de Résistance de polarisation.....	135
5.3.1.3. Vitesse de corrosion.....	136
5.3.2. Résultats d'étude en présence d'inhibiteur.....	151
5.4. Étude paramétrique.....	161
5.5. Simulation numérique sur l'endommagement par piqûration.....	162

## **Conclusion générale et perspectives**

Conclusion générale.....	172
--------------------------	-----

## **Références bibliographique**

Références bibliographique .....	175
----------------------------------	-----

## **Annexes**

Annexes.....	180
--------------	-----

## Liste des abréviations

- ALFON** : Algérienne des fonderies.
- API** : American Petroleum institut.
- AR** : Port pétrolier et zone industriel d'Arzew.
- DRC** : Direction de réparation des canalisations.
- ECS** : L'électrode au calomel saturé.
- EHN** : Electrode à hydrogène normale.
- EHS** : Electrode à hydrogène standard.
- EIS** : Spectroscopie d'impédance électrochimique.
- GZ1** : Gazoduc reliant Hassi R'mel à Arzew.
- Hic** : Résistance à la fissuration par hydrogène.
- HLE**: High steel low allows.
- HM** : Hassi Massaoud.
- HR** : Hassi R'mel.
- HSLA**: High steel low allows.
- MIC**: Microbiologically influenced corrosion.
- NS**: Natural soil.
- PC** : Protection cathodique.
- PE** : Polyéthylènes.
- PII** : Pipeline integrity international
- PK** : Point kilométrique.
- PMS** : Pression maximale de service.
- POMA** : Pression opérationnelle maximale autorisée.
- PU** : Polyuréthanes.
- RLT** : Résistance limite à la traction.
- RMSA** : Résistance minimale spécifiée à l'allongement.
- SC** : Station de compression.
- SH** : SONATRACH.
- SI** : Différents sites.
- SK** : Port pétrolier et zone industriel de Skikda.
- SSCC**: Sulfide stress corrosion cracking.

**STT** : Station de traitement des tubes.

**TDR**: Times domain reflectometry.

**TMCP**: Thermo mechanical controlled process.

**TRC** : Activité transport par canalisation

**TS** : Terminaux sud.

**ASR** : La ligne Arzew, Sidi belabbass, Remechi

### Liste des Symboles

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité (Système International)</i>
A	Absorbance	-
C	Concentration	mol/m <sup>3</sup>
C <sub>dc</sub>	Capacité de double couche	C.m <sup>-2</sup>
E	Potentiel	V
E <sub>corr</sub>	Potentiel de corrosion	V
E°	Potentiel Standard d'électrode	V
i	Densité de courant	A.m <sup>-2</sup>
i <sub>corr</sub>	Densité de courant de corrosion	A.m <sup>-2</sup>
I	Intensité	A
M <sup>o</sup>	Métal	-
n	Nombre d'électrons	-
n <sup>o</sup>	Nombre d'électrons échangés dans une réaction élémentaire	-
R	Résistance	Ω
r	Vitesse de balayage	V.s <sup>-1</sup>
R <sub>p</sub>	Résistance de polarisation	Ω.cm <sup>2</sup>
S	Surface	m <sup>2</sup>
t	Temps	s
T	Température	K
U	Différence de potentiel	V
V <sub>corr</sub>	Vitesse de corrosion	mm/an
η	Surtension	V
θ	Taux de recouvrement	-
ρ	Masse volumique	Kg.m <sup>-3</sup>
φ	Déphasage	Rd
φ	Diamètre	m



symbole	signification	Unité (Système International)
<b>Re</b>	<b>Contrainte de limite élastique</b>	<b>N/mm<sup>2</sup></b>
<b>Fe</b>	<b>charge de limite élastique</b>	<b>N</b>
<b>S<sub>0</sub></b>	<b>section initiale de l'éprouvette</b>	<b>mm<sup>2</sup></b>
<b>Rm</b>	<b>Résistance à la rupture à l'extension</b>	<b>N/mm<sup>2</sup></b>
<b>Fr</b>	<b>Allongement total de rupture</b>	<b>N</b>
<b>a<sub>r</sub></b>	<b>longueur ultime entre repère avant</b>	<b>mm</b>
<b>L<sub>u</sub></b>	<b>rupture de l'éprouvette</b>	<b>mm</b>
<b>L<sub>0</sub></b>	<b>longueur initiale de l'éprouvette</b>	<b>mm</b>

## الخلاصة:

الدراسة تركز على التآكل الموضعي في الصلب API 52X خط أنابيب MP /ASR تحمل منتجات بترولية المحملة في التربة للتآكل بعد فشل أنظمة الحماية من التآكل التي تستند الي الاضبارات الهيدروكربونية أو على أساس نظام متعدد الطبقات تستكمل بالحماية الكاثودية . هذا الخط كان موضوعا لدراسات عدة من الخبرة الذين أبدوا مظهر ظواهر التحلل بواسطة التآكل على السطوح الخارجية وحدثت في المناطق حيث التربة لها طبيعة التآكل مما يؤدي إلى التفاعلات التي تؤدي إلى تشكيل حفر التآكل. التفاعلات في بنية يحتمل أن تكون قابلة للتآكل تعتمد على مادة مناسبة مختارة وطرق العلاج ضد التآكل من شأنها أن تعزل المواد من البيئة المحيطة من التربة ومنع أي شكل من أشكال الضرر التي التآكل. سنقدم في البداية دراسة للتآكل في المختبر من خلال محاكاة الظروف الميدانية بصياغة حل محاكاة تآكل التربة والذي هو موضوع الخبرة للخط وإنشاء منحنيات الشدة- محتمل مع وبدون المانع الذي يستند على بورات الصوديوم وLupasol بعد تحديد خصائص المواد الدراسية (التركيب الكيميائي والخواص الميكانيكية والمجهرية). وضع معايير اختيار المواقع والتمهيد لحفر التآكل مزيج من البيئة الإجهاد الميكانيكي و علم المعادن الفولاذ وسيتم فحصها في دراسة بارامترية وتطوير نموذج عددي انتشار حفر التآكل وسوف يكون الجزء الثاني من هذا المشروع. وقد أظهرت النتائج حساسية الفولاذ منخفض الكربون لطبيعة التآكل والصدأ ودرس طبيعة التآكل. وقد أظهرت دراسة مثبطات التآكل فعاليتها في تحديد المانع للتآكل دون تأثير سلبي على البيئة. الكلمات الرئيسية : التآكل الموضعي -- الصلب -- API الحماية -- مثبطات -- تحريض--

Résumé : L'étude porte sur les défaillances par corrosion localisée dans les aciers API de grade X52 de la ligne de pipelines ASR/MP acheminant les produits pétroliers sollicités en sol corrosif après échec des systèmes de protection anticorrosion (AC) à base de liants hydrocarbonés ou encore à base d'un système en multicouche complétée par une protection cathodique. Cette ligne a fait l'objet de plusieurs travaux d'expertise qui ont montrés l'apparition des phénomènes de dégradation par corrosion sur les surfaces extérieures et se sont produit dans les zones où les sols présentent un caractère corrosif aboutissant à des interactions et la formation des piqûres de corrosion. Les interactions de la structure potentiellement corrosive dépendront du matériau adéquat choisi et des méthodes de traitement anticorrosion (AC) qui isolerait le matériau du milieu environnant de sol et empêcheraient toute forme d'endommagement par corrosion.

Nous présenterons dans un premier temps une étude de la corrosion en laboratoire en simulant les conditions de terrain par la formulation d'une solution simulée de sol corrosif qui a fait l'objet d'expertise de la ligne et l'établissement des courbes intensité - potentiel sans et avec inhibiteur à base de borate de sodium et de lupasol après avoir déterminé les caractéristiques du matériau d'étude (composition chimique, microstructure et caractéristiques mécaniques).

Le développement des critères de localisation et d'amorçage des piqûres de corrosion, la combinaison entre l'environnement, la contrainte mécanique et la métallurgie des aciers seront examinée par une étude paramétrique et le développement d'un modèle numérique pour la propagation d'une piqûre de corrosion et feront l'objet de la deuxième partie de ce projet.

Les résultats ont montrés la sensibilité des aciers à bas carbone à la corrosion et le caractère corrosif de la solution étudiée. Les inhibiteurs de corrosion étudiés ont montrés leur efficacité inhibitrice à neutraliser la corrosion sans effet néfaste sur l'environnement.

Mots clés : corrosion localisée – aciers API – protection – inhibiteurs – piqûres de corrosion -

Abstract:

The study examines the failure by localized corrosion in steel grade API X52 line pipelines ASR / MP carrying petroleum products loaded in corrosive soil after failure of corrosion protection systems (AC)-based hydrocarbon binders or based on a multilayer system supplemented with cathodic protection. This line has been the subject of several studies that have shown expertise in the development of the phenomena of degradation by corrosion on the outer surfaces and are produced in areas where soils are corrosive in nature and interactions leading to the formation corrosion pits. The interactions of the structure will depend on the potentially corrosive suitable material chosen and the methods of anticorrosion treatment (AC) which isolate the material from the surrounding environment of soil and prevent any form of damage by corrosion.

We will present initially a study of the corrosion laboratory, simulating field conditions with the formulation of a simulated solution of corrosive soil that has been online and expertise in setting intensity curves - potential with and without inhibitor based on sodium borate and Lupasol after determining the characteristics of the study material (chemical composition, microstructure and mechanical properties).

The development of siting criteria and priming of the pits, the combination of environmental, mechanical stress and metallurgy of steels will be examined by a parametric study and development of a numerical model for the spread of pitting and will be the second part of this project.

The results have shown the sensitivity of low carbon steels to corrosion and corrosive nature of the solution studied. Corrosion inhibitors studied have shown their effectiveness in neutralizing corrosion inhibitor without adverse effect on the environment.

Keywords: localized corrosion - steel API - protection - inhibitors - pitting -

## Introduction générale

L'acheminement des hydrocarbures : produits pétroliers et gaz naturel s'effectue par canalisation en acier depuis leurs gisements vers les zones de raffinage et les centres de distribution et de consommation. On estime qu'en Algérie le réseau de pipelines est estimé à plus de 16000 Kms tout diamètre confondu.

La ligne ASR/MP de ce réseau relie le centre de raffinage a Arzew au centre de stockage des carburants a Remchi (Tlemcen) en passant par Sidi bel Abbas sur une distance de 168Km. Les canalisations en acier de grade API sont des structures enterrées dont la profondeur varie de 1 a 1.5 m et sont protégées contre la corrosion par un revêtement externe et interne aussi étanche que possible à base de liants hydrocarbonés (brai de houille ou de bitume de pétrole) et par un revêtement passif en système multicouche, associant un primaire époxy pour l'adhérence à l'acier, un adhésif intermédiaire et une couche de plusieurs millimètres de polyéthylène, ou polypropylène. Cette protection est complétée par une protection cathodique dont le potentiel est maintenu à  $- 850$  mV par courant imposé et par anode sacrificielle [1].

Nous sommes intéressés dans ce travail à la forme d'endommagement par corrosion localisée de la ligne ASR qui s'est produit sur les surfaces extérieures des tubes par suite des interactions du matériau et de l'environnement corrosif du sol.

La corrosion est un phénomène de dégradation naturel des matériaux métalliques qui sous l'effet de l'environnement et de réactions chimiques ou électrochimiques retournent à l'état d'oxyde thermodynamiquement plus stable. La corrosion est un fléau technologique dont les ravages ont été particulièrement importants depuis l'utilisation massive des alliages de fer : on a estimé à 15 % de la production annuelle d'acier la perte subie chaque année. On estime que le quart de la production annuelle mondiale d'aciers est détruite par la corrosion, soit environ 5 tonnes d'acier détruites par seconde [2].

Les canalisations, dont le matériau constitutif le plus répandu est l'acier non allié, sont particulièrement exposées à la corrosion, soit de leur environnement (comme pour les tubes enterrées), soit de leur fonction (transport de fluides corrosifs). Parmi les conséquences: la rupture sous pression; la fuite de liquides corrosifs, dangereux ou polluants

et l'arrêt prolongé d'unités importantes de production (énergie, pétrochimie, etc.).

Les causes de la corrosion externe, soit 84% sont d'origine technologiques et peuvent se développer sur l'acier sous certaines conditions telles que le détachement des revêtements; insuffisance et/ou inexistence de la protection cathodique et l'agressivité du sol [3].

Notre étude portera sur la corrosion en laboratoire, comportement électrochimique des aciers API 5L X-42 et X-52 sur des échantillons prélevés de la ligne ASR/MP avec et sans inhibiteurs de corrosion à base de borate de lupasol et de diethelphosphate de sodium à des concentrations variables. Le milieu corrosif a été choisi comme une solution simulée du sol prélevé de la ligne ASR et qui a fait l'objet d'expertise de corrosion et une solution simulée synthétiques préparées au laboratoire et reflétant les mêmes conditions du milieu réel d'exploitation des pipelines. Des tests potentiodynamiques ont été effectués sur les échantillons d'acier dans des solutions synthétiques et ont permis de déterminer les paramètres de corrosion : la résistivité de sol ( $r$ ), la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ), la vitesse de corrosion...

Les résultats obtenus dans cette étude expérimentale ont fait l'objet d'une étude numérique par simulation de la propagation d'une piqure de corrosion dans l'environnement COMSOL.

Nous présenterons dans le premier chapitre le matériau d'étude en déterminant sa composition chimique, les microstructures et les propriétés mécaniques en effectuant les essais sur les coupons coupés. Et nous terminerons ce chapitre par une synthèse bibliographique sur les aciers API et leur comportement en corrosion.

Le deuxième chapitre porte sur le contexte industriel et la présentation de la ligne ASR et nous mettrons en évidence les résultats d'expertise.

Nous présenterons dans le chapitre 3 les méthodes d'étude de la corrosion en laboratoire en simulant le phénomène de corrosion et en présentant le matériel adéquat, bien que les conditions de terrain ne puissent pas être reproduites intégralement. Cette étude sera complétée par l'exposition de l'acier dans des milieux corrosifs en présence et sans les inhibiteurs de corrosion.

Le chapitre 4 est une présentation de l'étude numérique permettant de simuler la propagation d'une piqure de corrosion selon les conditions expérimentales établies précédemment.

Dans le chapitre 5, nous présenterons les résultats obtenus et les discussions sur les caractéristiques des aciers étudiés et leur comportement dans divers milieux corrosifs et en présence des inhibiteurs de corrosion. Nous terminerons ce chapitre par la simulation de la pique de corrosion dans l'environnement COMSOL.

Le mémoire sera terminé par une conclusion et les perspectives d'étude.

# CHAPITRE I

## Etude bibliographique



## 1.1.Introduction

L'acier de part ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques occupe une place importante dans l'industrie des métaux ferreux, d'où son utilisation dans divers domaines comme dans le transport par canalisation des hydrocarbures (pétrole et gaz naturel). Il est utilisé pour la fabrication des pipelines (gazoducs et oléoducs) pour acheminer des quantités importantes d'hydrocarbures sur de grandes distances depuis leurs gisements vers les zones de consommation et de transformation. A nos jours il existe plus d'un million de Km de réseau de pipelines en exploitation dans le monde. Le réseau en Algérie est évalué à plus de 16.000 Km pour des diamètres allant de 8 à 48 pouces. Pour leur efficacité ces canalisations doivent répondre à des impératifs de rentabilité et de sécurité. Plus de 95% des aciers utilisés pour les gazoducs sont des aciers micro alliés à haute résistance. Ils sont obtenus par des schémas métallurgiques de plus en plus performants en augmentant la vitesse de refroidissement après laminage contrôlé, comme les tôles TMCP (thermo mechanical controlled process) obtenues par laminage à température contrôlée suivi d'un refroidissement accéléré

Les canalisations enterrées dans le sol sont soumises à des contraintes importantes et un environnement corrosif. Pour cela le développement de nouveaux aciers HSLA a été orienté vers une modification des propriétés mécaniques afin d'éviter une augmentation trop importante de l'épaisseur des tubes. On est arrivé à obtenir un compromis entre une haute limite d'élasticité pour supporter les grandes pressions et une bonne ténacité afin de résister à la propagation de fissures grâce au développement des tôles TMCP. Les aciers sont passés du grade X52 au grade X70 employés de nos jours avec des microstructures *ferrito perlitique*. Le passage à des grades supérieurs X80, X100 passe par le développement d'aciers de structures *ferrito bainitiques*.

Nous présenterons dans ce premier chapitre le matériau d'étude, les compositions, les structures et les propriétés, enfin nous terminerons ce chapitre par une synthèse bibliographique sur les aciers API et leur comportement en endommagement par corrosion.

### **1.3. Caractéristiques des aciers de pipelines**

#### **1.3.1. 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 gamma gènes (Mn, Ni, Cu) abaissent la température de transition  $\gamma \rightarrow \alpha$  de l'acier, favorisant ainsi la germinative des grains fins de ferrite. Ces éléments ont également un effet de durcissant par solution solide. La Figure 1.13 montre l'influence éléments d'addition sur la résistance du matériau.
- 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 alphas, mais ils sont présents de faibles teneurs.
- La très faible teneur en impuretés (S et P) est caractéristique d'une faible teneur inclusionnaire et d'une bonne résistance à la corrosion.
- L'addition de calcium est effectuée lors du traitement de l'acier liquide en poche pour contrôler la morphologie des inclusions.
- Le vanadium et le titane précipitent à plus basse température, participent au durcissement final de la ferrite.

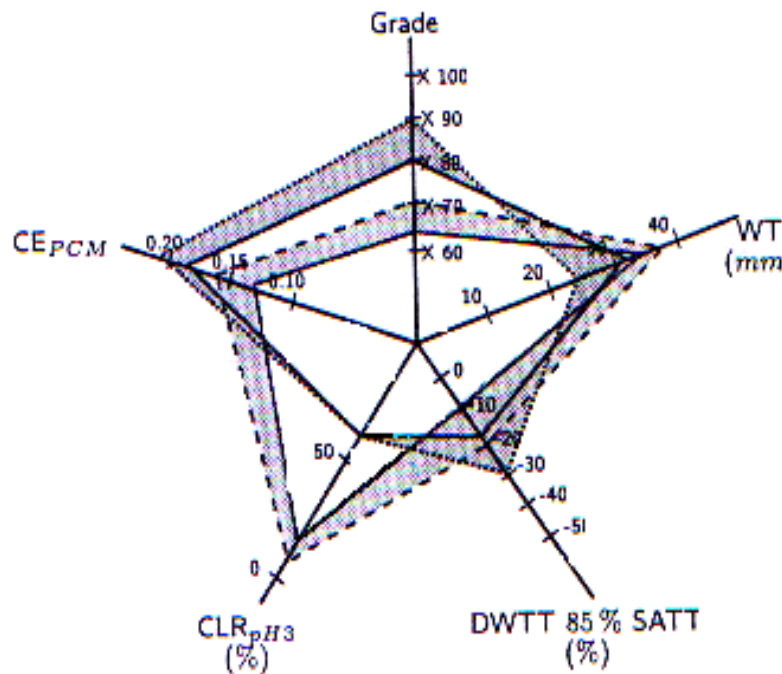
Chacun de ces éléments a un rôle vis-à-vis du durcissement par solution solide ou par précipitation.

#### **1.3.2. Caractérisation et Propriétés**

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.

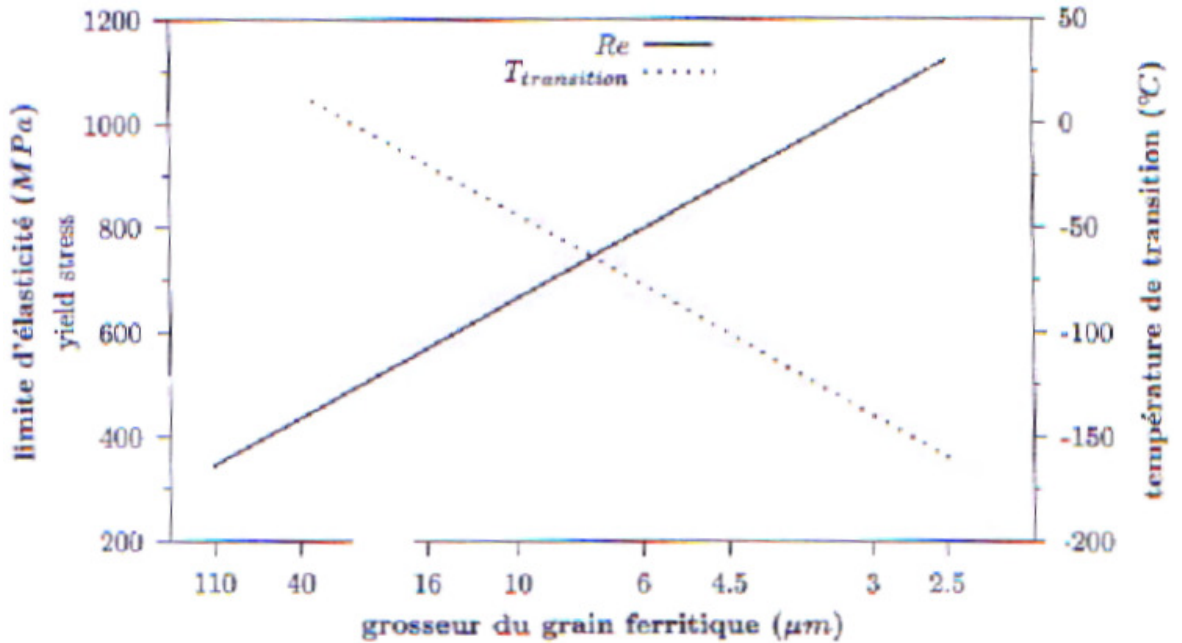
Pour répondre à ces exigences la classe des aciers dits (HSLA) (High Strength low Alloy Steels) a été développée au fil des quarante dernières années. Ces aciers à bas teneur en carbone et micro - alliés dont la microstructure ferrito-perlitiques ou

ferrito-bainitiques (figure 1.14) ont connus des progrès considérables liés au développement des schémas de traitements thermo – mécaniques de laminages à température contrôlée. 95% des aciers utilisés pour les gazoducs sont des aciers micro- alliés à haute résistance (HSLA). (La figure 1.15) illustre les différentes propriétés d’emploi à concilier pour les aciers HSLA pour gazoducs. (La figure 1.16) montre l’effet de la taille du grain ferritique sur la limite d’élasticité et la température de transition. Pendant que la limite d’élasticité augmente avec la diminution de la taille du grain, la température de transition prend le sens inverse pour augmenter.



**Figure 1.15 :** Exemple de propriétés à concilier dans un acier HSLA. [2]

Grade : limite d’élasticité ; WT : wall thickness ; épaisseur ; DWTT : 85% température de transition à 85 % de rupture ductile (c°) ; CLR : indice de résistance au test



**Figure 1.16 :** Effet de la taille du grain ferritique sur la limite d'élasticité et la température de transition (acier à 0.1 %C, 0.5 % Mn, 0.2 % Si, 0.006%N, d'après IRVINE [3])

Cependant, pour arriver aux propriétés requises par les gazoducs, différents mécanismes peuvent être employés pour parvenir à satisfaire les exigences d'un gazoduc, et encore l'impact sur la ténacité et les autres propriétés. Dans ce qui suit, nous développons quelques principaux mécanismes d'amélioration des propriétés du matériau.

### 1.3.3. Caractéristiques des aciers API :

Ces aciers sont produits dans le plus grand respect des normes de qualité afin de satisfaire aux cahiers des charges les plus sévères. La norme de référence est le standard API 5L (American Petroleum Institute).

Ils permettent de satisfaire à des exigences particulières, comme la résistance à la fissuration par l'hydrogène (HIC) ou une haute ductilité à basse température.

Les principales caractéristiques des aciers pour tubes d'Arcelor Mittal sont leur très haute résistance 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). La régularité des caractéristiques mécaniques des

aciers d'Arcelor Mittal destinés à la fabrication de gros tubes soudés facilite les opérations de formage et de soudage.

Le tableau 1.2 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 1-1 : Caractéristiques mécaniques requises des pipelines en acier de grade API [1]**

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

### 1.3.4. Ténacité

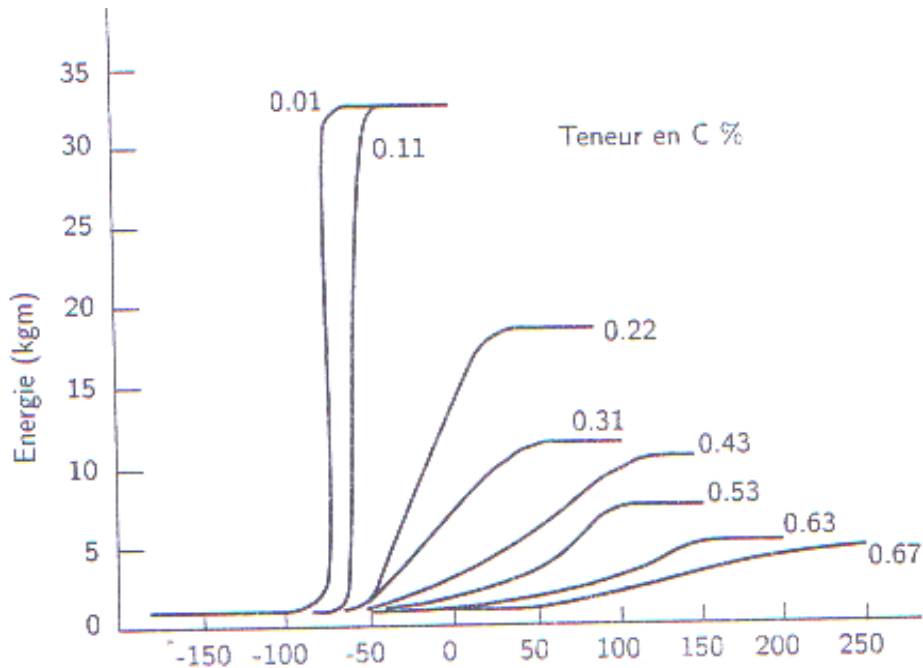
#### 1.3.4.1. Température de transition

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

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

$$T(C^0) = T_0 - 11,5.d^{-\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

La figure 1.17 exprime tout le gain obtenu par affinement de la taille de grain sur la limite d'élasticité et la température de transition. Le taux de perlite a pour sa part un effet néfaste sur la température de transition car les nodules de cémentite constituent des amorces possibles de rupture fragile. La morphologie de la perlite (taille des ilots et espacement inter-lamellaires) a également une influence notable sur les propriétés de traction au niveau ductile.



**Figure 1.17** effet du taux de carbone sur la courbe de transition Charpy des aciers ferrito – perlitiques [4].

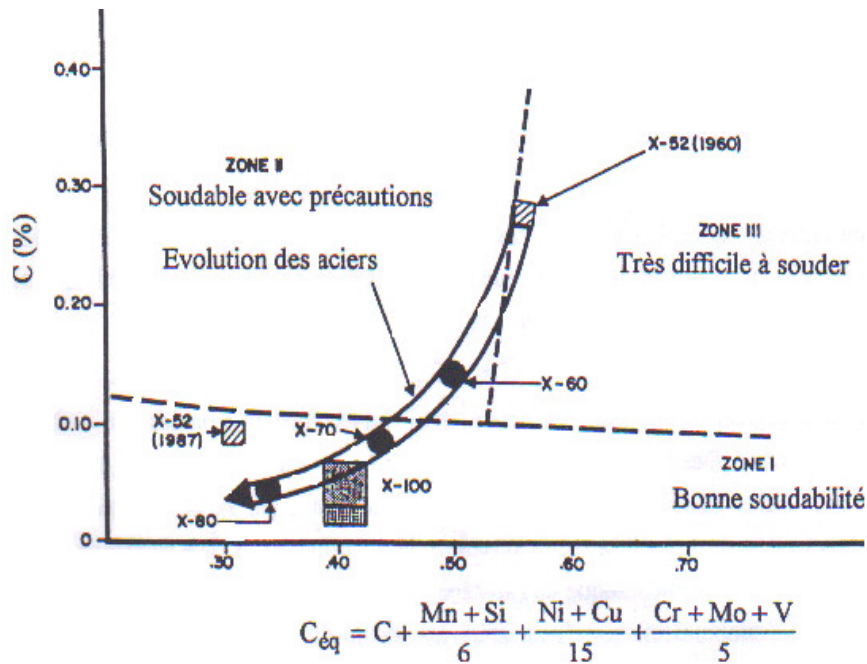
Tous les autres procédés de durcissement – précipitation et solution solide, ont pour effet d'augmenter la température de transition; seuls le manganèse, le nickel et l'aluminium peuvent dans une certaine mesure diminuer la température de transition par des effets secondaires. Le manganèse affecte la taille des carbures présents aux joints de grain, sites d'amorçage du clivage. L'effet bénéfique de l'aluminium intervient à de très faibles quantités par le piégeage de l'azote libre en solution solide; à des teneurs plus élevées, il augmente la température de transition comme tous les autres élément contribuant au durcissement par solution solide (Si,Cu, Mo ...).

### 1.3.5. Soudabilité

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

$$C_{\text{éq}} = C + \frac{Mn + Si}{6} + \frac{Ni + Cu}{15} + \frac{Cr + Mo + V}{5} \quad (1.7) [10]$$

Les propriétés de soudabilité sont meilleures si ce paramètre  $C_{\text{éq}}$  est plus faible. Ceci explique l'évolution des aciers pour tubes, constatée au cours des 40 dernières années et présentée dans un diagramme (C,  $C_{\text{éq}}$ ), figure 1.19. Aujourd'hui, la plupart des aciers utilisés pour fabriquer des tubes ont une teneur en carbone de l'ordre de 0.05 %.



**Figure 1.19 :** Evolution des compositions des aciers pour tubes en fonction de la

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.

Ceci suppose, non seulement, un carbone équivalent bas, mais également une grande régularité au point de vue des analyses chimiques visées, dans la fourchette fixée. Nous donnons en rappel la formule du  $C_{\text{éq}}$  la plus utilisée : formule de IIS

(l'Institut International de la Soudure)

Une autre formule d'essence japonaise s'appliquerait à un large éventail de nuance d'acier à haute limite d'élasticité à plus bas carbone (cas des aciers pour tubes) [17]

$$P_{cm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn + Cu + Cr}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad (1.8) [17]$$

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 (5 L, 1104) [13]. Le coût et la durée de l'opération doivent être vus sous l'angle de la vitesse de pose. 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).

#### **1.4. Endommagement par corrosion**

La corrosion est définie comme la destruction chimique, électrochimique, microbiologique et mécanique des matériaux par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. La corrosion, du latin « corrodere » qui signifie « ronger », traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. Elle est définie également comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou



du système technique constitué par les deux facteurs. [55] Cette interaction est souvent de nature électrochimique.

La corrosion est considérée comme un phénomène qui se manifeste suivant le type de milieux environnants, la corrosion est dite aqueuse, corrosion par les sols ... La norme ISO 8044 regroupe l'ensemble des définitions concernant les mécanismes de corrosion, notamment en fonction des milieux considérés : corrosion gazeuse, corrosion atmosphérique ... Le tableau 1.2 regroupe ces différents types de milieux.

La corrosion étant la manifestation de l'affinité chimique des métaux pour certains éléments constitue une branche de la chimie. Malheureusement ce concept purement chimique ne permet pas d'interpréter bien des phénomènes de corrosion qui font intervenir un certain nombre de facteurs présentant un autre caractère métallurgique, mécanique ou microbiologique et agissant souvent simultanément.

#### **1.4.1. Approche électrochimique de la corrosion**

La corrosion électrochimique ou corrosion humide représente la grande majorité des problèmes de corrosion rencontrés et se manifeste par le contact des métaux en présence de l'eau contenue dans des environnements naturels : les sols, les eaux salées des mers et des océans ou les vapeurs d'eau contenues dans l'air atmosphérique. C'est aussi le cas de la plupart des milieux liquides de l'industrie, ainsi que des gaz conduisant à des condensations liquides contenant de l'eau, des vapeurs acides ou de l'oxygène dissous.

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi (Figure 1.23) :

- Des ions métalliques  $Mn^+$  disposés suivant un empilement compact rigide : c'est le réseau cristallin ;
- Des électrons de conduction  $e^-$ , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal. Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin.

Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique.

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend :

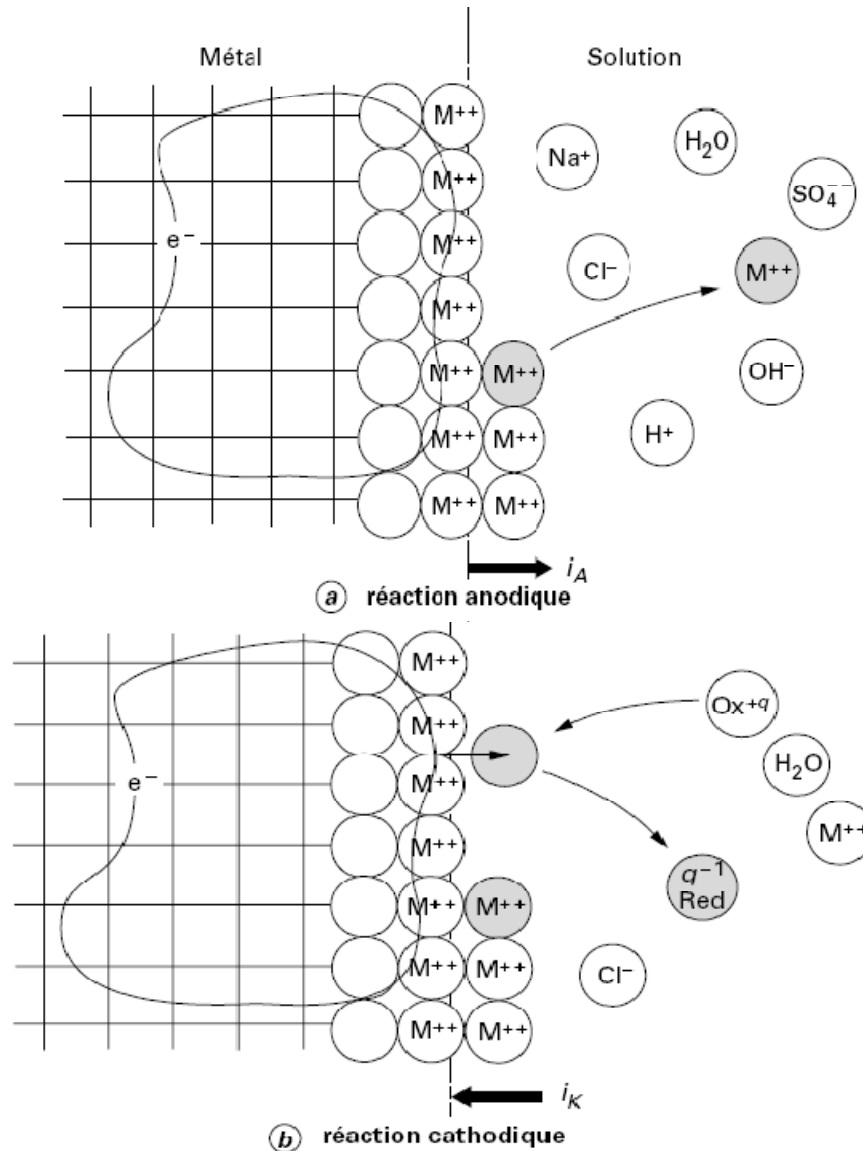
Des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ;

Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique.

Les ions métalliques  $Mn^+$  sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. À l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre (Figure 1.23a).

Les électrons libres ne sont pas par contre des constituants de la phase aqueuse. Un électron libre ne peut donc pas passer directement dans cette phase. Il ne peut le faire que s'il est fixé sur une des particules élémentaires de la phase aqueuse. Cette particule verra alors sa charge électrique diminuée d'une charge élémentaire.

En termes de chimie, cette opération correspond à une réduction de l'espèce chimique correspondante. Là encore, ce transfert de charges électriques correspond à un courant électrique circulant d'une phase à l'autre (Figure 1.23b).



**Figure 1.23 :** Structure à l'interface métal-solution.

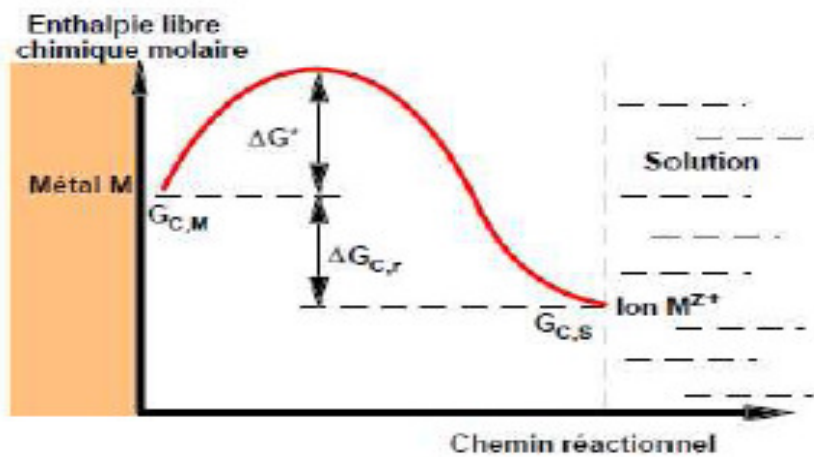
La corrosion d'une phase métallique nécessite quant à elle le passage en solution de tous les constituants du métal, les ions et les électrons. Elle fait intervenir au minimum deux réactions distinctes et indépendantes, une réaction anodique, l'oxydation du métal, et une réaction cathodique, le transfert d'électrons avec réduction simultanée d'un constituant de la solution.

Au passage, on notera que tout ce qui vient d'être dit s'applique également à tout électrolyte autre que l'eau. Inversement, l'absence d'électrons libres dans la phase liquide s'applique aussi à tout liquide autre qu'un métal fondu.

### 1.4.1.1. Thermodynamique électrochimique :

#### 1.4.1.1.1. Équation de Nernst d'une réaction d'électrode :

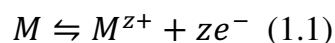
Soit M un métal en contact avec un solvant polaire tel que l'eau. Chaque atome métallique peut être considéré comme un ion occupant un certain niveau d'énergie stabilisé par son environnement électronique et que l'on peut représenter par son enthalpie libre chimique molaire  $G_{C,M}$ . Il peut exister pour ces ions un niveau d'énergie différent dans le solvant polaire, stabilisé par l'environnement des molécules d'eau et que l'on peut représenter par son enthalpie libre chimique molaire  $G_{C,S}$  (Figure 1.24).



**Figure 1.24:** Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution.

Grâce à l'agitation thermique, des ions métalliques auront tendance à passer spontanément en solution s'ils peuvent franchir la barrière d'énergie que constitue la rupture de leurs liaisons électroniques. La différence entre le sommet de cette barrière d'énergie et  $G_{C,M}$  représente l'énergie d'activation  $\Delta G^*$  nécessaire au passage en solution du métal.

Toutefois, la présence d'ions positifs au voisinage de l'interface métal-eau ainsi que l'excès d'électrons correspondant à la surface du métal créent très rapidement une barrière de potentiel qui a tendance à inverser le phénomène de passage en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique que l'on peut schématiser par la réaction :



Cet équilibre correspond à un potentiel  $E$  représentant la différence de potentiel entre le métal  $M$  et la solution contenant les ions  $M^{z+}$ .  $E$  est le potentiel réversible de la réaction d'électrode.

Lorsque cet équilibre est atteint, il y a égalité en valeur absolue entre la variation d'enthalpie libre chimique  $\Delta G_{C,r}$  de la réaction de dissolution (énergie produite par la réaction) et l'énergie électrique  $W_E$  nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel  $E$ .

De même que pour une réaction chimique, l'enthalpie libre de réaction électrochimique (enthalpie libre de réaction chimique + énergie électrique) est alors nulle. Pour la réaction (1) considérée, l'énergie électrique s'écrit en valeur absolue :

$$W_E = zFE \quad (1.9)$$

Où  $F$  est le nombre de Faraday (charge d'une mole d'électrons soit 96500 Coulomb).

D'autre part :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K \quad (1.10)$$

Exprimant la variation d'enthalpie libre chimique à la réaction (1) et en considérant, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient :  $G_{S,C} - G_{M,C} =$

$$\Delta G_{r,C} = \Delta G_{r,C}^0 + RT \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad (1.11)$$

Où  $\Delta G_{r,C}^0$  est l'enthalpie libre chimique standard de réaction ( $[M^{z+}] = 1$ ) à la température considérée,  $[M]$  l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) et  $[M^{z+}]$  la concentration en ions métalliques dans la solution.

L'égalité des relations (2) et (4) donne avec  $[M] = 1$  :

$$zFE = \Delta G_{r,C}^0 + RT \ln [M^{z+}] \quad (1.12)$$

Soit :

$$E = \frac{\Delta G_{r,C}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (1.13)$$

et en posant

$$E_0 = \frac{\Delta G_{r,C}^0}{zF} :$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] \quad (1.14)$$

La relation (1.14) est appelée Équation de Nernst d'une réaction d'électrode.  $E_0$  est le potentiel standard de l'électrode de métal M (potentiel du métal en équilibre avec une solution de ses ions de concentration égale à 1).

Comme  $\ln(0) = -\infty$ , La relation de Nernst permet de voir immédiatement que, aussi élevé que puisse être le potentiel standard de l'électrode de métal M, sa mise en contact avec une solution ne contenant aucun ion  $M^{z+}$  s'accompagnera toujours du passage en solution d'une certaine quantité de métal afin que l'équilibre corresponde à une valeur finie du potentiel E.

Pour certains métaux dits "nobles", l'équilibre en présence d'eau s'établit toutefois pour des valeurs de concentration en ions  $M^{z+}$  négligeables au point que, comme nous le verrons par la suite, ces métaux sont considérés comme inattaquables par l'eau.

Tableau Echelle des potentiels standards

Équilibres	$E_0$ à 25° C (Volts)
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e^-$	+ 1,5
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^-$	+ 1,188
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+ 0,799
$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^-$	+ 0,796
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$	+ 0,337
$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$	0
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$	- 0,126
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e^-$	- 0,136
$Mo \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3e^-$	- 0,20
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$	- 0,257
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	- 0,440
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e^-$	- 0,74
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	- 0,763
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$	- 1,56

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standards positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles". Une autre application pratique de ce tableau est la protection d'un métal par un autre, par exemple celle du fer par le zinc qui s'effectue industriellement soit par le procédé dit de "galvanisation", soit au moyen d'anodes sacrificielles pour les très grandes surfaces (coques de navires). Dans certains cas de corrosion le métal n'est pas en équilibre avec ses seuls ions, ce qui a pour effet de modifier son potentiel, ou encore l'établissement d'un film passif à sa surface, ce qui a également pour effet de modifier son potentiel en le rendant plus noble.

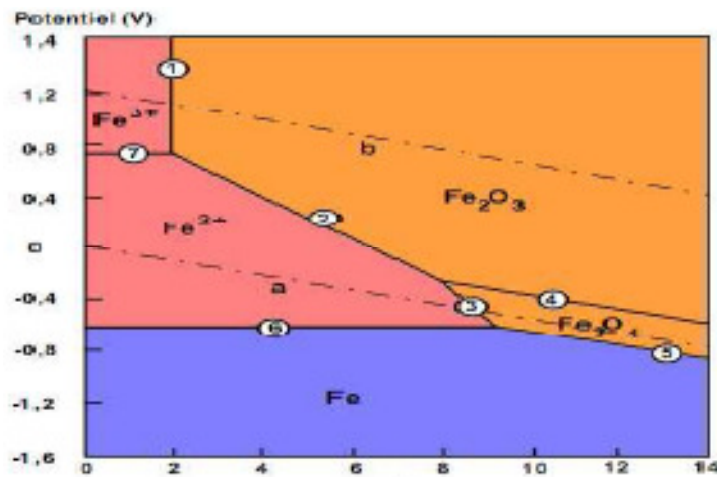


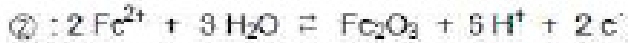
Figure 1.26. Diagramme Potentiel - pH simplifié du fer.

Deux oxydes solides ont été pris en compte pour la construction de ce diagramme très simplifié, l'hématite  $Fe_2O_3$  et la magnétite  $Fe_3O_4$ . Les différentes frontières

représentées correspondent respectivement aux équilibres suivants :



$$\log [\text{Fe}^{3+}] = -0,72 - 3 \text{pH} \text{ soit, avec } [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} : \quad \text{pH} = 1,76$$



$$E \text{ (V)} = 0,728 - 0,1773 \text{ pH} - 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}], \text{ soit :} \quad E \text{ (V)} = 1,082 - 0,1773 \text{ pH}$$



$$E \text{ (V)} = 0,980 - 0,2364 \text{ pH} - 0,0886 \log [\text{Fe}^{2+}], \text{ soit :} \quad E \text{ (V)} = 1,512 - 0,2364 \text{ pH}$$



$$E \text{ (V)} = 0,221 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E \text{ (V)} = 0,085 - 0,059 \text{ pH}$$

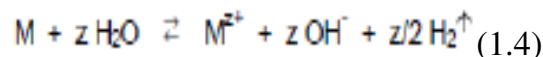


$$E \text{ (V)} = -0,771$$

On constate qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin il résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH<sup>-</sup>. Cette constatation est en bon accord avec l'expérience. En effet, en milieu neutre ou acide le fer se corrode facilement alors qu'il résiste mieux dans un milieu alcalin comme par exemple le béton [1].

Sur le diagramme de la figure 1.26 sont aussi représentées les deux droites correspondant aux équations (11) (droite a) et (12) (droite b). Le domaine compris entre ces deux droites correspond au domaine de stabilité de l'eau. D'une manière générale, ces deux droites délimitent trois régions importantes :

- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de 10<sup>-6</sup> mol.l<sup>-1</sup> est situé en dessous de la droite (a) sont attaqués par l'eau avec dégagement d'hydrogène selon la réaction :



- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de 10<sup>-6</sup> mol.l<sup>-1</sup> est situé entre les droites (a) et (b) ne sont attaqués qu'en présence d'oxygène selon la réaction :





- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de  $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  est situé au dessus de la droite (b) sont thermodynamiquement stables. Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction, sans fournir aucune indication sur les vitesses <sup>6</sup>.

#### 1.4.1.2. Cinétique électrochimique

##### 1.4.1.2.1. Équation de Butler-Volmer

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

$$I = z F v \quad (1.18)$$

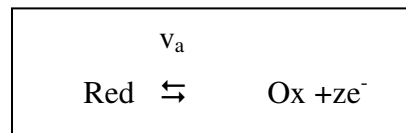
Avec **I** : densité de courant de transfert de charges ( $\text{A.m}^{-2}$ ) ;

**z** : valence du métal ;

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

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

Si l'on applique cette formulation à la relation 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 des 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 :

$$V_a = k_{Red} C_{Red} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (1.19)$$

Et pour la réaction cathodique :

$$V_c = k_{Ox} C_{Ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (1.20)$$

Où  $K_{Red}$  et  $K_{Ox}$  sont des constantes,  $C_{Red}$  et  $C_{Ox}$  les concentrations en espèces régissantes,

$G_a^*$  et  $G_c^*$  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  $G_{ch}^*$  (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

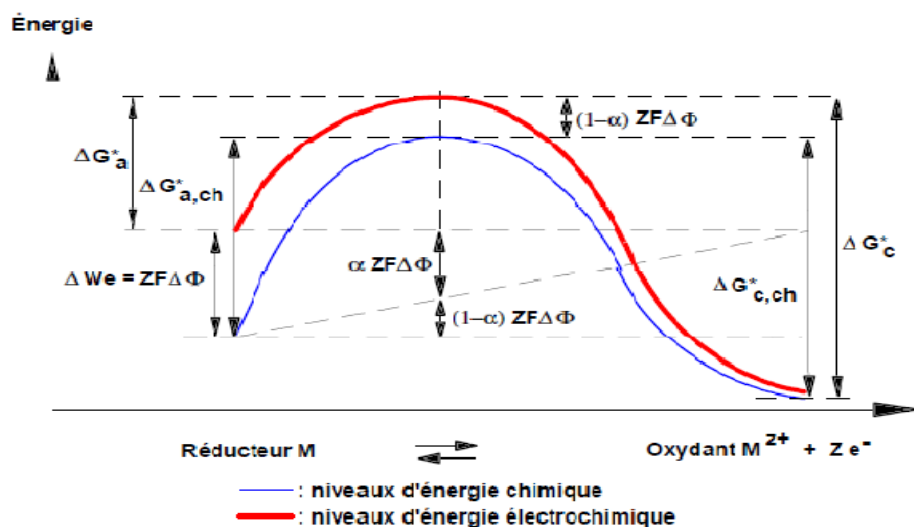
Réaction partielle anodique :

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha z F \Delta \Phi \quad (1.20)$$

Réaction partielle cathodique :

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* + (1 - \alpha) z F \Delta \Phi \quad (1.21)$$

$\Delta \Phi$  représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution et  $\alpha$  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 1.27 :** Influence du potentiel  $\Delta \Phi$  sur l'énergie d'activation d'une réaction électrochimique.

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange

$I$  (ou la vitesse globale  $V$ ) 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  $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ .  $I_0$  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 réversible  $E_{rev}$  de l'électrode tel que défini par la relation de Nernst :

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \exp \left( -(1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \quad (1.22)$$

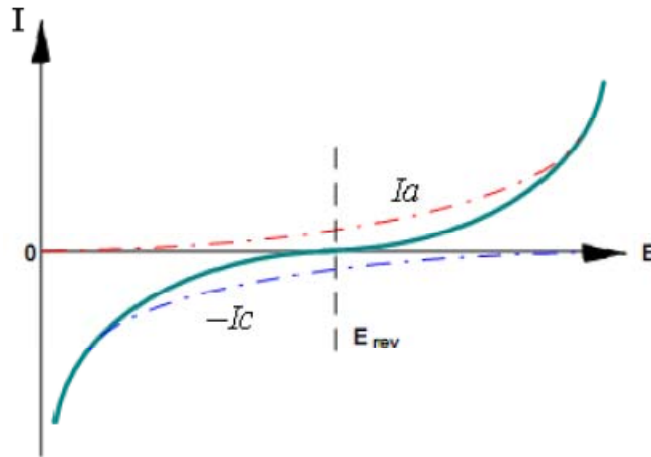
Avec  $\eta = E - E_{rev}$ , surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre  $E_{rev}$  pour laquelle  $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ , et  $I = 0$ . La relation est l'équation de **Butler-Volmer** de l'électrode.

#### 1.4.1.2.2. Courbes Intensité – potentiel

La connaissance de la variation du potentiel de dissolution est insuffisante pour déterminer le sens dans lequel évolue le phénomène de corrosion et il est indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité du courant de corrosion. Les courbes intensité – potentiel donnent la variation du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence. Un potentiostat piloté par un microordinateur permet de suivre l'évolution des phénomènes de corrosion. Le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. Par convention on admet que l'intensité du courant est négative

#### **Droites de Tafel:**

Pour une surtension suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodiques et cathodiques de la relation (1.22) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la Figure 1.28 où l'on a représenté l'évolution des densités de courant  $I$ ,  $I_a$  et  $I_c$  en fonction du potentiel  $E$ .



**Figure 1.28 :** Évolution des densités de courant en fonction du potentiel (échelle linéaire).

Dans le cas d'une surtension a anodique, on aura donc :

$$I = I_a = I_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right) \quad (1.23)$$

Et pour une surtension c cathodique :

$$I = I_c = I_0 \exp\left[-(1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta_c\right] \quad (1.24)$$

Dans les relations (1.23) et (1.24) on peut définir les coefficients de **Tafel** anodique et cathodique par:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad (1.25)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \left(\frac{I_c}{I_0}\right) \quad (1.26)$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log_{10}(I_a) = \eta_a / (2,3 \beta_a) + \log_{10}(I_0) \quad (1.27)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log_{10}(I_c) = - \eta_c / (2,3 \beta_c) + \log_{10}(I_0) \quad (1.28)$$

Les relations sont les droites de **Tafel** anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de **Butler-Volmer**. La représentation  $\log_{10} |I|$  en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques  $I_0$ , a et c. L'intersection des droites de Tafel qui correspond à  $|I_a| = |I_c| = |I_0|$  et à des surtensions a et c nulles ( $E = E_{rev}$ ) permet en

effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure 1.29 Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de **Tafel** sont les domaines de **Tafel** anodique et cathodique.

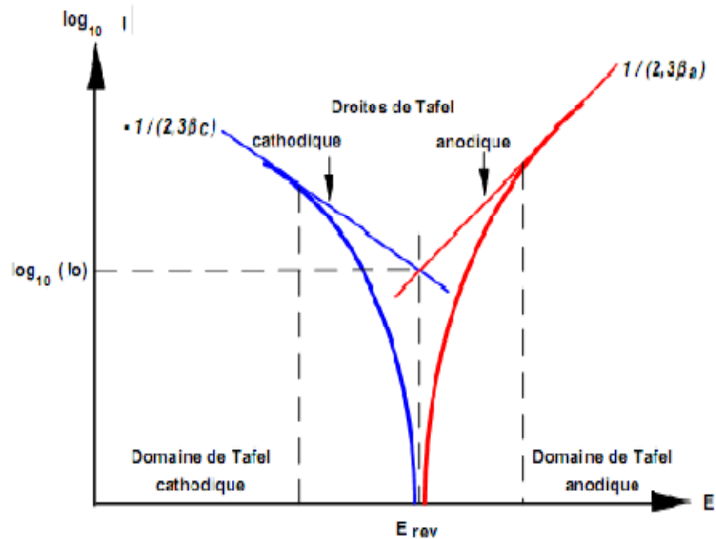


Figure 1.29 : Courbe  $\log I_0 |i| = f CI$ -DESSOUS et droites de Tafel.

#### 1.4.1.2.3. Potentiel de corrosion :

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ( $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ ) et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ), comme illustré à la figure ci-dessous.

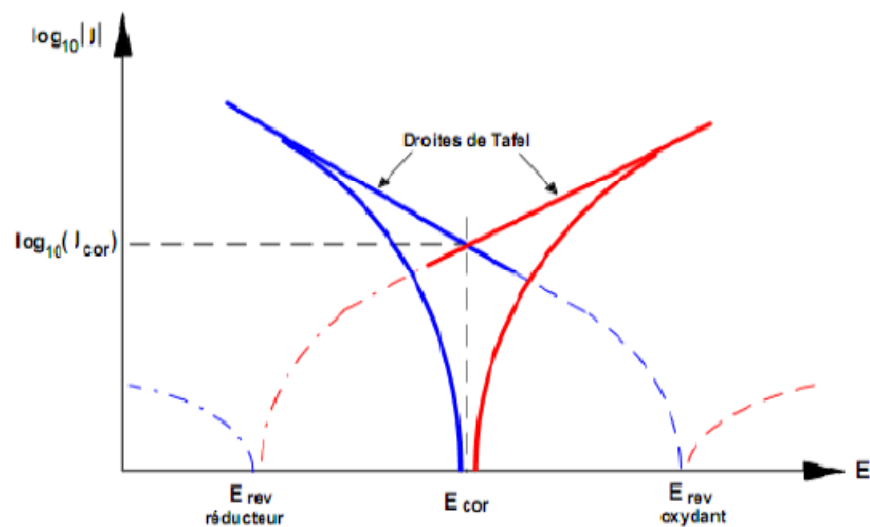


Figure 1.30 : Représentation schématisique d'un système de corrosion (échelle semi-log).

A la place de la densité de courant d'échange à l'équilibre  $I_0$  et du potentiel réversible d'électrode  $E_{rev}$  on parlera dans ce cas de densité de courant de corrosion  $I_{cor}$  et de potentiel de corrosion  $E_{cor}$  qui sera tel qu'en l'absence de courant extérieur on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction. La courbe obtenue prend le nom de courbe de polarisation. Cette courbe (*en traits pleins sur la Figure 1.30*) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. De même que pour un système à une électrode, l'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel  $E_{cor}$ , et la courbe rejoint le domaine de **Tafel** correspondant.

#### 1.4.1.2.4. Résistance de polarisation :

Dans le cas d'une surtension  $h$  relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (1.22) par leurs développements limités au premier ordre ( $e^x = 1 + x$  et  $e^{-x} = 1 - x$ ). (1.29)

On obtient alors :

$$I = I_0 \left[ \left( 1 + \left( \alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) \right) - \left( 1 - \left( 1 - \alpha \right) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \quad (1.30)$$

$$I = I_0 \left( \frac{zF}{RT} \eta \right) \quad (1.31)$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et par analogie avec la loi d'Ohm on définit une résistance de polarisation **R<sub>p</sub>** :

$$R_p = \frac{1}{I_0} \frac{RT}{zT} \quad (1.32)$$

La représentation de la Figure et la relation (1.32) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion.

### 1.4.2. Corrosion localisée

La corrosion intervient de façon localisée lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le système considéré. Certains classements font référence à la dimension de ces hétérogénéités telles que le matériau, le milieu environnant et les conditions physico-chimiques à l'interface. Cette forme de corrosion dépend du mécanisme selon lequel l'endommagement a eu lieu. Pour des réactions de corrosion chimique, électrochimique, la forme localisée se manifeste par la propagation de piqures de

corrosion, c'est la corrosion par piqûration (pitting corrosion) ou la corrosion par crevasse. Pour des réactions électrochimiques accentuées par des sollicitations mécaniques (contraintes mécaniques), la forme localisée se manifeste par la propagation de piqûres de corrosion et de fissures, c'est la corrosion sous contrainte par mécanisme mécano-chimique. Lorsque la contrainte mécanique est une contrainte de fatigue, la corrosion est dite corrosion fatigue. La corrosion induite par l'hydrogène FPH se manifeste par la fragilisation de l'acier par corrosion où l'hydrogène agit par des mécanismes de diffusion. On a constaté que les matériaux présentant un bon état de surface, comme les surfaces polies résisteraient mieux à la corrosion localisée.

La corrosion localisée se déroule en deux étapes :

- une étape d'amorçage qui correspond à une rupture du film protecteur (film passif, dépôt formé par des inhibiteurs...),
- une étape de propagation correspondant à une croissance en largeur et en profondeur de la zone attaquée. L'hydrolyse des ions fer libérés conduit à une acidification de la solution au niveau de la piqûre.

L'amorçage de la corrosion localisée est généralement lié à l'existence d'hétérogénéités, soit à la surface de l'acier, soit associées au milieu environnant. Les sources d'hétérogénéités les plus fréquentes sont :

- les inclusions,
- les blessures de la surface telles que les rayures profondes,
- la calamine résiduelle. Les oxydes de fer sont en effet conducteurs électroniques et peuvent provoquer des couplages galvaniques avec l'acier,
- les autres matériaux susceptibles d'induire des couplages galvaniques avec l'acier,
- un biofilm bactérien ou des algues,
- les espèces ioniques en solution dans l'eau, agressives (Cl<sup>-</sup>) ou inhibitrices (OH<sup>-</sup>).

A ce niveau, les phénomènes d'adsorption et de compétition entre ces espèces à la surface de l'acier jouent un rôle primordial [30]. De nombreux auteurs observent une interdépendance entre le potentiel d'amorçage de piqûres d'une part, et le rapport des concentrations en espèces inhibitrices et en espèces agressives d'autre part, du type :

$$E_{np} = a + b \log (C_A / C_I) \quad (1.33)$$

$E_{np}$  : potentiel d'amorçage de la piqûre ;  $C_A$  : concentration en ions agressifs ;

$C_I$  : concentration en inhibiteurs

Ce type de relation traduit un phénomène d'adsorption compétitive entre les espèces protagonistes.

Cependant, la propagation de la piqûre ne se poursuit que si la dissolution anodique est entretenue et c'est le rapport des surfaces anodique et cathodique couplées entre elles qui contrôle la vitesse de propagation.

La physicochimie du milieu intervient également à ce niveau et notamment :

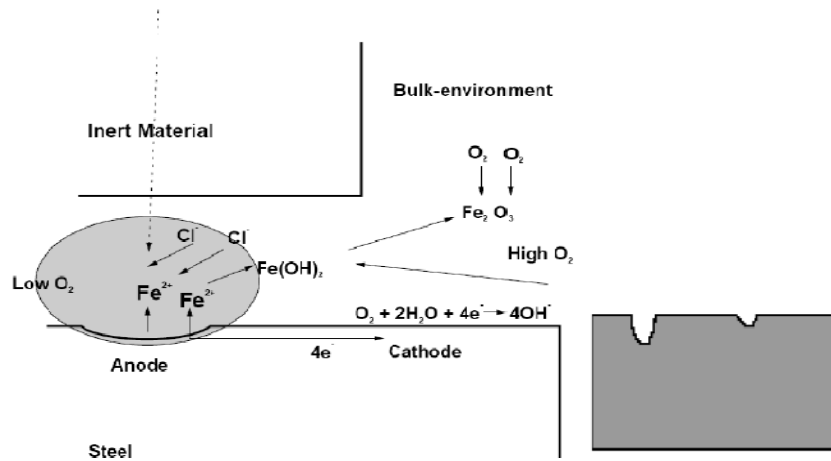
- le pouvoir tampon (alcalinité) qui peut ralentir l'acidification,
- la présence d'espèces ioniques telles que les sulfates qui stimulent la corrosion localisée <sup>31</sup>.

#### **1.4.2.1. Corrosion par piqûration (pitting corrosion)**

Est une forme de corrosion localisée, qui se manifeste par de petites piqûres ou de petites cavités sur le métal. Elle s'amorce sur la partie supérieure d'une surface horizontale qui se propage presque verticalement vers le bas. . L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne Cette forme de corrosion est extrêmement insidieuse pour causer une très faible perte de matériau avant que ne survienne la défaillance.

Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et  $H_2S$  exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant ( $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. L'espèce thiosulfate joue d'ailleurs un rôle apparenté car sa réduction électrochimique conduit à une "sulfuration" des surfaces métalliques exposées.





**Figure 1.31** : procédé de création de Piqûres de corrosion

L'origine de ce type de corrosion se trouve d'une part dans le manque d'oxygène sur une partie très réduite, celle-ci devient anodique ; pendant qu'une autre partie bénéficiant d'un excès d'oxygène devient, elle, cathodique. Une corrosion de type galvanique est ainsi initiée sur une partie très localisée du métal et tend à se propager à l'intérieur de celui-ci créant une diffusion d'ions amenant une raréfaction localisée d'oxygène.

On suppose que la gravitation provoque une concentration des ions dissous vers le bas de la canalisation, et des particules favorisant leur formation, densifiant ainsi la solution dans laquelle elle se produit.

Ce type de corrosion est extrêmement insidieux, produisant une petite perte très localisée de métal et ne se révèle en phase finale que par un très petit trou sur la face externe de la canalisation. Cet orifice pouvant même se trouver obstrué par des résidus de corrosion.

La corrosion de type pitting peut être initiée de diverses façons, des résidus présents dans le tube ou véhiculés par l'eau, un défaut de surface interne, un changement très localisé dans la composition du métal, ou une rupture de continuité dans une couche protectrice. On doit noter qu'une surface parfaitement polie est plus résistante au pitting.

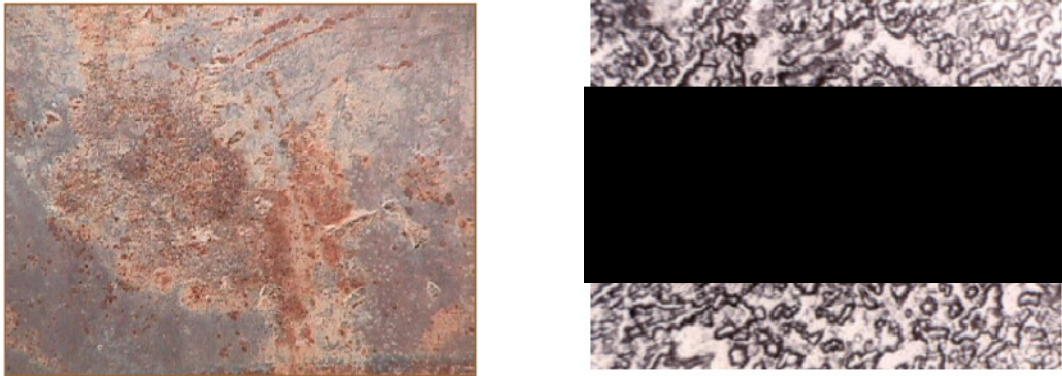
Les métaux les plus sensibles au pitting sont habituellement ceux qui se protègent de la corrosion par une couche de passivation

La présence de chlorures, aggravent de façon très nette la formation de corrosions

de type pitting par déclenchement de processus auto-catalytique. Les fosses de corrosion se chargent d'ions métal positifs par dissociation anodique. Les ions  $\text{Cl}^-$  se concentrent dans les fosses en charge neutre et favorisent la formation d'ions métal positifs avec l'eau formant un produit de corrosion hydroxyde et des ions  $\text{H}^+$ . Désormais les fosses de corrosion sont acides, ce qui accélère le phénomène.

Contrairement à la corrosion caverneuse, la piqûre ne présente pas toujours un déterminisme local. Certes, les altérations ou défauts intrinsèques à l'interface métal-solution (par exemple inclusions débouchantes au niveau du film passif pour les aciers inoxydables) constituent souvent des germes de dissolution localisés et ponctuels, mais tous les germes concernés ne sont pas attaqués. Il existe toujours un caractère aléatoire à la stabilisation et au développement de ces germes.

Il s'établit alors un couple entre les zones discontinues qui vont constituer des petites anodes où a lieu la dissolution du métal et le reste de la surface où se produit la réaction cathodique.



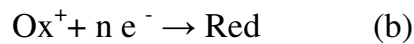
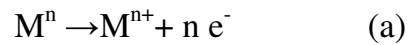
a)

b)

*Figure 1.32 : a - Corrosion par piqûration en surface de l'acier pour pipeline Algérien GZ1, de grade API 5L X60, b- corrosion localisée*

Les aciers de pipelines sont sensibles à la corrosion localisée sous toute sa forme (corrosion par piqûres, corrosion caverneuse, corrosion galvanique etc.) particulièrement à la corrosion par piqûration qui reste la forme des ruptures locales de la passivité des aciers qui se manifeste dans les environnements agressifs contenant les ions chlorures, hypochlorites, bromures ou thiosulfates en présence

d'oxygène. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), réparties en surface et liées à des altérations ou défauts intrinsèques à l'interface métal/solution, et que le reste de cette surface est protégé par un film passif. Elles sont provoquées par l'apparition locale à l'intérieur des piqûres d'un milieu acide agressif du milieu environnant provoquant la dissolution du métal et la formation de piles électrochimiques locales. Il s'établit un couple entre les zones discontinues qui constituent de petites anodes où a eu lieu la dissolution du métal réaction (a) et le reste de la surface où a eu lieu la réaction cathodique (b). Une acidification se produit à l'intérieur de ces cavités où les conditions électrochimiques sont différentes de celles imposées sur la surface du matériau.



Le paramètre électrochimique qui gouverne ce type de corrosion est le potentiel de piqûration ( $E_p$ ) ou le potentiel de rupture du film passif qui représente le potentiel critique d'amorçage de piqûres et leur germination. Plus  $E_p$  est élevé, plus l'acier résistera à l'agressivité des milieux et à la formation des piqûres. Ce potentiel présente un critère électrochimique de résistance à la corrosion par piqûres.

La dimension des piqûres varient généralement de quelques micromètres à quelques millimètres. Leur forme est influencée par les conditions de leur formation qui dépendra des caractéristiques du milieu (composition, température...), du matériau et de sa résistance à la corrosion et de l'état de surface qui peut augmenter ou diminuer la résistance à la corrosion localisée sous toutes ses formes. On distingue trois formes de piqûres localisées (figure 1.33) : profondes montrant une attaque cristalline, piqûres occluses et piqûres hémisphériques profondes.

Le mécanisme de la piqûration s'effectue par oxydation qui se produit dans la cavité et est assortie d'une réduction complémentaire à la surface. On suppose que la gravité favorise la croissance des piqûres vers le bas et que la solution à la pointe de la piqûre devient de plus en plus concentrée et dense à mesure que la piqûre s'étend. L'amorçage de la piqûre s'effectue souvent sur un défaut de surface localisé tel que rayure ou une légère variation de composition. Les mécanismes de piqûration se font

selon deux étapes : initiation ou amorce de la piqûre au cours de laquelle il y a rupture locale du film passif et propagation de la piqûre qui correspond à la progression de la corrosion localisée, la zone attaquée constitue une microanode pour engendrer une dissolution plus ou moins rapide. Les hétérogénéités physiques ou chimiques de surface provenant de la structure ou de la composition du matériau, tout défaut (inclusions non métalliques, précipités ou phases non métalliques...) constituent des sites préférentiels d'amorçage des piqûres qui favorise l'apparition de zones anodiques et cathodiques.

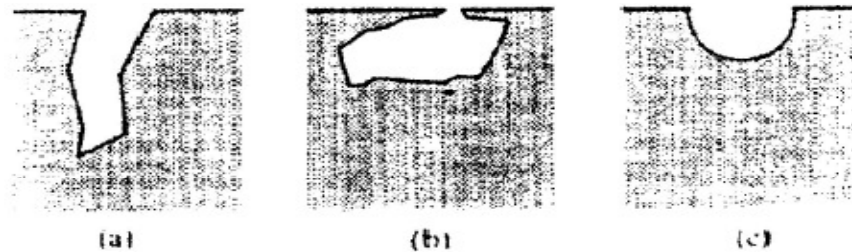
Les causes de la corrosion par piqûration sont de deux types : Pour un matériel " parfait " sans défaut, la corrosion est provoquée par l'environnement (chimie) qui peut contenir l'espèce chimique agressive telle que les chlorures qui sont particulièrement préjudiciable au film passif (oxyde) ainsi la piqûre de corrosion peut lancer les coupures d'oxyde.

L'environnement peut également provoquer une cellule différentielle d'aération (une gouttelette de l'eau sur la surface d'un acier, par exemple) et la piqûre de corrosion peut être lancée à l'emplacement anodique (centre de la gouttelette de l'eau). Pour un environnement homogène, la piqûration est provoqué par le matériau qui peut contenir des inclusions comme (MnS) qui est responsable pour le déclenchement des piqûres dans les aciers. Dans la plupart des cas, l'environnement (chimie) et le matériau (métallurgie) contribuent au déclenchement de pics de corrosion et déterminent si un pic existant peut être repassivé ou pas. L'aération suffisante (approvisionnement en oxygène à l'emplacement de réaction) peut augmenter la formation de l'oxyde à l'emplacement et ainsi à la repassivation de piqûre de corrosion ou rétablir le film passif endommagé (oxyde) - le pic est repassivé et aucune piqûre de corrosion ne se produit. Un pic existant peut également être repassivé si le matériau contient une quantité suffisante d'éléments d'alliage tels que le Cr, le Mo, le Ti, le

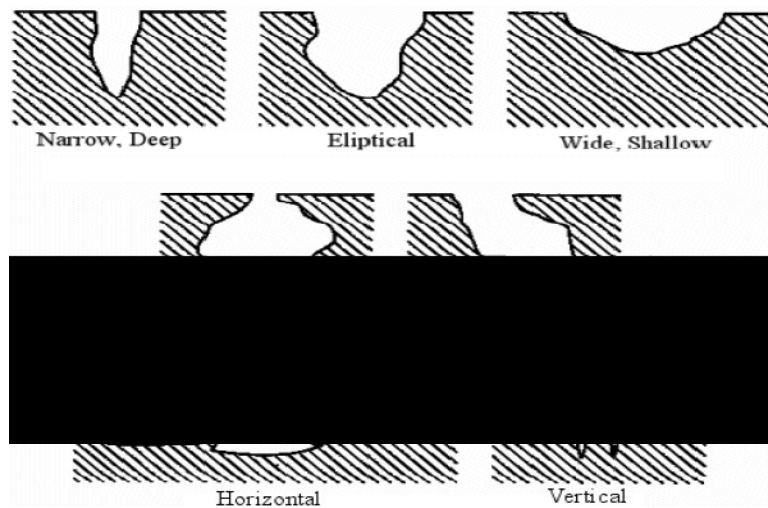
W, le N, etc.. Ces éléments, en particulier Mo, peuvent de manière significative augmenter l'enrichissement du Cr dans l'oxyde et rétablissent ainsi ou repassive le pic

### 1.4.2.1.1. Formes de piqûres

La forme de la corrosion par piqûre peut être identifiée par analyse métallographique où un échantillon corrodé peut être sectionné en croix, la forme la taille et la profondeur de la pénétration peut être déterminée.



*Figure 1.33 : Morphologie de la corrosion localisée par piqûration, a- piqûre profonde, b- piqûre occluse, c- piqûre hémisphérique*



*Figure 1.34 : Formes de piqûres d'après ASTM (American Standard test Materials)*

### 1.4.3. Corrosion des aciers C – Mn par les sols

Les aciers de pipelines sont protégés extérieurement contre toute forme de dégradation par corrosion ou fissuration par un revêtement étanche à base de bitume ou de polymère et une protection cathodique active dont le but est de maintenir l'acier dans son domaine de protection. Des phénomènes de corrosion peuvent se développer sur l'acier sous certaines conditions telles que le détachement des revêtements, le dégagement d'hydrogène...

La corrosion peut être définie comme étant l'ensemble des phénomènes qui tendent à ramener les métaux à l'état de minerais.

En effet, les métaux industriels sont des édifices artificiels, instables, obtenus à partir des minerais (oxyde, carbonates, sulfures) placés dans le sol, ces métaux ne peuvent se trouver en équilibre thermodynamique qu'en retournant à leur état primitif de minerai. C'est la une forme de propriétés destructrices des sols : tout métal qui leur est confié doit aboutir à un équilibre thermodynamique.

Le temps nécessaire à cette sorte de digestion varie d'ailleurs dans de fortes proportions. Certaines structures métalliques peuvent être violemment corrodées en des temps très courts, quelques années, voire quelques mois : pour d'autres, vitesse de corrosion est extrêmement lente, témoins, des armes en fer et d'autres objets retrouvés en excellent état après plusieurs millénaires

Le contact entre le métal et le sol qui l'enserme n'est pas comme dans un électrolyte liquide. Si l'on peut admettre une certaine similitude entre ces deux cas lorsqu'il s'agit d'un sol constitué par une sorte de boue très fluide, il ne peut en être de même si l'on considère un sol riche en éléments minéraux de diverses dimensions et relativement peu humide.

La corrosion des métaux dans les électrolytes classiques possède ses théories et ses lois. Il n'existe rien de pareil dans le cas des métaux dans les sols <sup>18</sup>

Un des facteurs principaux dans n'importe quelle situation de corrosion est l'environnement, la définition et les caractéristiques de cette variable peuvent être tout à fait complexes. Les sols sont loin d'être des milieux homogènes, mais fortement hétérogène (compositions, humidité, perméabilité, teneurs en sels et gaz dissous) <sup>12</sup>

Le caractère corrosif des sols est fonction de plusieurs paramètres :

- La teneur en sel soluble.
- La conductivité électrique
- Le PH (acidité ou alcalinité)

#### **1.4.3.1. Les sols**

### 1.4.3.2. Mécanismes de corrosion dans le sol

#### 1.4.3.2.1. Corrosion électrochimique : piles de corrosion

Un sol humide être considéré comme un électrolyte, il est fondé de considérer les processus de corrosion des métaux dans le sol du point de la théorie électrochimique. Il faudra toutefois tenir compte des particularités de cet électrolyte qui consiste en un système hétérogène, capillaire, poreux, souvent colloïdal, dont les caractéristiques ne sont pas uniformes tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle macroscopique.

Du point de vue de la théorie électrochimique, la corrosion d'un métal dans un sol résulte comme dans un électrolyte de l'activité de piles dites piles de corrosion.

*Piles de corrosion polarisation :*

Les piles de corrosion qui se forment à la surface d'un métal plongé dans un milieu électrolytique résultent de l'association de deux systèmes d'oxydo-réduction :

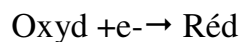
L'un fonctionnant dans le sens de l'oxydation, ayant pour siège une portion de la surface métallique dite anode dont le potentiel  $E_A$  est le potentiel Redox de la réaction d'oxydation du métal (ionisation).



$$E(E_A) = E_{M0} + 0.059 \log[M^+] \quad (1.35)$$

$E_{M0}$  = Potentiel standard d'électrode du métal M

L'autre fonctionnant dans le sens de la réduction, ayant pour siège une portion de la surface métallique dite cathode dont le potentiel  $E_C$  est le potentiel Rédox de la réaction de réduction d'une espèce chimique oxydante présente dans le milieu :



$$E(E_C) = E_0 + 0.059 \log(\text{oxyd}/\text{Réd}) \quad (1.36)$$

$E_0$  : potentiel standard du système Rédox

Thermodynamiquement, la pile ne peut fonctionner que si  $E_A < E_C$

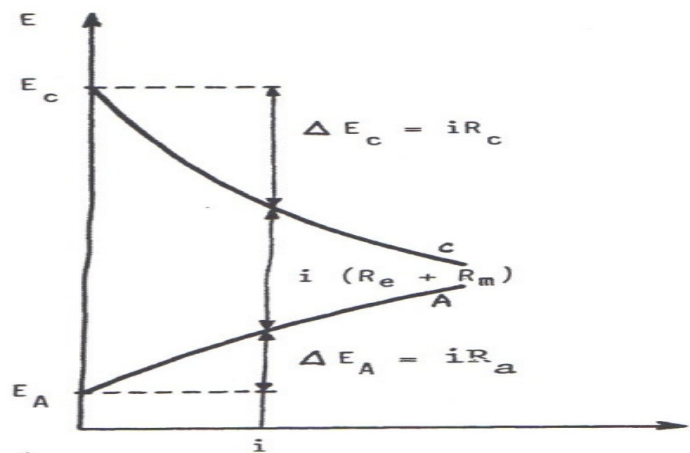
Le courant réactionnel de la pile correspond à l'échange d'électrons entre les deux systèmes Rédox.

Dés qu'une telle pile commence à débiter, il se produit une évolution du potentiel des plages anodiques et cathodique (en fonction du débit)

Que l'on désigne par polarisation des électrodes.

Cette polarisation est la conséquence de réactions secondaires qui modifient le milieu au contact des électrodes 'exemple : alcalinisation des cathodes, modification des concentrations, formation de précipités, apparition d'une passivation, etc).

Le débit stabilisé de ces piles de corrosion, donc la corrosion qui lui est directement liée, dépend ra de la différence de potentiel  $E_C - E_A$ , de polarisation effective des anodes et des cathodes et, dans le cas général (nous le verrons plus loin), de la résistance ohmique interne de la pile, c'est-à-dire de la résistivité du milieu



**Figure 1.45:** diagramme de polarisation type Evans

$E_A - E_C$  : courbe anodique

$E_C - E_A$  : courbe cathodique

Sur cette représentation schématique :

$\Delta E_A = iR_a$  : représente la part du contrôle due à la polarisation anodique ( $R_a$  : résistance de polarisation anodique)

$\Delta E_C = iR_c$  : représente la part du contrôle due à la polarisation cathodique

$R_c$  : résistance de polarisation cathodique

$i(R_e + R_m)$  : représente la part du contrôle ohmique

( $R_e$  : résistance du circuit dans l'électrolyte)

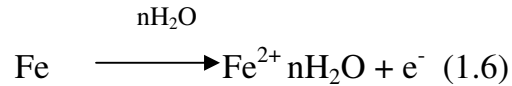
( $R_m$  : résistance du circuit dans le métal)

$$i = \frac{(E_c - E_a)}{(R_e + R_m + R_a + R_c)} \quad (1.37)$$



#### 1.4.3.2.2. Processus anodique dans les sols :

Dans le cas des métaux ferreux, la réaction anodique est celle de l'oxydation du fer (ionisation)



Le potentiel de la réaction anodique est

$$E_{\text{Fe}} (E_A) = E_{\text{Fe}^{0}} + 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}] \quad (1.39)$$

Ce processus évolue généralement sans freinage marqué (faible polarisation dans les sols lourds, compacts très humides ou corrélativement l'oxygène fait défaut

Il peut être accéléré dans certains sols lourds anaérobies contenant des sulfures (activité bactérienne)

Il peut au contraire être freiné par un accroissement de la polarisation anodique résultant soit isolément, soit simultanément :

- D'un manque d'humidité (accroissement de la surtension d'ionisation ou ne permettant pas l'hydratation complète des ions métalliques ;

- De la constitution d'une couche barrière de produits de corrosion insolubles à la surface des anodes ;

- De l'apparition d'une passivation anodique

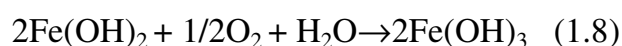
La constitution d'une couche barrière protectrice de produit de corrosion est la cause la plus fréquemment rencontrée de freinage du processus anodique ; elle se rencontre essentiellement dans des sols neutres ou légèrement basiques, légers, pas très humides (en tous cas non noyés) dans lesquels l'accès de l'oxygène est facile

Les étapes du processus sont

- Formation d'hydroxyde ferreux par réaction des ions  $\text{Fe}^{2+}$  avec les ions hydroxyles



- Oxydation de l'hydroxyde ferreux en présence d'oxygène aux régions anodiques :



- Puis, du fait de l'absence de tout mouvement et mélange mécanique du milieu au contact des anodes, formation d'une couche dense d'hydroxyde ferreux et ferriques cimentée avec les particules de sol.

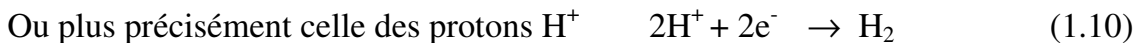
Cette couche barrière freinant le processus anodique peut encore être renforcée dans son efficacité en présence d'ions  $\text{Ca}^{++}$  (formation d'un ciment calcoferrique)

Sa formation peut néanmoins être perturbée dans les cas d'une circulation d'eau souterraine empêchant les produits de corrosion se fixer au métal.

La passivation anodique peut être atteinte dans le cas de sols bien aérés (sols légers, perméables, peu humides); bien que la présence de chlorures puisse l'entraver, celle-ci reste possible dans le cas d'une très forte aération.

#### 1.4.3.2.3. Processus cathodique dans les sols

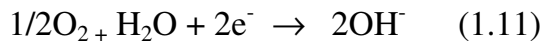
Les réactions de réduction à la base du processus cathodique peuvent être suivent les cas :



Dont le potentiel est  $E_c = -0.059 \text{ pH}$

Cette réaction ne peut se produire que ans des sols franchement acides ainsi que dans des sols neutres privés d'oxygène. Dans ce cas elle sera fortement freinée sauf activité bactérienne

-La réduction de l'oxygène (ionisation de l'oxygène)



Dont le potentiel est

$$E_c = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (1.40)$$

Dans le cas des sols aérés, neutres ou faiblement acides.

La réduction de différentes espèces chimiques telles que nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfates ( $\text{SO}_4^{--}$ ),etc

Ces dernières réactions de réduction qui impliquent un milieu privé d'oxygène s'insèrent généralement dans un processus de réduction bactérienne.

Le processus cathodique le plus fréquemment rencontré est de loin celui de l'ionisation de l'oxygène. Il sera avant tout contrôlé par le freinage de l'accès de l'oxygène à la surface du métal. Le mécanisme de transport de l'oxygène dans un sol est complexe .le transport s'effectue principalement par la phase gazeuse occupant les pores du sol et a moindre degré par la phase liquide du sol ; c'est pourquoi il va

dépendre de la structure du sol, de sa porosité, de son humidité et plus particulièrement du taux de saturation, ainsi que de l'épaisseur de la couche de sol. La percolation des précipitations, les variations du niveau des eaux souterraines et leur circulation sont également à prendre en compte. Les écarts d'approvisionnement en oxygène au niveau d'une structure peuvent être importante. Il peut y avoir un facteur de l'ordre de 1000 entre un sol lourd humide et un sol sablonneux, sec. On comprendra qu'il soit relativement facile de rencontrer sur le tracé d'une canalisation les conditions propres aux phénomènes d'aération différentielles

#### 1.4.3.2.5. La résistivité

La perméabilité à l'eau et à l'air (teneur au gaz dissous, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>)

On évalue la corrosion par le sol en mesurant certains paramètres comme la résistivité du sol, composition, pH, température, temps d'exposition...

Les sols caractérisés par de faibles valeurs de la résistivité sont très corrosifs. Elle est due à plusieurs paramètres :

- l'humidité (molécule H<sub>2</sub>O)
- sel soluble qui permet le passage du courant
- des bactéries qui facilitent la réduction des sulfates d'où corrosion rapide.

**Tableau 1.5** : relation entre corrosivité du sol et résistivité [12]

Résistivité du sol $\rho(\Omega.cm)$	Teneur en sel Mg/l	Corrosivité	Vitesse de corrosion $\mu/ans$
$< 10^2$	$> 7500$	Très élevé	$> 100$
$10^2 - 10^3$	<b>7500 – 750</b>	Elevé	100 – 30
$10^3 - 10^4$	<b>750 – 75</b>	Faible	30 – 4
$> 10^4$	$< 75$	Très faible	$> 4$

La couche supérieure ou la réaction cathodique est favorisé au contact de l'air.

#### 1.4.3.2.6. La corrosivité :

La corrosivité d'un milieu est la propriété que possède ce milieu de provoquer la corrosion plus au moins rapide d'un métal donnée, et les milieux qui favorisent cette dernière :

- l'ionisation du métal
- la réaction cathodique de réduction
- la disparition de certaine couche superficielle plus au moins protectrices

Le tableau 1.6 montre quelque vitesse de corrosion de quelques métaux dans le sol.

**Tableau 1.6 :** vitesse de corrosion de quelques métaux dans le sol [12]

	Peu corrosif	corrosif	Très corrosif
acier non protégé	50	300	1000
Galvanisé	30	100	150
Alliage d'AL	5	35	350
cuivre	5	15	30

#### 1.4.3.2.7. Approche thermodynamique

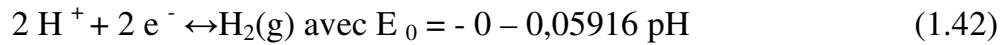
Dans les diagrammes thermodynamiques, on représente trois types d'équilibres :

- les équilibres entre deux espèces solides : les activités des solides étant supposées égales à un, ces équilibres sont représentés par des droites,
- les équilibres entre deux espèces en solution : l'équilibre dépend de la concentration des espèces en solution, en général, c'est la droite correspondant à l'égalité des concentrations qui est tracée,
- Les équilibres entre une espèce en solution et une espèce solide : ces équilibres dépendent de la concentration en espèce dissoute ; en général un faisceau de droite correspondant à différentes concentrations est tracé.

Les diagrammes de Pourbaix présentés sur la Figure 1.45 ont été établis par Descostes (2001) à partir des données de Chivot (Chivot, 1998, 1999a, b). Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et les équilibres ont été calculés pour une température de 25°C. Les diagrammes Eh-pH suivent le formalisme suivant :

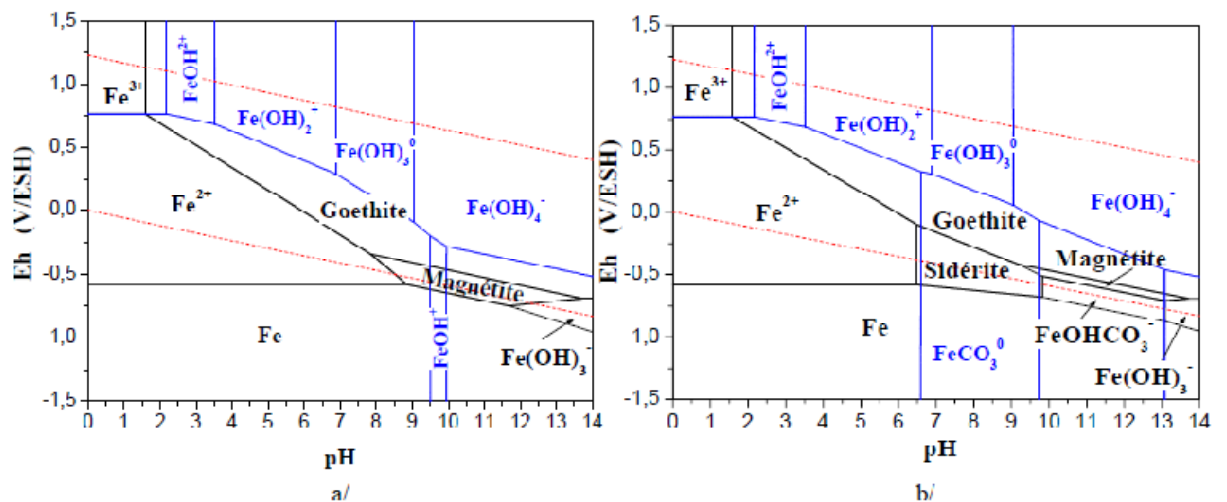
- Domaine de stabilité de l'eau : lignes en pointillé en rouge qui expriment

respectivement sous une pression d'hydrogène ou d'oxygène de 1 bar, les équilibres de réduction de l'eau et de son oxydation suivant :



- Domaine de stabilité des composés solides : tracé marqué noir.
- Domaine de prédominance des espèces aqueuses du fer : tracé en pointillé bleu.

Ce diagramme montre que le fer n'est soluble qu'en milieu acide. Le fer ferrique est moins soluble et n'est prédominant qu'en conditions suffisamment oxydantes ( $E_h \geq 0,77 \text{ V}$ ) et très acides ( $\text{pH} \leq 2$ ). Quant à l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , il n'est plus présent en conditions oxydantes au-delà de  $\text{pH} = 6$  au profit de phases hydroxylées telles que la goethite. En conditions réductrices ( $E_h \leq -0,34 \text{ V}$ ), les deux degrés d'oxydation du fer coexistent sous forme solide dans la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La présence de carbonate (prise arbitrairement à titre d'illustration ici à  $[\text{HCO}_3^-] = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ) diminue sensiblement le domaine de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  alors que la magnétite devient plus instable (Figure I.45 b/). En conditions oxydantes, la goethite est la principale phase. Pour les composés solides du fer, voir la liste des principaux produits de corrosion du fer en fin de manuscrit. Contrôlant le fer. En conditions réductrices ( $E_h \approx -0,1 \text{ V}$ ) la sidérite apparaît entre  $\text{pH} = 6,5$  et  $\text{pH} = 9,5$ . En conditions plus réductrices et plus alcalines, le fer est complexé par les ions carbonate et hydroxyle ( $\text{FeOHCO}_3^-$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ), augmentant ainsi sa solubilité.



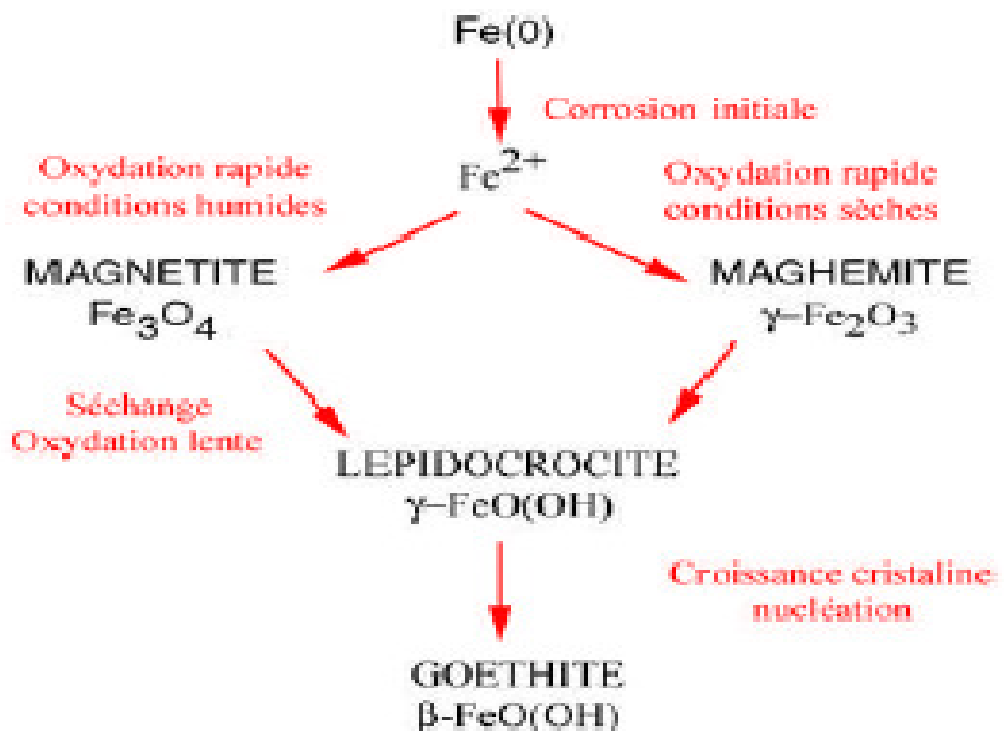
**Figure 1.48 :** Diagrammes Eh-pH pour les systèmes fer – eau – oxygène (a/ :  $\Sigma \text{Fe} = 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) et fer – eau -oxygène - carbone (b/ :  $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$

$$J=1.12.10^{-2} \text{ mol/L) (Descostes, 2001)}$$

Enfin il est important de souligner dans le cadre de la construction de diagrammes potentiel/pH, que les domaines de stabilité de toutes les espèces représentées peuvent varier suivant les espèces solides considérées (les oxydes, hydroxydes ou oxy-hydroxydes). Il est également possible d'établir ces diagrammes pour différents teneurs des solutions en ions complexants (ions chlorure, carbonate, sulfate, nitrate, phosphate...).

Les diagrammes de Pourbaix renseignent sur les réactions possibles si les conditions d'équilibre sont réalisées, mais ils ne donnent aucune indication de cinétique de réaction, ce qui rend leur utilisation délicate puisqu'il n'est pas possible de conclure directement sur la chimie des réactions de corrosion par leur lecture. Ils indiquent cependant la localisation des trois domaines de corrosion, d'immunité et de passivation en fonction du pH et du potentiel.

Les domaines de corrosion sont liés aux régions où les espèces métalliques solubles sont stables. Le domaine d'immunité correspond à la zone où le métal conserve son intégrité et les domaines de passivité sont les régions pour lesquelles la forme solide stable n'est pas le métal mais un oxyde ou un oxy-hydroxyde ou un sel formant sur le métal une couche solide plus ou moins protectrice.



*Figure 1.49 : Schéma de transformation des oxydes de fer par corrosion sur une canalisation de gaz enterrée [33], d'après Jack et Wilmott [34].*

**J.L. Crolet** [35] confirme l'importance de la formation des dépôts dans le devenir sur le long terme des processus de corrosion de l'acier. Selon la nature des réactions limitantes dans la cinétique de dégradation, le processus global conduira à la croissance d'une couche ou non protectrice, voire une accélération de la corrosion.

Dès lors que des produits de corrosion précipitent à la surface d'un métal, les conditions physicochimiques locales au sein du dépôt peuvent en être totalement perturbées :

— interaction entre la chimie de la précipitation du produit de corrosion anodique et la chimie de la réduction du réactif cathodique.

C'est particulièrement le cas pour l'acier en présence de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$  (précipitation de carbonate ou sulfure de fer). C'est aussi le cas pour les réductions de  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , qui produisent des ions  $\text{OH}^-$ , et la précipitation de tout hydroxyde, oxyde ou oxysel (cas du cuivre) ;

— augmentation considérable des limitations par diffusion, aussi bien pour les réactions électrochimiques que pour les réactions de précipitation. Sur surface nue en milieu non strictement stagnant, l'épaisseur des couches limites de diffusion est en effet micronique, alors qu'en comparaison, l'épaisseur des dépôts de corrosion dépasse couramment 100 mm.

À l'état stationnaire, la vitesse de corrosion dépend alors de l'équilibre dynamique non plus de deux mais de quatre réactions : les deux réactions électrochimiques précédentes, plus en amont un transport du réactif cathodique, et en aval un transport du produit de corrosion.

La protectivité des dépôts de corrosion a souvent été constatée empiriquement, notamment pour le cuivre et ses multiples « patines ». En revanche, elle n'a encore été que très peu étudiée en tant que telle <sup>35</sup>.

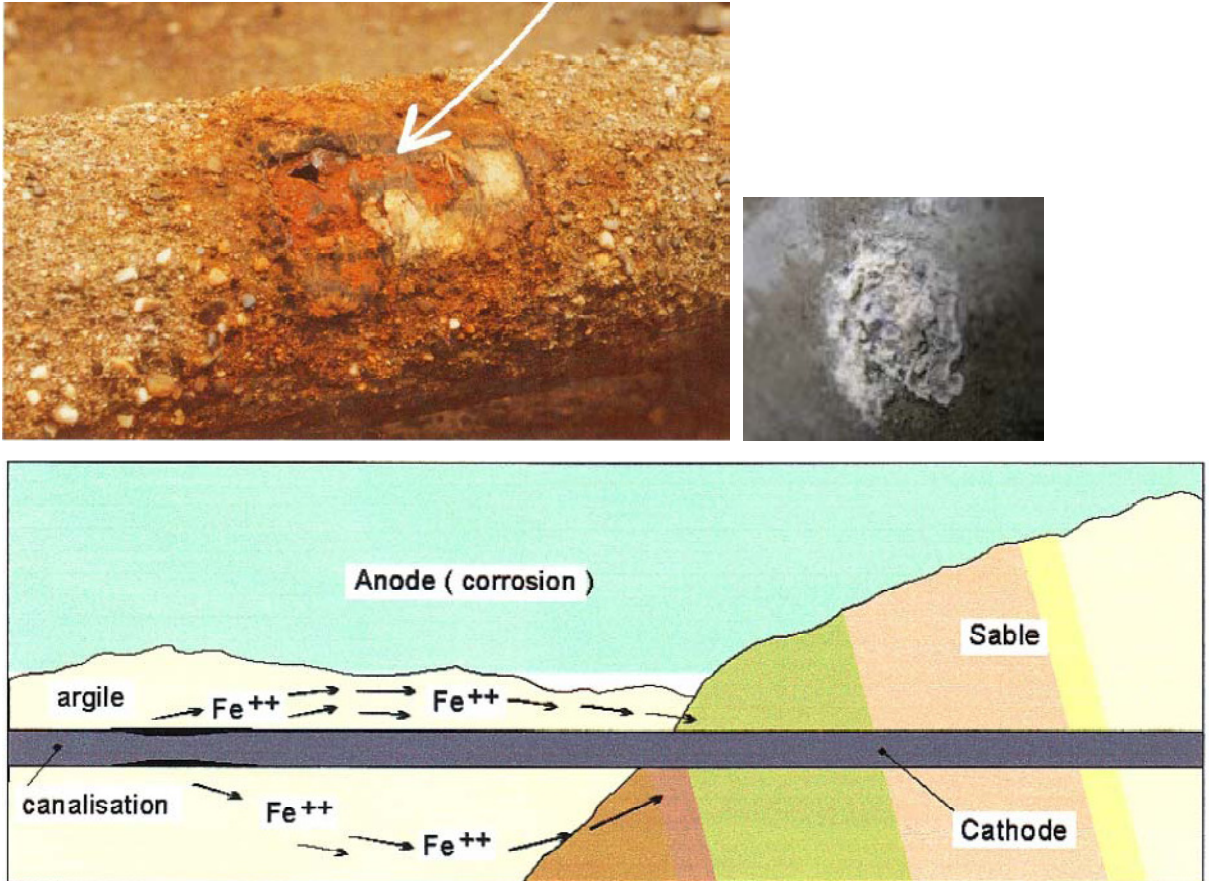
## **Corrosion de type pile géologique**

La corrosion de type « pile géologique » ou par « aération différentielle », est fréquente dans tous les terrains et toutes les installations enterrées ou immergées.

Une surface aérée prend un potentiel moins négatif que celui d'une surface non aérée.

La surface non aérée cède ses ions à la surface aérée et joue le rôle d'anode.

La corrosion par aération différentielle est donc assimilable à une corrosion de type électrique.



Dans le cas d'un pipeline qui traverse deux terrains différents (terre-glaise), rocaille)

#### 1.4.3.3. Corrosion des aciers de gazoducs et oléoduc en sol :

De nombreux travaux ont été effectués afin d'estimer la corrosivité des sols. Différents pays ont développé des méthodes directement liées à la nature de leurs sols. On notera la « méthode hollandaise », utilisant le critère de Starkey et Wight [36], destinée à des sols marécageux, tourbeux, gorgés d'eau (polders), propices à une corrosion localisée (anoxie, sulfates, eau,...). La « méthode anglaise » [37] considère uniquement la résistivité et le « potentiel Redox » du sol. La France [38],



l'Allemagne [39] et l'Italie [40], se basent sur des normes qui définissent, en premier lieu, un indice de corrosivité absolue en affectant des coefficients aux diverses caractéristiques du sol (nature, résistivité, teneur en eau, pH). Un indice de corrosivité relative prend en compte par ailleurs différentes hétérogénéités observées sur le tracé du futur ouvrage.

Un ouvrage réalisé aux Etats-Unis par Romanoff [41] pour le compte de National Bureau of Standards fait la synthèse de près de 45 années de retour d'expérience et d'études de laboratoire, aux Etats-Unis, sur les vitesses de « corrosion libre » de métaux dans les sols. Cet ouvrage, en dépit de son âge, constitue une base de données de référence et aussi une méthodologie d'évaluation de la corrosivité des sols.

Des approches plus récentes de type « pluridisciplinaire » ont été réalisées depuis une vingtaine d'années. Contrairement aux précédentes, ces études prennent en compte les phénomènes liés à la nature des revêtements et à la protection cathodique<sup>[42]</sup> et montrent la complexité des processus de corrosion. Leur mérite a été de montrer de façon précise que le risque de corrosion doit être analysé en considérant conjointement les paramètres liés au revêtement (son mode de dégradation en service) mais aussi au sol.

Le sol va, en effet, exercer une double influence : sur le risque de dégradation du revêtement, mais aussi, en fonction du mode de dégradation du revêtement, sur la nature des corrosions qui peuvent s'y développer, et ce en fonction du type de défaut de revêtement et des conditions locales (spatiales et temporelles) de « portée » de la protection cathodique.

Schématiquement, on peut considérer que les propriétés corrosives des sols sont, dans une large mesure, déterminées par trois facteurs principaux (valeur instantanée et évolution dans le temps de ces facteurs) :

La teneur en eau du sol qui dépend essentiellement des conditions climatiques locales, et des conditions de drainage,

Les teneurs en oxygène et en gaz carbonique qui sont liées aux propriétés de drainage du sol, mais aussi aux conditions hydrologiques,

La composition chimique de l'eau du sol qui est fortement déterminée par les réactions chimiques eau/substrat minéral du sol qui se produisent lors de la percolation des eaux de précipitation à travers les couches supérieures du sol.

Une autre spécificité des sols est la présence de perturbations électriques [43], parmi lesquels on peut noter les courants dits « vagabonds », dus aux courants de protection cathodique d'ouvrages tiers ou des lignes ferroviaires. Ensuite, peuvent être cités les courants induits par les lignes hautes tensions [44], et les courants telluriques [45], capables de générer une corrosion locale au droit des défauts de revêtement.

Les aciers de canalisation du transport d'hydrocarbures ont été conçus pour une durée de vie de 70 années et plus, se détériorent lentement alors que d'autres ont déjà épuisés leur vie utile en un temps relativement court (après une année).

Indépendamment de la qualité de la corrosion, des revêtements, de la protection cathodique, les facteurs qui affectent la vie de canalisation incluent la nature du produit, la nature de l'environnement externe, les conditions de fonctionnement (cycles de pression...) et la qualité de la maintenance.

Les travaux de recherche sur la corrosion des aciers de canalisation sous plusieurs mécanismes : stress corrosion cracking, corrosion induite par l'hydrogène, corrosion localisée, MIC Microbiologically Influenced Corrosion...ont été intensifiés pendant ces dernières années en raison du développement économique lié à l'énergie du gaz naturel et du pétrole. Concernant le comportement électrochimique de ces aciers en sol, leur résistance à la corrosion ainsi que des études de modélisation dans des investigations sur site et en laboratoire en été effectués montrant le problème spécifique de l'endommagement et parfois de donner les solutions. Li, Seon Yeob [49] montrent que les cas de pics de corrosion rencontrés dans les canalisations de gaz et pétrole sont de nature chimique et biochimique. Ce sont les sols à faible résistivité, à bas pH acide et potentiel redox, concentrés en chlorures et anaérobiques favorisant la croissance des bactéries (BSR) qui favorisent le développement des pics de corrosion.

Ils donnent également une corrélation entre la profondeur maximale de

corrosion et les facteurs environnementaux en appliquant des méthodes statistiques. Li, Seon Yeob [50] dans leurs investigation de recherche en laboratoire par des méthodes électrochimique et sur site montrent que la corrosion (MIC) est la plus sévère en raison de son type par pics localisés du à l'activité des bactéries (BSR). Amarnath et all [51] montrent les effets du traitement thermiques et mécaniques sur la corrosion des aciers de pipelines de grade X 52 dans une solution de NaCl à 3.5% dans les conditions statiques et dynamiques.

La variation du taux de corrosion en conditions dynamiques était importante. L'acier recuit présente le maximum de résistance à la corrosion. Li, Yuntao <sup>52</sup> en étudiant l'effet des inclusions de Mn et Mns sur la corrosion (SSCC sulfide stress corrosion cracking) des aciers de la canalisation et soudures par effet d'hydrogène. K Belmok [53] sur une étude de la corrosion souterraine des structures de pipelines en sol agressif en présence des revêtements primaires en polymères montrent la formation d'un film passif formé par les sulfates et les carbonates sur l'acier nu et qui est différent pour l'eau de mer et le sol.

Le rôle du pH dans les phénomènes de corrosion est relativement bien connu à ce jour. Les travaux de référence en ce domaine sont ceux de Pourbaix <sup>[46]</sup>. D'autres ont confirmé l'effet bénéfique d'un pH élevé sur la limitation de la dissolution anodique du fer dans l'eau (formation d'une couche de produits de corrosion protectrice). Par contre, dans des travaux qui ont été rapportés précédemment, il a aussi été montré des conséquences néfastes sur les liaisons adhésives métal/revêtement, plus longuement discutées par la suite.

L'une des raisons de l'élévation du pH du milieu aqueux au contact du métal est l'application de la protection cathodique à une canalisation directement en contact avec un électrolyte chargé en oxygène. Les courants générés par la PC réduisent l'oxygène et forment des anions OH<sup>-</sup> selon la réaction 2 :



Dont le potentiel d'équilibre thermodynamique s'exprime par :

$$E^\circ (\text{réaction 7}) = 1.228 - 0.558 \text{ pH} - 0.0295 \log P (\text{O}_2) \quad [\text{V/ENH}] \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1.44)$$

Cette augmentation de pH a été vérifiée expérimentalement et sur le terrain par de

très nombreux auteurs <sup>47</sup> sous des revêtements décollés, pour différents types d'acier et de solutions aérées. On remarquera que **Jack et al.** <sup>47</sup> n'a pas observé d'augmentation de pH lors de leurs essais, mais ils travaillaient en solution désaérée et, malgré la PC, la seule réduction de l'eau à des pH neutres ne peut entraîner une alcalinisation importante.

De plus l'augmentation de pH joue un rôle très important dans les phénomènes de corrosion en milieu sol. En effet, certains composés en solution peuvent précipiter avec l'augmentation de pH. Il est connu que la présence de calcium et de magnésium peut conduire à la formation de dépôts calco-magnésiens à partir des défauts des revêtements, selon les réactions suivantes :



En présence d'ions calcium, il y a précipitation de carbonate de calcium :



En présence d'ion  $\text{Mg}^{2+}$ , et en milieu alcalin, il y a précipitation d'un hydroxyde de magnésium. La valeur exacte du pH de précipitation est fonction de la quantité de sels en présence mais est toujours supérieure à celle de précipitation des  $\text{CaCO}_3$ .

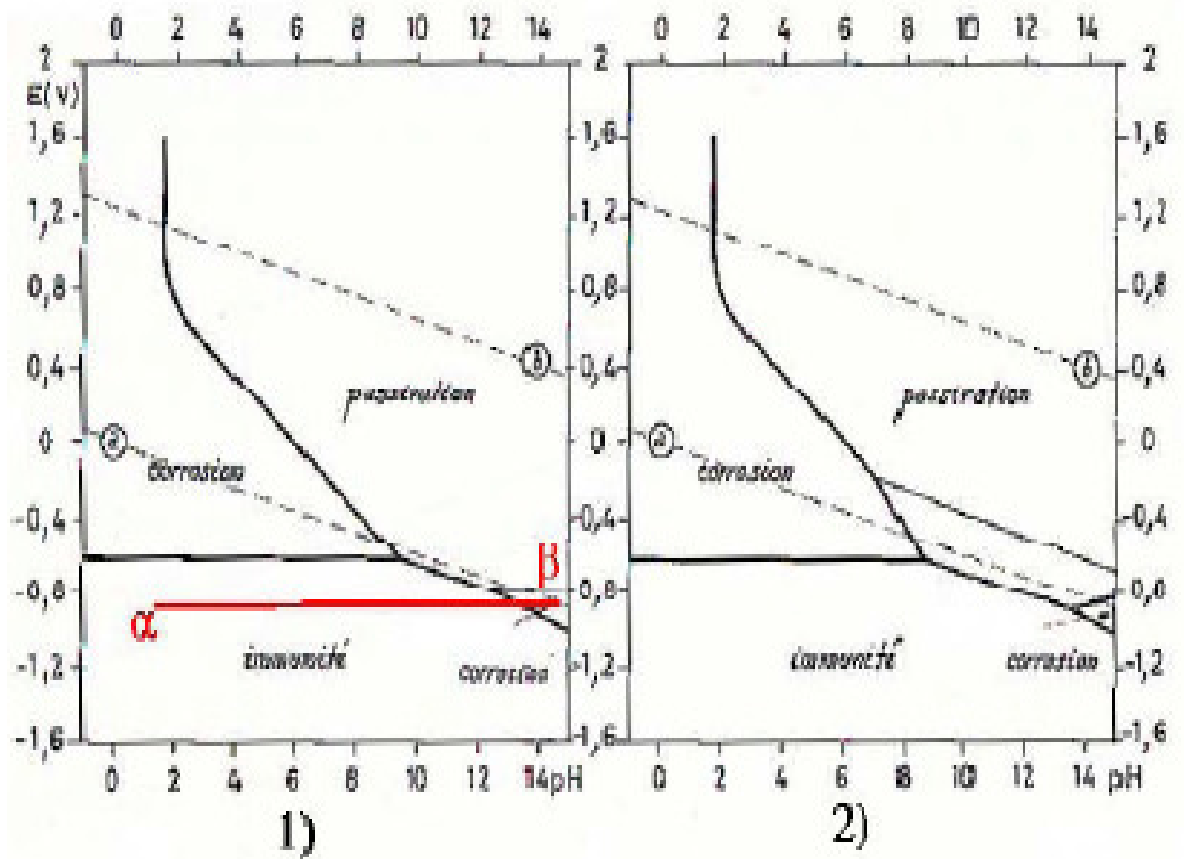


**Casanova** <sup>48</sup> propose un pH de précipitation de 9,7 pour  $\text{Mg(OH)}_2$  en eau de mer artificielle <sup>50</sup>. Une réaction identique est susceptible de se produire à des pH plus élevés (12,9) avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$ .



Il est aussi à noter les éventuels produits de corrosion dans lesquels les cations fer peuvent intervenir <sup>51</sup>, notamment dans la formation de produits tels que  $\text{FeCO}_3$ .

Enfin, des modifications locales de pH, à potentiel constant, peuvent faire passer le métal d'un état de corrosion à un état d'immunité ou de passivation comme le montrent les diagrammes de Pourbaix (Figure 1.50).



*Figure 1.50 : Diagramme de Pourbaix du fer [52] à 25°C, potentiels donnés par rapport à l'ENH*

- 1) passivation avec formation d'un film de  $Fe_2O_3$ , et
- 2) avec formation de films de  $Fe_2O_3$  et de  $Fe_3O_4$ .

## 1.6. Conclusion :

Les aciers pour canalisation d'hydrocarbures ont connus pendant les soixante dernières années une évolution importante dans leurs caractéristiques mécaniques et leur composition chimique grâce au développement des aciers HSLA obtenu par affinement du grain ferritique par procédé TMCP.

La corrosion est parmi les principales causes d'endommagement des aciers de pipelines. Le sol où se trouve les pipes est un milieu favorable malgré la protection de ces derniers. L'endommagement par corrosion localisée est la cause principale des défaillances par les sols qui se propage en mode électrochimique pouvant être accentué par la contrainte mécanique selon un mécanisme de corrosion SCC. La corrosion induite par l'hydrogène FPH se manifeste par la fragilisation de l'acier par corrosion où l'hydrogène agit par des mécanismes de diffusion. Ces deux types de corrosion par SCC et FPH sont les causes majeures de la propagation des pics de corrosion pouvant devenir très dangereuse pour l'intégrité de la structure de pipelines.

La corrosion des aciers est un phénomène naturel qui explique leur retour à l'état d'oxyde thermodynamiquement plus stable. Le plus souvent c'est une réaction électrochimique d'oxydoréduction faisant intervenir le matériau et l'environnement. La corrosion par les sols est le phénomène qui affecte les canalisations enterrées mettant en jeu les paramètres du sol et la constitution du matériau.

Deux aspects sont à considérer dans le comportement des aciers de pipeline dans un sol plus ou moins corrosif :

- Les mécanismes de détérioration par corrosion qui s'effectue par un processus électrochimique de dissolution anodique du fer;
- Les méthodes de protection des surfaces de l'acier par revêtements ou par inhibiteurs de corrosion.

On peut mesurer assez aisément la multiplicité des paramètres qui régissent les processus de corrosion et seule la pluridisciplinarité du corrosionniste lui permettra de déterminer les causes d'une attaque et d'en trouver ainsi plus aisément les remèdes.

La corrosion localisée affecte les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés : corrosion par piqûres et corrosions qui affectent des zones de plus grande surface, appelées corrosion par plaques.

Des facteurs intrinsèques tels que les inclusions, rayures, zones mal décalaminées, ou encore extrinsèques tels que l'aération différentielle les ions agressifs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ...), le pH jouent un rôle sur l'amorçage de telles corrosions.

Compte tenu de ces phénomènes nous présenterons dans le chapitre suivant, les différents résultats d'expertise montrant les défaillances de l'acier.

# CHAPITRE II

## Contextes industriels



## **2.1 Introduction**

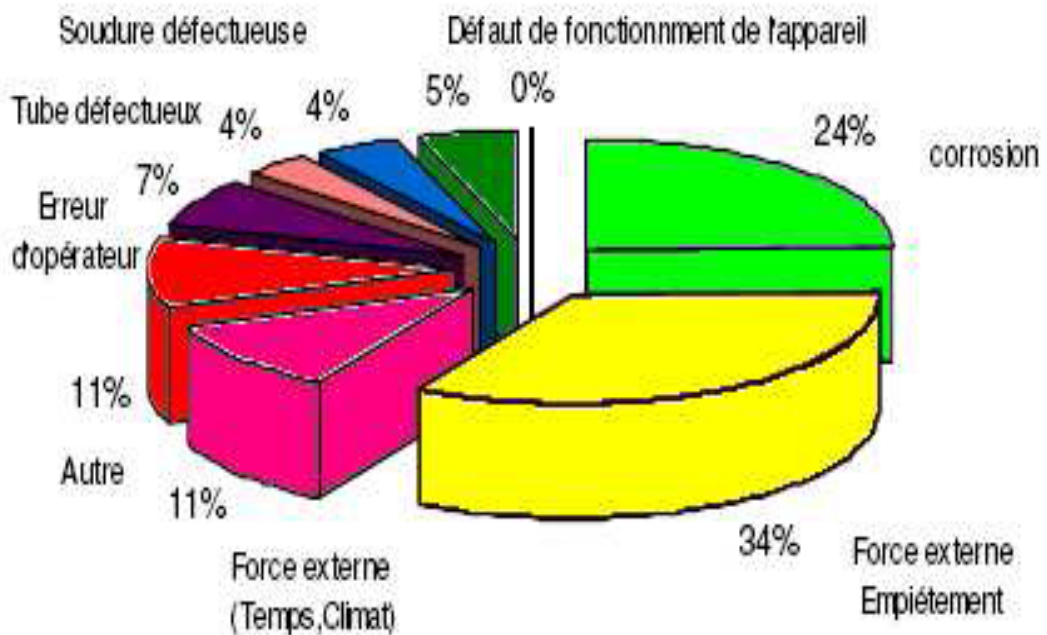
Compte tenu de la localisation géographique éloignée des ressources en énergies fossiles pétrole et gaz naturel des centres de consommation, l'acheminement de ces ressources sur des distances transcontinentales s'opère par navigation maritime et par pipelines (Gazoducs/Oléoducs).

D'importants réseaux de pipelines ont été construits depuis les années 60 et se développent toujours. La société algérienne SONATRACH (SH) possède et exploite un réseau de canalisation évalué à plus de 16000 Kms à des diamètres allant de 8 à 48 pouces, destiné au transport du gaz naturel et produits pétroliers des installations des gisements de Hassi R'mell (HR) et Hassi Messaoud (HM) au sud de l'Algérie vers les ports pétroliers et zones industrielles d'Arzew (AR) et Skikda (SK) au Nord.

Des investigations menées sur les tubes [57] à la station STT (Station de Traitement des Tubes) que DRC/SONATRACH (Direction de Réparation des Canalisations) à Bethioua (AR) exploite depuis plusieurs années ainsi qu'à la station Remchi (RM) à Tlemcen, ont fait apparaître la présence de nombreuses défaillances par pics de corrosion localisées ou uniformes et par fissuration ainsi que des

décollements des revêtements et leurs dégradations. Ces défaillances se sont produites dans le temps et elles se sont développées beaucoup plus sur la paroi externe des tubes en acier [57]. Leur propension à coalescer a créé un défaut suffisant pour conduire à la perforation des tubes. Selon le rapport d'expertises STT [58], ces défaillances se sont produites dans les sols agressifs présentant des eaux souterraines salines (*Macta Mostaganem*) et dans les sols argileux de type montmorillonite (*Medarreg, Tiaret*).

Les causes de défaillances des canalisations sont de diverses natures, elles peuvent se manifester soit par fuite, soit par rupture. La plus part de cas des défaillances sont causés par le matériau par des mécanismes de corrosion localisée ou de fissurations tel que la corrosion sous contraintes, mais il existe également d'autres problèmes liés aux défauts de soudage ou de mouvement de terrain (glissement du sol ; tremblement de terre,..) qui peuvent être la cause de dommage des pipelines enterrés.



**Figure 2.1** Causes de rupture de pipeline en cours d'exploitation.

Des agressions mécaniques extérieures peuvent être la cause où il arrive que les gazoducs soient endommagés ou perforés accidentellement lors de travaux d'excavation par des engins de chantier.

## 2.2 Présentation du site :

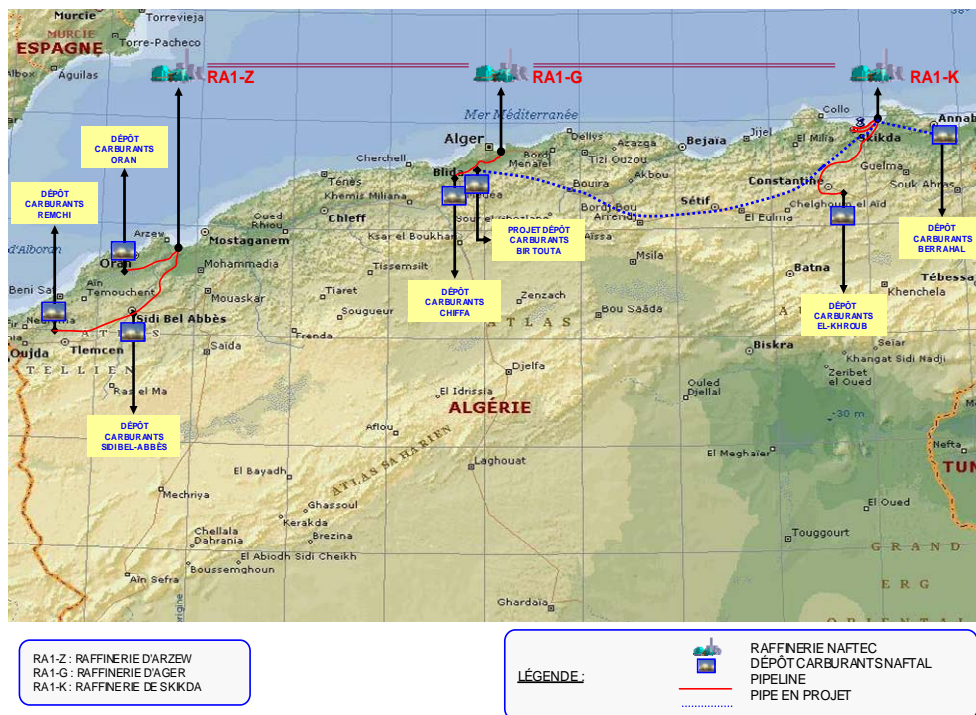
La **Sonatrach/TRC** dispose d'un réseau important de canalisations afin de transporter sa production d'hydrocarbures ainsi que celle des associés.

Les pertes liées à l'exploitation en cas d'arrêt d'une canalisation dues à une dégradation du métal sont très importantes.

D'où un programme de réhabilitation en fonction des priorités sans arrêt de l'exploitation est nécessaire et ce afin d'amortir le vieillissement, de réduire les pertes et de protéger l'environnement

**NAFTAL Branche Carburants** dispose de **385 Kms** de pipelines pour le transport des carburants multi produits (essence normale, essence super, gas oil et JET-A1). Ces pipelines en nombre de six (06) alimentent les dépôts de stockage primaires afin d'assurer le ravitaillement des différentes régions du pays.

Ce mode de transport est simple à exploiter et très avantageux, mais, il demeure exposé à des risques majeurs d'atteinte à l'environnement en cas de rupture ou d'explosion.



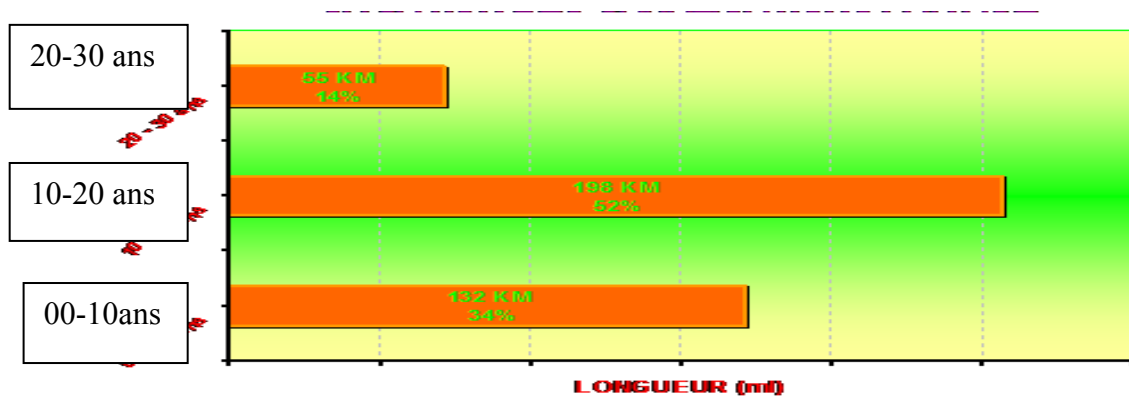
**Figure 2.2.** Réseau de pipelines d'hydrocarbures en Algérie et localisation des

dépôts en carburants

La ligne ASR de ce réseau relie le centre de raffinage a Arzew au centre de stockage des carburants a Tlemcen sur une distance de 168Km en passant par sidi bel abbes.

**Tableau 2.1.** Fiche technique des pipes en cours de réception

PIPE A.S.R	Ø	Longueur Km	Produit	Type revêtement	PS / T R	Ouvrages Concentrés	AMS
RA1Z – Dépôt sidi belabes	12’’	83.634	MP	PE	05	TD & TA	Août 2006
Dépôt sidi belabes – PC Sidi abdelli	10’’	58.542	MP	PE	02	TD & TA+SPI	en cours
PC Sidi abdelli – Dépôt Remchi	8’’	26.153	MP	PE	01	TD &TA+ PC	en cours



**Figure 2.3.** Historique des pipelines où 14% du réseau sont âgés de plus de 20 ans

A l’instar des autres canalisations, la canalisation « MP » nécessite plus de soins, d’entretien et de surveillance car il s’agit d’une canalisation qui date depuis 1989. La mise sous produit de cette dernière a surpris le personnel chargé de cette opération par des fuites aux différents endroits répartis sur le tronçon Ø8". A cet effet, et pour palier aux éventuelles fuites qui peuvent être survenues désormais sur les autres tronçons de la canalisation, nous décrivons par la suite les solutions pour résoudre a

ce problème.

### 2.3. Expertise de la ligne ASR

A l’instar des autres canalisations, la canalisation « ASR/MP » nécessite plus de soins, d’entretien et de surveillance car il s’agit d’une canalisation qui date depuis 1989.

La mise sous produit de cette dernière a surpris le personnel chargé de cette opération par des fuites aux différents endroits répartis sur le tronçon

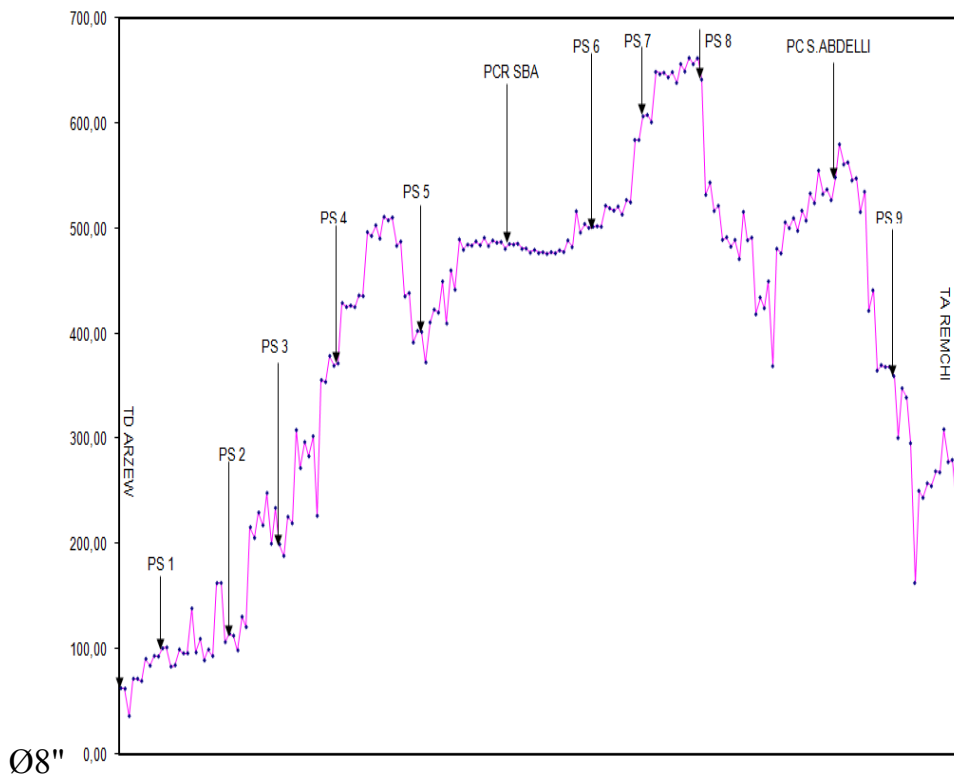


Figure 2.4. Tracé de la ligne ASR

#### 2.3.1.1. Matériaux de la ligne

Les matériaux de la ligne ASR ont été fabriqués en acier selon les normes API, de grade 5L X-52 et API 5 L X42 par l’usine algérienne de sidérurgie d’Annaba par des techniques d’amélioration de la microstructure par durcissement et refroidissement contrôlé. Les tubes, sont roulés et soudés en spirale.

##### 2.3.1.1.1. Composition chimique

Tableau 2.2 : composition chimique de l’acier API 5L X42

éléments	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Ti	V	Sn	Fe
----------	---	----	----	---	---	----	----	----	----	----	----	---	----	----

en poids	[%]	1	0.17	0.60	0.22	0.027	0.01	0.02	0.04	0	0	0.02	-	-	-	98.89
		2	0.18	0.61	0.23	0.26	0.008	0.03	0.03	0.02	0	0.03				98.58
		3	0.17	0.62	0.23	0.25	0.009	0.03	0.04	0.02	0	0.04				98.80

**Tableau 2.3 : composition chimique de l'acier API 5L X52**

éléments		C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Ti	V	Sn	Fe	
en poids	[%]	1	0.13	1.03	0.3	0.01	0.017	0.01	0.01	0.0	-	0.03	-	0.08	-	98.38
		2	0.13	1.01	0.28	0.009	0.016	0.02	0.02	0.03	-	0.02	0.0	0.58	-	97.885
		3	0.12	1.02	0.29	0.009	0.016	0.03	0.02	0.02	-	0.02	0.0	0.59	-	97.865

### 2.3.1.1.2. Caractéristiques mécaniques

**Tableau 2.4 : résultats d'un essai de traction pour l'acier API 5L X52**

Nombre d'essai	Rm (N/mm <sup>2</sup> )	Re (N/mm <sup>2</sup> )	Fm(KN)	FeL(KN)	FeH(KN)
1	419.345	316.805	10.064	7.603	7.714
2	407.101	315.274	9.770	7.567	7.677
3	423.936	332.109	10.174	7.971	8.081

Tableau : résultats d'un essai de traction pour l'acier API 5L X42

Nombre d'essai	Rm (N/mm <sup>2</sup> )	Re (N/mm <sup>2</sup> )	Fm(KN)	FeL(KN)	FeH(KN)
1	463.728	264.769	11.129	6.354	6.465
2	489.746	395.249	11.754	8.632	8.742

### 2.3.1.2. Système de protection anticorrosion de la ligne ASR

La ligne est protégée des agressions corrosives extérieures par une double protection passive par revêtement et active par protection cathodique dans le but de maintenir l'acier dans ses domaines de protection

#### 2.3.1.2.1. Protection passive

La fonction essentielle d'un revêtement est d'isoler physiquement, le plus parfaitement possible, le métal du milieu ambiant prévenant ainsi tout mécanisme de corrosion, et exempt de toutes défaillances. Toute imperfection ou défaut dans le revêtement constitue une zone potentielle d'amorce de corrosion et de fissuration. Deux procédés sont utilisés pour assurer cette protection :

- Enrobage pour les conduites enterrées
- Peinture pour les conduites aériennes

L'intérêt de protéger les canalisations à l'aide des revêtements est double. En effet, les processus de corrosion font intervenir l'eau en tant qu'électrolyte, et divers oxydants susceptibles de capter les électrons libérés par l'oxydation du métal.

Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits en créant une barrière physique. Ces revêtements épais (*quelques millimètres*) ont par ailleurs une fonction de protection mécanique du tube lors du remblai des fouilles, bien que ce ne soit pas leur rôle principal. Cette protection n'est cependant pas totalement efficace car l'expérience a montré que la majorité des défauts de revêtement constatés sur les canalisations a été créé par des pierres tombées sur le tube ou ayant poinçonné le revêtement.

Les mécanismes de protection par des revêtements peuvent être très complexes et dépendent de la nature des matériaux, des systèmes de revêtement utilisés, ainsi que des conditions de service.

**La SONATRACH** a utilisé lors du premier service des canalisations les revêtements organiques, à base de **brai de houille** ou de **bitume de pétrole**. Les **polyéthylènes** extrudés (**PE**) bi et tri-couches et **polyuréthanes** (**PU**) appliqués à l'extérieur des gazoducs et l'époxyde appliqué à l'intérieur, ont constitué la génération suivante.

#### **2.3.1.2.1.1. Revêtements hydrocarbonés:**

Les revêtements hydrocarbonés ont été effectués sur l'acier dès leur premier service en

1976, (*abandonnés actuellement au profit de revêtements à base de polyéthylène*). Pour ces revêtements, une distinction entre la notion de matériaux constitutifs du revêtement et celle de revêtement doit être faite. Il s'agit de produits composites épais, de 2 à 5 mm, constitués d'une matrice organique hydrophobe, à base de bitume de pétrole ou de brai de houille, et de fibres de renfort inorganiques, de type fibre de verre.

Ces revêtements sont constitués d'une part d'émaux obtenus à partir des résidus lourds de la distillation de pétrole brut ou par cokéfaction de la houille, et d'autre part

d'une matrice renforcée par des fibres de verre afin d'assurer la tenue mécanique du revêtement.

Le **bitume** est un mélange complexe issu de la distillation du pétrole, il est composé de produits classés en deux ou quatre familles selon les auteurs.

Les propriétés des bitumes ont été particulièrement étudiées par le monde pétrolier en raison des enjeux financiers liés à la possibilité de décomposer ces produits lourds en matières combustibles. Les constituants des **brais de houille** sont aussi très variés, et leurs caractérisations a fait l'objet de nombreuses études reprises dans les thèses de Couderc [59] et Delessard [60]. Jusqu'à présent ces deux types de matériaux étaient considérés comme identiques vis-à-vis des propriétés anticorrosion, et classés comme des revêtements de type **C**, tout en étant par ailleurs de nature chimique totalement différente. Le brai, en tant que sous-produit de la houille, est issu de la décomposition de matières végétale, tandis que le bitume est plutôt d'origine animale. De plus, ces deux types de matériaux sont a priori considérés comme chimiquement incompatibles. Une norme permet en pratique lorsque l'on se trouve en présence des deux revêtements d'origines inconnues, de vérifier leur éventuelle compatibilité.

- Si le bitume est appliqué sur le brai, il s'amollit et disparaît par écoulement tandis que le bitume reste exposé et vieillit rapidement;
- Si le brai est appliqué sur le bitume, il peut durcir et craquer.

Ceci était d'une importance capitale lors des réparations des revêtements il y a quelques décennies, il était absolument nécessaire d'utiliser le même matériau. A l'heure actuelle, les réparations sont simplifiées grâce aux bandes polymère pourvues d'adhésif et appliquées à froid, quelle que soit la nature du revêtement.

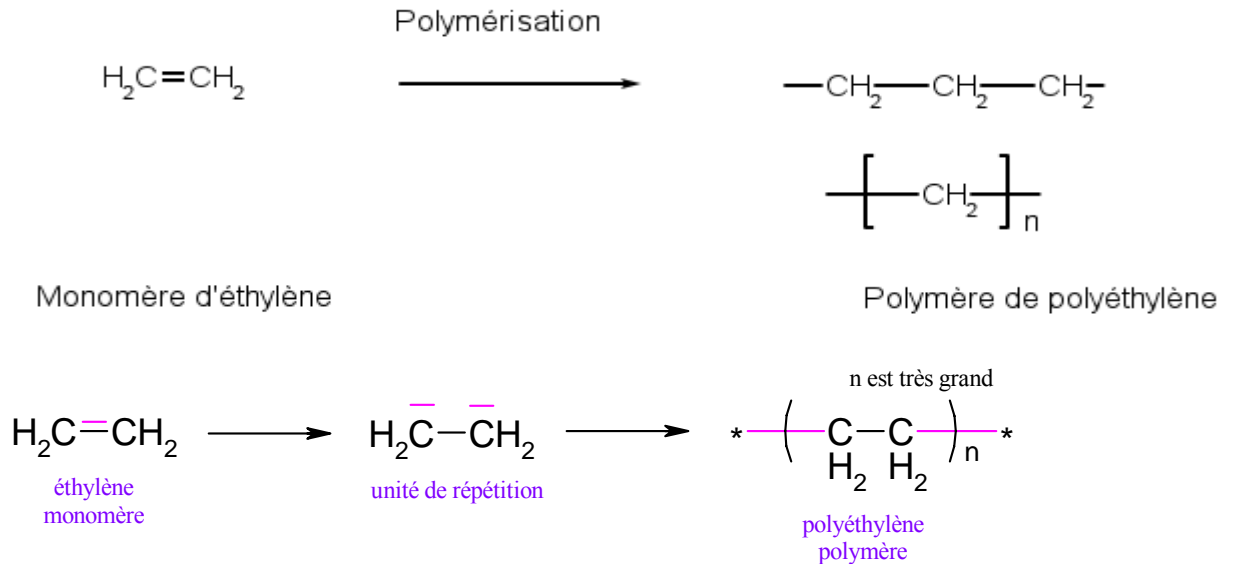
#### **2.3.1.2.1.2. Le Polyéthylène (PE)**

L'emploi du **PE** a commencé dès les années 80, grâce à ses meilleures propriétés physico- chimiques intrinsèques, et suite à l'abandon des revêtements hydrocarbonés en raison de leur toxicité [61] lors de la mise en œuvre. De ce fait, les ouvrages protégés par des revêtements hydrocarbonés ont au minimum vingt ans d'âge.

Le Polyéthylène ou polythène est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un plastique inerte [62]. Son nom vient du fait qu'il est le polymère



obtenu par la polymérisation des monomères d'éthylène ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) en une structure complexe de formule générique  $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$ :



**Figure 2.5. Polymérisation des monomères d'éthylène.**

Le **PE** est une des résines thermoplastiques les plus répandues dans le monde. Il possède une excellente résistance aux agents chimiques et aux chocs. Ils sont classés en fonction de leur densité (*basse ou haute*) qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau. Le polyéthylène est transparent, inerte, facile à manier et résistant au froid.

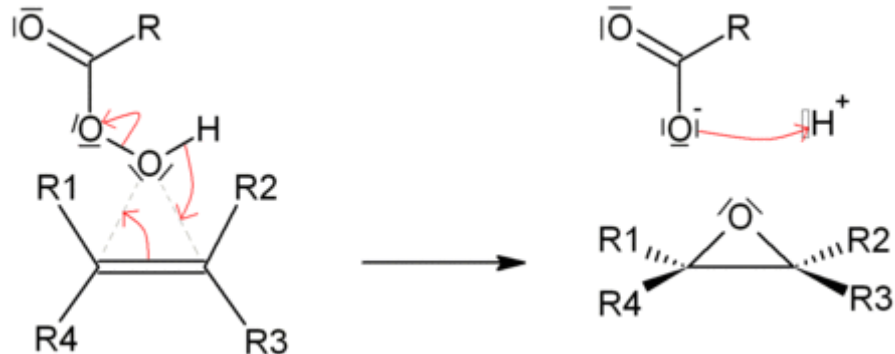
### 2.3.1.2.1.3. Epoxydes

Les polyépoxydes sont des résines thermodurcissables présentant de bonnes propriétés mécaniques, une bonne tenue en température, un faible retrait. Le terme exact est

polyépoxyde mais il est admis de parler d'époxyde et, par abus de langage, d'époxy. Les voies de synthèse les plus courantes passent par l'oxydation des alcènes.

La première alternative consiste à utiliser le dioxygène de l'air comme oxydant, et à le faire réagir avec l'alcène sur un catalyseur : l'argent. C'est la méthode utilisée pour la production industrielle. La seconde voie de synthèse utilise les acides peroxycarboxyliques - ou peracides, de la forme  $\text{R}-(\text{CO})-\text{OOH}$ , que l'on fait réagir directement sur l'alcène pour obtenir l'époxyde, ainsi que l'acide carboxylique

correspondant au peracide de départ. En général, on utilise l'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA) [63].



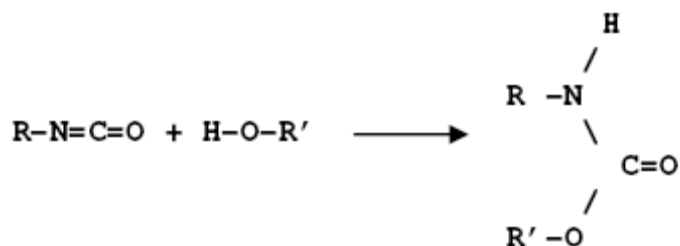
**Figure 2.6. Synthèse d'époxyde.**

Les principales familles de polyépoxydes sont :

- Le diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA), la résine la plus ancienne et la plus utilisée, elle est souvent mélangée à des résines plus performantes pour améliorer la souplesse ou la mise en œuvre ;
- Les diglycidyléther du bisphénol A et du tétrabromobisphénol A dont le comportement au feu est amélioré ;
- Les Novolaques (EPN) présentant une meilleure tenue en température et une résistance chimique accrue;
- Les éthers de glycidyle du méthylène dianiline (TGMDA);
- Les époxydes cycloaliphatiques avec des propriétés mécaniques, électriques, et de résistance au vieillissement supérieures.

#### 2.3.1.2.1.4. Polyuréthane (PU) :

Un **polyuréthane** (ou *polyuréthane*) est une résine thermodurcissable. On appelle uréthane, ou plus couramment "carbamate"[62], tout composé produit par la réaction d'un *isocyanate* et d'un *alcool* conformément à la réaction suivante :



En résine thermodurcissables, les polyols ou les isocyanate sont caractérisés entre autre par leur masse moléculaire et leur fonctionnalité. Les molécules peuvent contenir, un, deux, trois groupement voir plus en réagissant forment un réseau qui durcit le matériau de manière irréversible. Ces réactions sont favorisées par la température, c'est ce qui caractérise les polymères thermodurcissables, contrairement aux composés thermoplastiques, qui selon la variation de température, passent réversiblement de l'état liquide à l'état solide.

Les résines thermodurcissables ne change pas d'état sous l'action de la chaleur. Ils ont fait l'objet de choix de revêtement des tubes rénovés de la ligne GZ1 et sont d'une application récente. Selon les premières constatations du rapport d'expertise, ce type de revêtement possède beaucoup d'avantage par rapport aux revêtements précédent mais les risques de défaillance à l'application et en service ne sont pas tout à fait exclus. En application le problème d'existence de porosité par suite d'une discontinuité de la couche et la résistance mécanique où il a été constaté des fissures du revêtement par suite d'une dureté trop élevée [57]. Ces revêtements doivent avoir une résistance d'isolement électrique élevée (*hautement diélectrique*) en vue de s'opposer aux phénomènes électrochimiques tel que les potentiels provenant des courants vagabonds, et permettre de maintenir des potentiels négatifs à coûts réduits de la protection cathodique (CP) [61].

#### **2.3.1.2.1.5. Diffusion dans les revêtements :**

Les phénomènes de diffusion dans les polymères sont connus, les mécanismes sont fonction notamment du degré de réticulation, du taux de cristallinité,... Ils sont en général modélisables grâce aux deux lois de **Fick**.

On constate cependant une différence entre les revêtements denses et poreux. Dans le cas des revêtements denses, en dessous de la température de transition vitreuse (**T<sub>g</sub>**), il n'y a quasiment aucun phénomène de conduction ionique. Au dessus de **T<sub>g</sub>**, il peut y en avoir mais ils restent très limités.

Dans le cas des revêtements poreux, ce qui est souvent le cas des revêtements dégradés, les courants électriques de protection cathodique appliqués aux canalisations perturbent la diffusion, par des phénomènes d'électro-osmose, rendant

inappropriée l'utilisation du modèle **Fickien**. La migration des espèces corrosives telles que l'eau, en raison de son caractère polaire, est perturbée par le champ électrique appliqué. Il est à noter que, sauf cas rare et anormal de présence de lacune de matière dans le matériau, la pénétration d'eau est difficile. Dans le cas du **PE**, il s'agit essentiellement de dissolution/diffusion moléculaire au sein du matériau, tout au moins pour les épaisseurs adoptées pour les revêtements des canalisations.

Dans le cas des revêtements hydrocarbonés, cette pénétration est très limitée en raison du caractère hydrophobe du matériau, tant que l'intégrité du composite n'est pas dégradée (*les interfaces fibres de renfort/émail ne sont pas altérées*). Pour les revêtements hydrocarbonés et le PE correctement appliqués, il est de plus très peu probable qu'ils acquièrent une porosité en vieillissant en raison des conditions en service relativement peu agressives.

#### **2.3.1.2.2. Protection cathodique**

Elle est le complément indispensable de la protection par revêtement. La protection cathodique, revêt une importance primordiale pour leurs longues durées de vie d'exploitation. Elle offre l'avantage pratique de pouvoir être contrôlé aisément en de nombreux points de l'ouvrage protégé par de simples mesures.

Néanmoins cette protection ne peut être efficace que si :

- Les installations fonctionnent en permanence (Sans interruption)
- Le potentiel du métal de l'ouvrage à protéger est maintenu en tout point et dans le temps par rapport à l'électrolyte en dessous du seuil de protection
- Les défauts éventuels y compris ceux du revêtement sont éliminés du système.

Aussi, il est nécessaire de procéder à la vérification périodique du bon fonctionnement de toutes les installations de protection cathodique.

##### **2.3.1.2.2.1. Critères de protection**

Il existe plusieurs critères d'évaluation de la protection cathodique, le plus couramment utilisé est le critère de potentiel.

Des études théoriques, confirmées par la pratique, ont permis de définir pour chaque métal un potentiel d'immunité ou potentiel minimum de protection.

Le potentiel minimum de protection est de -850 mV par rapport à l'électrode de

référence impolarisable au sulfate de cuivre  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4^-$

#### **2.3.1.2.2.2. Moyens de protection cathodique**

Ils sont de trois sortes :

- La protection par soutirage de courant
- La protection par anodes réactives
- La protection en présence de courant vagabonds (drainage).

##### **2.3.1.2.2.2.1. Protection par soutirage de courant**

L'abaissement du potentiel est obtenu en reliant l'ouvrage à protéger à la borne négative (-) d'une source électrique de courant continu, la borne positive (+) sera reliée à une masse métallique enterrée (déversoir) pour fermer le circuit.

Généralement on dispose d'une source électrique de courant alternatif du réseau de distribution basse tension qu'il faudra abaisser et transformer en courant continu à l'aide d'une « transfo-redresseur ».

Le poste de soutirage comprend généralement :

- Un branchement électrique basse tension
- Un transfo-redresseur
- Une anode déversoir (Rail)
- Une prise de terre du transfo-redresseur
- Les câbles de liaison électrique entre :
  - ✍ Le transfo-redresseur (Borne -) et la conduite
  - ✍ Le transfo-redresseur (Borne +) et l'anode déversoir
  - ✍ Le transfo-redresseur et la prise de terre

##### **2.3.1.2.2.2.2. Protection par anode réactive**

Le mode de protection consiste à créer une pile en connectant le métal à protéger à un métal plus électronégatif dans un milieu ambiant. L'anode sacrificielle est généralement une pièce en Zinc ou au magnésium. Afin d'assurer une dissolution

régulière de l'anode et pour une répartition du courant, on constitue autour de celle-ci un milieu régulateur de corrosion appelé back-fill.

#### **2.3.1.2.2.3. L'électrode au sulfate de cuivre**

C'est un réservoir cylindrique en matière plastique obturé à sa base par un bouchon poreux et rempli d'une solution saturée de sulfate de cuivre dans laquelle plonge une tige en cuivre. Cette électrode sert de référence pour toute mesure de potentiel.

Pour la fiabilité de la mesure il faut prendre les précautions suivantes :

- La tige en cuivre soit propre et non oxydée
- La solution doit être saturée (Reste au fond des cristaux de sulfate de cuivre)
- Humidifier l'emplacement de l'électrode
- Eviter de placer l'électrode dans des endroits trop résistants

L'électrode soit placée au droit de l'axe de la conduite

#### **2.3.1.2.2.4. Protection en présence de courant vagabonds (Drainage)**

Quand une canalisation métallique se situe à proximité d'installations pouvant émettre des courants vagabonds dans le sol (courants continus), il est nécessaire d'établir une liaison électrique polarisée entre la conduite et la source émettrice pour éviter les risques de corrosion. Cette liaison polarisée (drainage) s'effectue entre l'ouvrage à protéger et le pôle négatif de la source émettrice.

##### **2.3.1.2.2.4.1. Constitution d'un poste de drainage**

Le poste de drainage est constitué de :

- D'une diode pour drainer les intensités élevées (Diode au silicium)
- D'une diode d'amorçage pour les faibles intensités (Diode de géranium)
- Des dispositifs de protection contre les surtensions accidentelles (Eclateurs, fusibles)
- Un ampèremètre monté sur le circuit afin de contrôler le fonctionnement du poste de drainage.

##### **a) Appareils et instruments de mesure**

Les principaux appareils et instruments de mesure de protection cathodique sont :

- Les multimètres
- Les shunts
- L'électrode
- Le détecteur de canalisation et de câbles électriques.

### **a.1) Les Multimètres**

Ce sont des appareils qui permettent à la fois des mesures de tension, d'intensité de courant alternatif et continu, et des mesures de résistance électrique.

La résistance interne de ces appareils est de l'ordre de  $R > 10 \text{ M}\Omega$ .

### **a.2) Détecteur des canalisations et des câbles électriques**

Le détecteur est utilisé pour le repérage du tracé d'une conduite métallique, des câbles électriques enterrés, ainsi que leur profondeur.

L'appareil se compose :

- D'un émetteur
- D'un récepteur
- D'une sonde
- D'un écouteur
- Il est obligatoire d'arrêter la protection cathodique lors d'une détection
- Pour des raisons de sécurité, il est formellement interdit d'installer l'émetteur dans une fosse à vanne ou dans des endroits non aérés
- Eviter de toucher aux câbles de liaison émetteur-conduite et émetteur-terre lorsque l'appareil de détection est en service.

### **2.3.1.3. Défaillances sur la ligne**

Cette expertise vise principalement à déterminer les causes des phénomènes de corrosion rencontrés et à dégager les paramètres principaux influant le cas étudié. Elle concerne :

- les formes de corrosion (corrosion sous contrainte, corrosion galvanique, corrosion sélective, corrosion par piqûre ou par crevasse,...)
- les métaux et alliages, revêtus ou non, traités ou non,

-les traitements de surface

#### **2.3.1.3.1. Détection des fuites**

La détection des fuites le long de la canalisation en condition dynamique est effectuée par la comparaison directe entre la quantité expédiée par le terminal de départ à Arzew et la quantité reçue par le poste de coupure et de reprise de Sidi Bel Abbès ou le terminal arrivée Remchi, ainsi que par la comparaison des valeurs de pressions transmises aux salles de contrôle des stations. Si une différence significative (supérieure à l'erreur du comptage) est détectée, donc une fuite est survenue sur la ligne, et le système de contrôle actif une alarme sur le DCS des stations concernées.

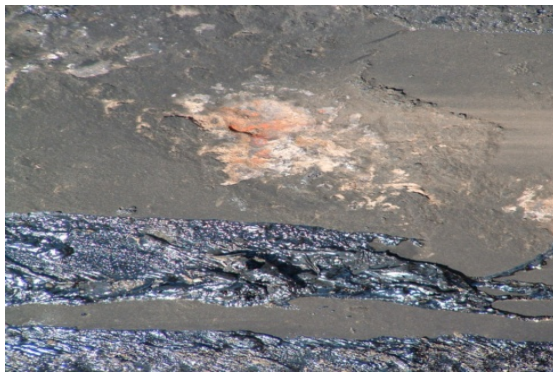
En condition statique, le contrôle de la canalisation est effectué par des indicateurs de pressions installés en amont et en aval de chaque ouvrage. Si une pression descend au dessous de la normale, une signalisation d'alarme est activée sur le DCS des stations concernées. Ce système de contrôle est complété par une surveillance par des opérateurs utilisant les indicateurs locaux « PI » installés sur chaque site et poste de sectionnement.

#### **2.3.1.3.2. Analyse de la répartition des piqûres de corrosion :**

Deux types de zones de piqûration non continues ont été observés. Les premières sont réparties suivant une extension longitudinale (*corrosion en surface*) et les seconds suivant une extension axiale (*corrosion en profondeur*). Ces piqûres sont réparties en trois types :

- Piqûres non continues de corrosions séparées dans la direction de la circonférence mais chevauchant dans la direction longitudinale;
- Piqûres non continues de corrosions situées sur la même ligne axiale séparée par des pèdoncules d'acier;
- Piqûres profondes non continues dans des surfaces corrodées moins profondes [65].





a)



b)



c)



d)



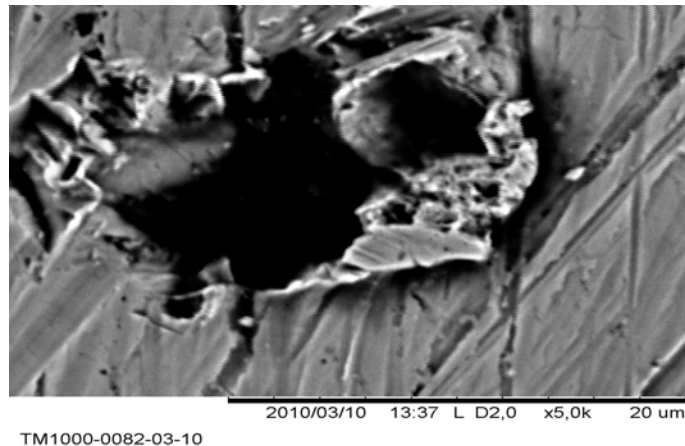
e)



f)

**Figure 2.7. Corrosion des pipelines**

**a) Corrosion externe    b) Corrosion MP Ø10" MP10" RA1G –fuite due à la corrosion MP Ø10" RA1G    c) Fuite due à la corrosion MP Ø8" RA1Z – petit lac    oran zone sebkha    e,f) Corrosion MP Ø8" remechi**



**Figure 2.8. Photo prise par microscope électronique à balayage d'une piqure de corrosion dans un pipeline grade API 5L X52**

#### **2.4. Analyse du sol sur le tracé de ligne ASR**

##### **Sondage S1**

- 0.00m-0.6m: Terre végétale encroûtée
- 0.50m-1.6m: Encroûtement grésocalcaire rose beige.
- 1.60m-6.50m : Marnes brunâtres légèrement sableuse vers le sommet devenant verdâtres vers la base.
- 6.5-8.20m: Grés calcaire grisâtre.
- 8.20m-10.0m: Marnes verdâtres feuilletée.

##### **Sondage S2**

- 0.00m-0.50m : Terre végétale (argile brunâtre sombre concrétionnée).
- 0.50m-2.00m : Encroûtement grésocalcaire rose beige.
- 2.00-4.50m : Argile brunâtre sableuse enrobant des fragments calcaires.
- 4.50m-10.0m: Marnes verdâtres renfermant des fragments calcaires devenant feuilletées vers la base et intercalées d'un banc de grés calcaire entre 5.80m et 7.10m

#### **2.5. Choix du milieu agressif :**

Des excavations des sites, réalisées sur le réseau de pipelines Algérien ont permis de déterminer quelques compositions chimiques typiques qui sont reportées dans le tableau 2.1.

Le critère d'agressivité de l'acier adopté est principalement les teneurs en chlorures et en sulfates. La reconstitution de la composition chimique du sol agressif d'après ces résultats est regroupée dans le tableau 2.2.

#### **Tableau 2.9. Composition chimique de l'extrait de sol corrosif de différents sites Si de**

la ligne ASR.

Sites S <sub>i</sub>	Masse (mg/l)					
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
S <sub>1</sub>	94.60	56	7.60	76.90	736	117
S <sub>2</sub>	18.96	16.44	11.70	47.33	458.40	183
S <sub>3</sub>	-	-	6	7.80	74	218

**Tableau 2.10. Composition chimique du sol le plus agressif parmi plusieurs sites Algériens de pipelines [1].**

composant	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Masse (mg/kg)	3780	5808	819	13774	55104	122

## 2.5. Causes des incidents dans les canalisations d'hydrocarbure

### Corrosion externe 84%

- **Mauvaise application initiale des revêtements due essentiellement à l'insuffisance de suivi et de contrôle lors de la pose ;**
- Insuffisance et/ou inexistence de la protection cathodique ;
- Agressivité du sol

### Corrosion interne 12%

- Présence d'eau contaminée par les BSR (bactéries sulfato-réductrices) ;
- Temps de décantation insuffisant dans les réservoirs de stockage ;
- Inefficacité et/ou absence de traitement du produit transporté ;
- Insuffisance d'opération de ramonage (envois de sphères, racleurs).

### Incidents

- Arrêts fréquents de l'exploitation
- Perte de produit ;
- Risque de pollution de l'environnement ;
- Danger d'explosion et/ou incendie ;
- Coût de réparation onéreux ;

- Délais de livraison plus longs ;
- Manque à gagner.

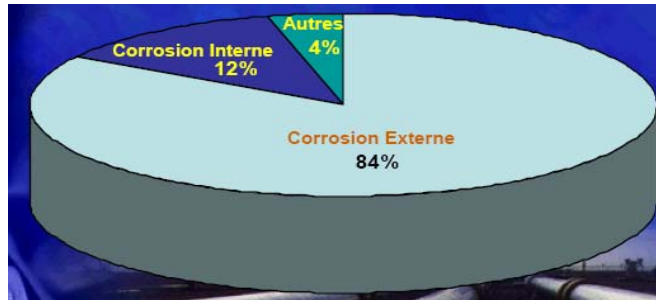


Figure 2.15. Répartition des causes d'incidents pour les pipelines

## 2.6. Conclusion

Les matériaux des canalisations enterrées pour le transport des hydrocarbures raffinés sont en acier micro allié et sont exposés à des risques de détérioration par corrosion lorsqu'ils sont sollicités par l'environnement de sol et que le système de protection fait défaut, soit de leur fonction par le transport de fluides corrosifs.

Nous sommes intéressés dans ce travail à la ligne ASR/MP en acier API 5L X-52 et X42 de transport multi fluide de produits raffinés exploité par NAFTAL/SONATRACH reliant la raffinerie d'Arzew (RAIZI) au centre de distribution et de stockage (CDS) de Remchi en passant par sidi Bel Abbes sur une longueur de 168 Kms. Des études d'expertise de la ligne ont montrées que les défaillances par corrosion sont largement réparties sur les surfaces et se sont produit dans les zones où les sols sont extrêmement corrosifs et loin d'être des milieux homogènes. L'étude du milieu corrosif comporte l'étude en milieu aqueux des propriétés intrinsèques de sols prélevés sur site; ainsi que l'étude du comportement électrochimique de l'acier dévêtu prélevé sur site, dans une solution de sol prélevée et une solution simulée. Des tests potentiodynamiques ont été effectués sur des échantillons d'acier prélevés de tubes endommagés dans des solutions synthétiques.

**Les objectifs de l'étude :**

- Caractérisation des matériaux
- Développer les Critères de localisation et d'amorçage des piqures de corrosion
- Etude potentiodynamique de la corrosion par le sol des aciers pipelines
- Étude paramétrique
- Développement d'un modèle numérique pour une piqure de corrosion
- Simulation par COMSOL Multi physiques
- **La combinaison entre l'environnement, la contrainte et la métallurgie des aciers est un critère de propagation d'une piqure de corrosion?**

# CHAPITRE III

## Matériels et méthodes

### 3.1. Introduction

La problématique de l'étude étant définie, nous exposerons dans ce chapitre les méthodes d'étude de la corrosion en laboratoire en simulant le phénomène de dégradation de l'acier par corrosion et en présentant le matériel adéquat, bien que les conditions de terrain ne puissent pas être reproduites intégralement. Cette étude sera complétée par l'exposition de l'acier dans des milieux corrosifs en présence des inhibiteurs de corrosion.

Dans un premier temps, les matériaux étudiés seront présentés en regard de leur composition chimique, microstructure, et leurs caractéristiques mécaniques. Dans une seconde étape, les conditions expérimentales relatives au milieu de test, qui ont été définies sur la base des indications du contexte industriel et des méthodes d'études de la corrosion en laboratoire.

Nous nous intéresserons tout particulièrement au choix du milieu électrolytique et à la description du banc du test. Le comportement électrochimique et l'interface de l'acier avec le milieu corrosif de sol seront évoqués.

### 3.2. Caractérisation du matériau d'étude

#### 3.2.1. Matériau d'étude

Dans cette thèse, deux aciers micro alliés été étudiés :

Les prélèvements d'échantillons ont été effectués à la station Naftal Ramchi sur des tubes fabriqués en 2004 et jamais étaient en service Ces tubes, de 8" de diamètre, sont roulés et soudés en spirale. Ils ont été fabriqués selon les normes API, de grade 5L X- par l'usine algérienne de sidérurgie d'Annaba par des techniques d'amélioration de la microstructure par durcissement et refroidissement contrôlé.

Les matériaux d'étude sont les aciers micro allié de norme comme suit API 5 L X42, API 5 L X52, destinées pour la fabrication des tubes hélicoïdaux. Les aciers présentent une fine microstructure de type ferrito- perlitique.

##### 3.2.1.1. Composition chimique

La composition chimique du matériau a été faite par analyse spectrophotométrie sur machine type « SPECTRO Rp 212 » disponible au niveau de l'usine ALFON à Oran

*Tableau 3-1 : Composition chimique de l'acier X42 étudié*

Eléments	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Ti	V	Sn	Fe	
[%]	1	0.17	0.60	0.22	0.027	0.01	0.02	0.04	0	0	0.02	-	-	-	98.89
en	2	0.18	0.61	0.23	0.026	0.008	0.03	0.03	0.02	0	0.03				98.58
poids	3	0.17	0.62	0.23	0.025	0.009	0.03	0.04	0.02	0	0.04				98.80

**Tableau 3-2 : Composition chimique de l'acier X52 étudié**

éléments		C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Ti	V	Sn	Fe
en poids	1	0.13	1.03	0.3	0.01	0.017	0.01	0.01	0.0	-	0.03	-	0.08	-	98.38
	2	0.13	1.01	0.28	0.009	0.016	0.02	0.02	0.03	-	0.02	0.0	0.58	-	97.885
	3	0.12	1.02	0.29	0.009	0.016	0.03	0.02	0.02	-	0.02	0.0	0.59	-	97.865

### 3.2.2. Etude métallographique :

L'observation simple d'un objet métallique ne donne pas de renseignement particulier ;

L'étude métallographique est un moyen de contrôle essentiel de la structure micrographique des matériaux métalliques.

L'étude de la structure et des propriétés des métaux et de leurs alliages nécessite un polissage parfait des échantillons témoins.

Le temps de polissage doit être rationalisé au maximum pour passer à la réalisation de macrographie ou de micrographie. Une bonne interprétation passe par une excellente qualité de l'image et la qualité de l'observation dépendra de 3 étapes :

#### 3.2.2.1. Prélèvement des échantillons :

En dehors des problèmes généraux de prélèvements de matière dans une série d'objets en vue de l'analyse ou de l'examen des matériaux, se pose ici un problème particulier, à savoir l'hétérogénéité toujours possible d'une pièce bien déterminée : l'hétérogénéité peut être d'ordre chimique ou physique. La quantité de métal à prélever, l'endroit et le sens de prélèvement sont fonction du type d'observation à effectuer et de l'enchaînement des essais ultérieurs.

Le découpage se fait par les méthodes d'usinage classiques ou par tronçonnage, oxycoupage ou méthodes apparentées.

Les effets perturbateurs du découpage sont avant tout d'ordre thermique et d'ordre mécanique (*écrouissage*), l'effet thermique affectant le métal sur plusieurs millimètres de profondeur.

Il est important de noter que, même par meulage ou tronçonnage sous eau, la température superficielle, sur 0,01 mm de profondeur par exemple, peut largement dépasser 200°C et, par conséquent, affecter nombre de structures instables et même induire des microfissures très superficielles.



### 3.2.2.2. Polissage :

Les échantillons sont passés successivement sur différents papiers dont les grains ont une finesse décroissantes (120, 180, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000). Puis, on utilise une toile sur laquelle on dépose des diamants artificiels de taille maîtrisée (3  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ ), soit en pulvérisant un aérosol, soit en étalant une pâte.



a)



b)

*Figure 3.1 : a) polisseuse a pate diamanté b) polisseuse a papiers abrasives*

### 3.2.2.3. Nettoyages des échantillons

Les échantillons subit une opération de nettoyage dans un bain a ultrason tel que les pièces usinés sont rincé avec de l'eau distillé et de l'acétone afin d'éliminer tout trace d'impureté



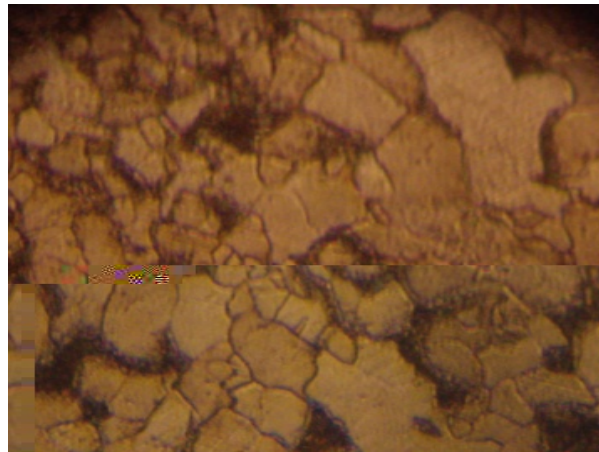
*Figure 3.2 : Bain à ultrason*

### 3.2.2.4. Attaque chimique

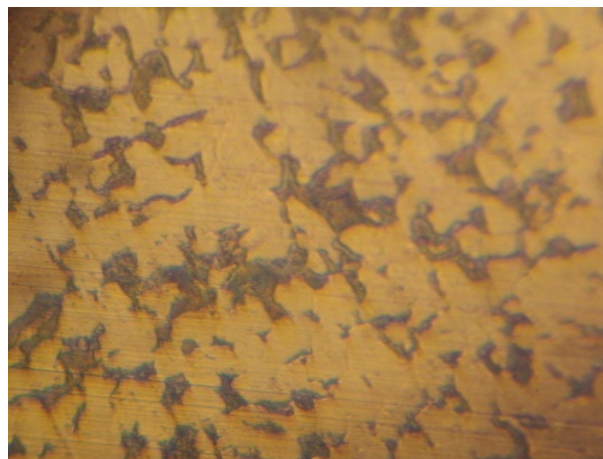
L'attaque micrographique donne des différences de relief ou de coloration entre les différents constituants ou entre les cristaux différemment orientés d'une même phase, ce qui permet de les observer.

Elle peut dans certains cas révéler des inégalités de concentration des solutions solides. Pour révéler la structure de l'acier **5L X-52** et l'acier **5L X-42** il est préférable d'utiliser le Nital 5% (5 ml d'acide nitrique + 100 ml d'éthanol pur), durée d'attaque 20s à 30s (à  $T^\circ$  ambiante). Les échantillons ont ensuite lavés avec de l'eau distillée et bien séchés.

Les aciers X52 X42 présentent une microstructure de type ferrito-perlitique à prédominance ferritique avec des amas de perlite. La taille de grain est en moyenne de 5 à 10  $\mu\text{m}$ .



*Figure 3.3 : Microstructure de l'acier API 5L X42 (x500)*



*Figure 3.4 : Microstructure de l'acier API 5L X52 (x500)*

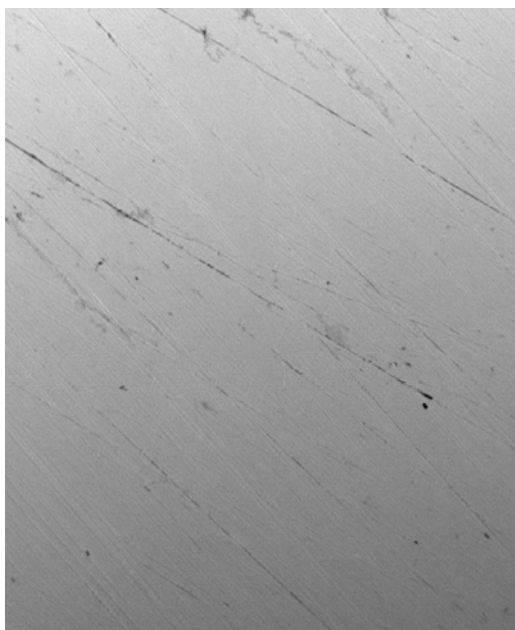
*Tableau 3-3 : Fraction en perlite dans les deux aciers*

échantillons	X42	X52
$f_{\alpha}$ (%)	0.96	0.9539
$f_{\alpha} = (6.67 - f_c) / (6.67 - 0.01)$		(3.1)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.



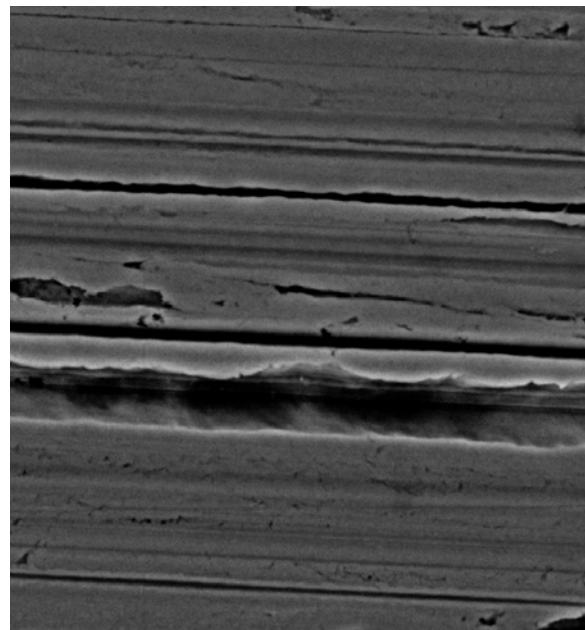
*Figure 3.5 : Microscope électronique à balayage*



TM1000-009-04-10

2010/04/06 10:00 L D1,9 x200 500 um

*a)*



TM1000-0063-03-10

2010/03/08 15:27 L D2,1 x5,0k 20 um

*b)*

*Figure 3.6 : Observation en microscopie électronique en balayage de surface de l'acier*

*a) API 5L X42*

*b) API 5LX52*

### 3.3. Caractéristiques mécaniques

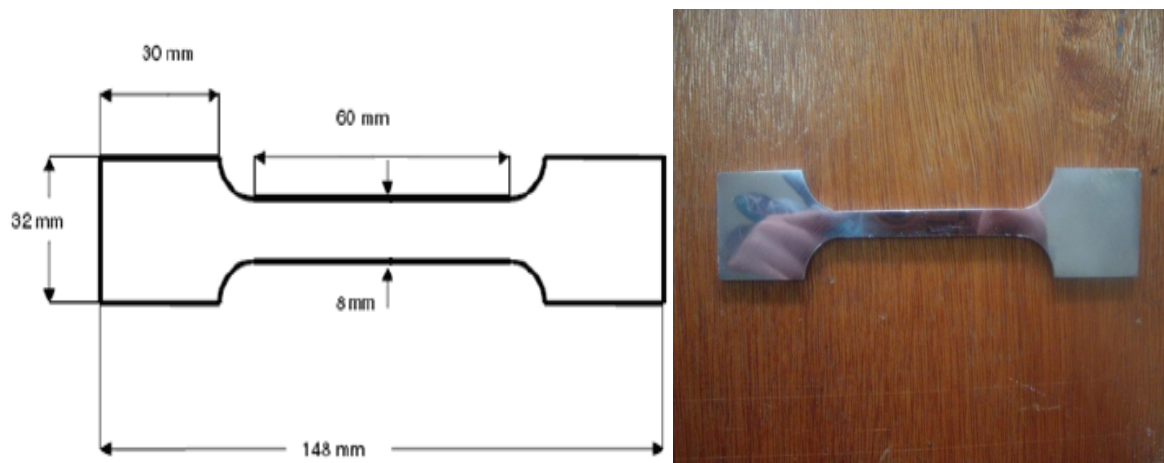
#### 3.3.1. Essai de traction :

Nous avons effectués l'essai de traction sur les éprouvettes soigneusement préparées à l'atelier mécanique de l'université de Tlemcen. L'essai a été effectués au laboratoire de génie civile l'université de Tlemcen, sur machine universelle type de Machine

« Spécial métal SP » avec entraînement hydraulique central, capacité entre 400 et 2.000 KN.

L'essai de traction consiste à exercer, sur un barreau prismatique ou cylindrique, des efforts croissants qui vont le déformer puis le rompre.

Les dimensions des éprouvettes ont été préparées par nous, selon la norme française NF EN 100002-1 (Figure 3.7).



*Figure 3.7: Schéma d'éprouvette de traction.*

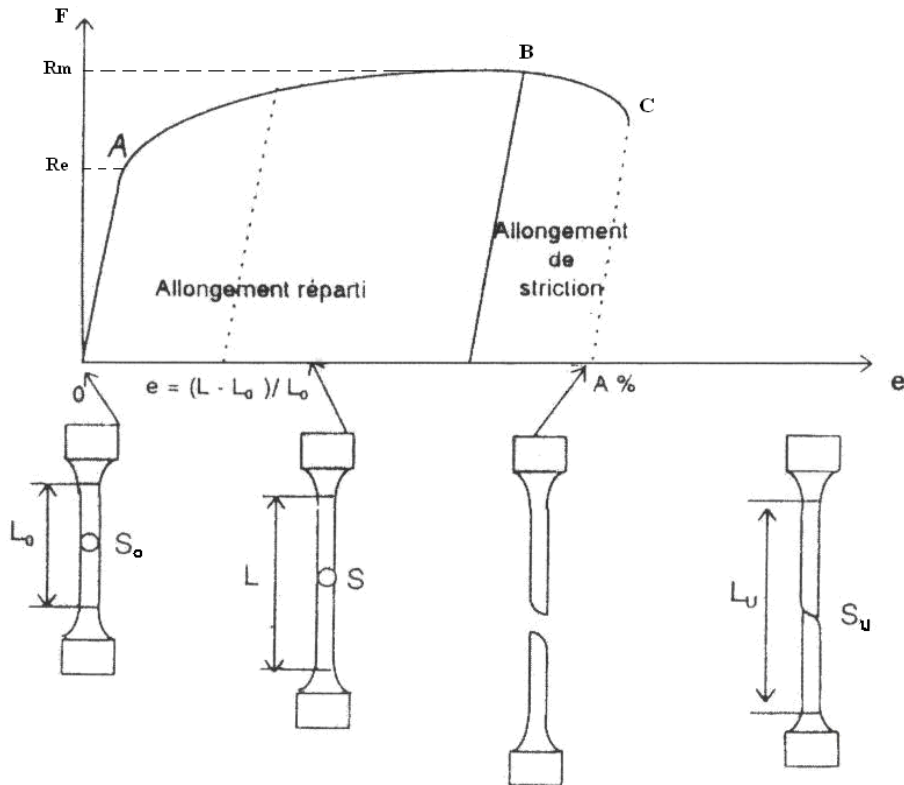
L'examen du diagramme effort-allongement (Figure 3.8) fait apparaître plusieurs domaines :

Un domaine ELASTIQUE OA dans lequel les déformations sont réversibles ;

Un domaine PLASTIQUE AC dans lequel les déformations sont permanentes de A à B.

Les déformations sont homogènes (ou réparties) et de B à C elles ne sont plus homogènes (elles sont localisées) par suite de la striction qui précède la rupture.

Certains diagrammes présentent en A un palier de charge (appelé parfois palier de limite d'élasticité) qui précède le domaine des déformations plastiques et dans lequel les déformations sont mixtes (partiellement élastiques et partiellement plastiques).



**Figure 3.8:** Diagramme effort-allongement d'essai de traction.

#### La ligne OA :

Elle est pratiquement droite.

Il y a proportionnalité entre les efforts (**F**) et les allongements correspondants ( $\Delta L$ ).

Ces allongements sont temporaires, donc les allongements sont élastiques (*ils sont uniformément répartis dans la longueur*), la limite d'élasticité se situe dans cette région.

#### Zone AB :

Les allongements ne sont plus proportionnels aux efforts appliqués à l'éprouvette. Les allongements croissent plus vite que les efforts qui les provoquent et ils sont permanents.

L'effort maximal enregistré au cours de l'essai est **F<sub>m</sub>**.

Quelquefois, on trouve une zone entre **A** et **B** correspondant à des glissements internes. C'est une phase de transition entre les déformations élastiques et les déformations élastiques et les déformations permanentes.

#### Zone BC :

A partir de cet instant, l'éprouvette s'étrangle, l'allongement se répartit donc sur une section inférieure à celle de l'éprouvette initiale. Il y a striction puis rupture.

### 3.3.1.1. Caractéristiques déterminées :

a)- **Contrainte de limite élastique  $R_e$  :** 
$$R_e = F_e / S_0 \quad (3.2)$$

$R_e$  : contrainte de limite élastique ( $N/mm^2$ );

$F_e$  : charge de limite élastique (N);

$S_0$  : section initiale de l'éprouvette ( $mm^2$ ).

b)- **Résistance à la rupture à l'extension :** 
$$R_m = F_r / S_0 \quad (3.3)$$

$R_m$  : résistance à la rupture ( $N/mm^2$ );

$F_r$  : charge de rupture (N).

c)- **Allongement total de rupture :** 
$$a_r = L_u - L_0 \quad (3.4)$$

$a_r$  : allongement totale de rupture (mm);

$L_u$  : longueur ultime entre repère avant rupture de l'éprouvette (mm);

$L_0$  : longueur initiale de l'éprouvette (mm).

d)- **L'allongement pour cent (A%) :** 
$$A = 100 (L_u - L_0) / L_0 \quad (3.5)$$

e)- **Module d'élasticité (E) :** 
$$E = R_e / a \quad (3.6)$$

$a$  : allongement de limite élastique (mm);

Pour tous les aciers  $E = 200\,000\, N/mm^2$ .

f)- **Coefficient de striction (Z) :** 
$$Z = 100. (S_0 - S_u) / S_0 \quad (3.7)$$



*Figure 3.9 : machine de traction.*

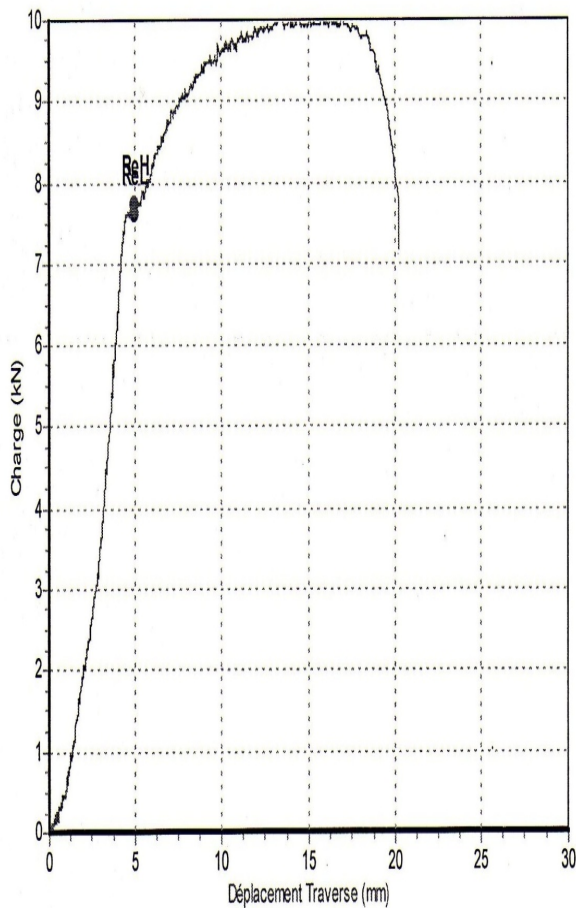
## 3.3.1.2. Résultats de l'essai de traction :

Tableau 3-4 : Caractéristiques mécanique de l'acier X52

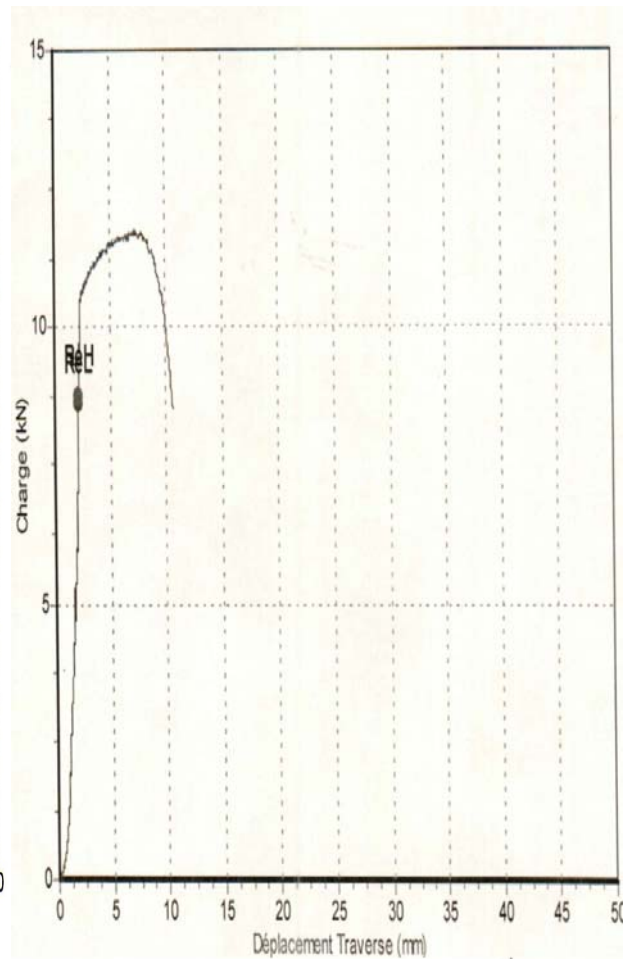
Nombre d'essai	Rm (N/mm <sup>2</sup> )	Re (N/mm <sup>2</sup> )	Fm(KN)	FeL(KN)	FeH(KN)
1	419.345	316.805	10.064	7.603	7.714
2	407.101	315.274	9.770	7.567	7.677
3	423.936	332.109	10.174	7.971	8.081

Tableau 3-5: Caractéristiques mécanique de l'acier X42

Nombre d'essai	Rm (N/mm <sup>2</sup> )	Re (N/mm <sup>2</sup> )	Fm(KN)	FeL(KN)	FeH(KN)
1	463.728	264.769	11.129	6.354	6.465
2	489.746	395.249	11.754	8.632	8.742



a) X52



b) X42

Figure 3.10: a) Courbe de traction pour un essai de traction pour l'acier X52  
 b) Courbe de traction pour un essai de traction pour l'acier X42

### 3.3.1.3. Essai de dureté :

La définition généralement adoptée est la suivante : la dureté est la résistance qu'un corps oppose à la pénétration par un autre corps plus dur.

Dureté Rockwell

Les mesures de dureté par rebondissement ou par rayure dureté Shore

Echelle Rockwell c (HRC)

Le pénétrateur est un cône de diamant auquel est appliqué une charge de 1470N cette échelle est destinée aux métaux durs ayant une résistance supérieure à  $1000\text{N/mm}^2$

Echelle Rockwell B

Le pénétrateur est ici une bille d'acier de 1.59 mm de diamètre soumise à une charge de 980N cette échelle est utilisée pour mesurer les aciers dont la résistance est comprise entre 340 et  $1000\text{N/mm}^2$

L'essai se déroule en trois phases :

- application sur le pénétrateur d'une charge initiale  $F_0 = 98\text{ N}$  (soit 10 kgf). Le pénétrateur s'enfonce d'une profondeur initiale  $I$ . Cette profondeur étant l'origine qui sera utilisée pour mesurer la dureté Rockwell ;
- application d'une force supplémentaire  $F_1$ . Le pénétrateur s'enfonce d'une profondeur de  $P$  ;
- relâchement de la force  $F_1$  et lecture de l'indicateur d'enfoncement.

La valeur de  $r$  étant l'enfoncement rémanent obtenu en appliquant puis en relâchant la force  $F_1$ .

La valeur de dureté est alors donnée par la formule suivante :

- **Échelle B, E et F**

$$HRB = 130 - r$$

- **Échelle C**

$$HRC = 100 - r$$

Une unité de dureté Rockwell correspondant à une pénétration de 0,002 mm.



*Résultats des essais**Tableau 3-6: dureté de l'acier X42*

Acier	X42	X52
Dureté Rockwell	17point	13point

*Figure 3.11: Appareil de mesure de dureté Rockwell*

### 3.4. Essais de corrosion

#### 3.4.1. Préparation de la solution simulée de sol

Nous avons reconstitué la composition de sol en une solution simulée de sol appelé solution simulée de sol (tableau 3.7)

**Tableau 3-7 :** Composition chimique de la solution simulée de sol algérien (g/L)

Composant	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
concentration (g/L)	2.00	29.04	1.82	22.69	37.48	0.16

- Conductivité=65.5ms/cm
- PH=8.8

Pour les mesures gravimétriques on a utilisé une balance analytique avec une précision de  $10^{-6}$ , cet appareil a été soigneusement étalonné et nettoyé avant chaque mesure.

Il est à remarquer que les plus importantes proportions dans cette composition ionique sont celle du clore et du SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.



a)



b)

**Figure 3.12.** a) Balance analytique b) Préparation de la solution simulée de sol

### 3.4.2. Prélèvement d'échantillon, de sol

L'échantillon à traité (sol) a été prélevé soigneusement d'un site où un pipeline était enterré à 1.5m de la surface de la terre.

#### **-Mode de prélèvement**

Le prélèvement des échantillons a été effectué avec le plus grand soin afin d'éviter toute erreur pouvant provenir de la contamination ou de la pollution par des produits étrangers, les échantillons ont été mis dans des sacs noirs. Les échantillons prélevés sont représentatifs de la masse de sol algérien.

#### **-Echantillonnage**

La prise d'échantillon est variable d'une part suivant l'importance du lot de matières à échantillonner et d'autre part suivant son homogénéité. La préparation de l'échantillon prélevé va subir toute une série d'opérations pour obtenir un échantillon représentatif où s'effectueront tous les essais de laboratoire. L'échantillon prélevé a subi l'opération de tamisage sur tamis vibreur avec un calibrage granulométrique de 4mm après broyage de manière à rendre la matière la plus fine possible pour les essais de laboratoire.

Les échantillons vont subir ensuite une opération de filtrage avec de l'eau distillée afin d'avoir une solution filtrée représentative de sol pour éliminer toutes traces des éléments organiques qui peuvent infecter nos résultats.



**Figure 3.13** : Pipeline en phase d'enterrement.

### 3.4.3. Inhibiteur de corrosion:

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.

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 duquel il se trouvera. Nous établirons d'abord quelques généralités sur le comportement des inhibiteurs, qui seront étayées par quelques exemples ponctuels, puis nous examinerons plus en détail les grandes classes d'inhibiteurs.

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 charge électronique) ;

➤ l'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal ou dans la zone contiguë à celle-ci).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- **l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif** ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;

- **le renforcement d'une barrière préexistante**, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;

- **la formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif**, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les

processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques de pH du milieu. [57]

#### 3.4.3.1. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il ne semble donc pas nécessaire de développer une approche particulière de ces méthodes. Quelques points méritent cependant d'être soulignés.

-Il faut distinguer entre essais à réaliser :

**(a)** sur une surface métallique propre ;

**(b)** sur une surface déjà recouverte d'un produit de corrosion.

La plupart des essais de laboratoire, en particulier les essais de type électrochimique, sont effectués dans les conditions **(a)**, ce qui semble en partie justifié par le fait qu'il sera en général très difficile de reproduire, dans des essais artificiels, une couche de produits identique à celle se formant naturellement.

Les essais dans les conditions **(b)** peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà initié.

-Il est nécessaire de respecter les rapports entre la surface du métal, le volume du réactif et la concentration de l'inhibiteur, dans la mesure où ce dernier peut être consommé en fonction du temps, la vitesse de consommation dépendant naturellement des rapports indiqués.

-Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. [58,59]

### 3.4.3.2. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice.

Les expressions les plus courantes sont :

- **le taux d'inhibition**, le plus souvent utilisé :

$$E\% = \frac{U_0 - U}{U_0} \quad (1)$$

Où  $U_0$  est la mesure de la corrosion (vitesse de corrosion, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur, et  $U$  la mesure en présence d'inhibiteur ;

- **le coefficient d'inhibition** :

$\gamma = \frac{U_0}{U}$  qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition

devient très élevé.

- **la concentration minimale efficace (cme)**, qui ne fait pas référence au comportement du système en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini.

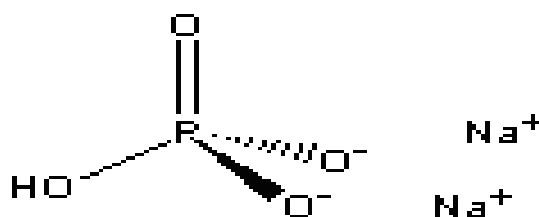
### 3.4.3.3. Choix d'inhibiteur :

- **Les polyphosphates** sont des produits minéraux obtenus par polycondensation d'orthophosphates, caractérisés par la répétition du même motif structural  $PO_3M$ . Ces polymères se présentent sous forme de chaînes, plus ou moins longues, plus ou moins ramifiées. Leurs applications essentielles concernent la prévention de l'entartrage et la stabilisation du fer et du manganèse.

Les polyphosphates sont décomposés par l'eau (hydrolyse) dès leur mise en solution. La vitesse d'hydrolyse, faible à température ambiante (10 - 20°C), s'accélère avec l'élévation de température pour devenir quasi instantanée à l'ébullition.

L'inhibiteur utilisé est le PHOSPHATE DISODIQUE sa formule chimique est:  $Na_2HPO_4$  (Hydrogéo-monophosphate disodique) ; son poids moléculaire égale à 141,98.

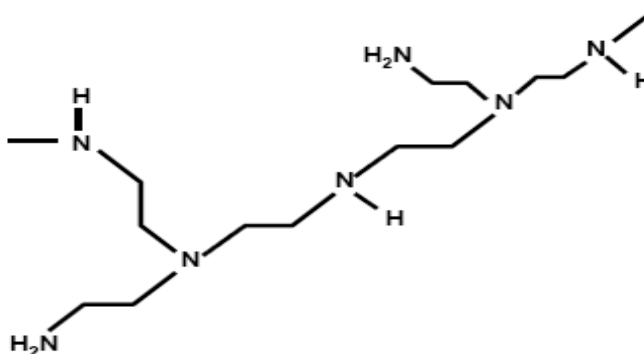
L'hydrogéo-phosphate disodique est une poudre blanche hygroscopique inodore.



- **Borate de sodium** ou borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), de l'arabe *bawraq* ou du persan *boûraq* (blanc - brillant) est un minéral de bore appelé aussi tétraborate de sodium décahydraté ou borate de sodium. Le borax est un sel inodore et incolore, qui se présente sous forme de paillettes ou de poudre. Il peut être irritant. Sa variante déshydratée  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  est appelée Tincalconite.
- **Lupasol SK**

**Composition chimique:** Lupasol est un produit polymère amine basé sur le homopolymère polyéthylèneimine.

On décrit le Polyéthylèneimine sous la formule générale suivante :  
 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH})_n -$  ;  $n = 10 - 105$



- **Azote d'ammonium**

L'ion ammonium (de formule  $\text{NH}_4^+$ ) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ; Il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniac ionisée.

Azote sous forme d'ammonium ou azote assimilable : Portion de l'azote total disponible à l'assimilation par les végétaux. Surtout de l'azote sous forme d'ammonium mais peut également inclure de l'azote sous forme de nitrate.

Ammonium  $\text{NH}_4^+$  est un ion positif (cation) alors il est peu mobile dans le sol. Comme le sol est chargé négativement,  $\text{NH}_4^+$  est bien retenu par les charges négatives du sol (charges négatives : matière organique et de l'argile du sol)  $\text{NH}_4^+$  Ammonium est peu toxique et assimilable par les plantes.

### 3.4.4. Méthodes d'étude de la corrosion

Les méthodes les plus courantes sont :

- ✓ Gravimétrie qui est une méthode très vieille de mesure directe ;
- ✓ Méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) ;
- ✓ Méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles mesures d'impédance électrochimique.

✓ La méthode thermométrique basée sur la variation de la température avec de la température avec de la période de la dissolution du métal a été développée par Mylius [60] et a été développée par Shams El-Din et Al [61]. Ces techniques sont des méthodes d'évaluation de la corrosion uniforme.

La corrosion localisée (corrosion par piqûres, corrosion caverneuse, corrosion galvanique etc.) peut être évaluée par différentes méthodes.

La corrosion par piqûres peut évaluée par appréciation du potentiel de piqûration ou de rupture de film par courbes de polarisation, la corrosion caverneuse peut été évaluée par mesure du pH de dépassivation et la corrosion galvanique par mesure du courant galvanique entre deux métaux de nature différente.

Essais électrochimiques réalisés dans un milieu donné :

Ces essais permettent d'accéder à certains paramètres caractéristiques des différentes formes de corrosion :

- Courbes de polarisation et tracé des droites de TAFEL (corrosion généralisée),
- Mesures de la résistance de polarisation (vitesse de corrosion),
- Potentiel libre de corrosion,
- Potentiel de piqûration et de repassivation (corrosion par piqûre),
- Couplage galvanique,

Impédancemétrie électrochimique permettant de qualifier le comportement de revêtements (couche de passivation, vernis, peinture, revêtement métallique,..) notamment par la détermination de la résistance de transfert de charge.

Essais spéciaux, sur mesure :

Ces essais sont définis après avoir étudié les risques de corrosion (quelle(s) forme(s) de corrosion et dans quelle(s) zone(s)) en fonction des conditions d'utilisation.

Dans ce cas, tout peut être envisageable, que ce soit en termes de durée ou de montage.



### 3.4.5. Expérimentation électrochimique

#### -Mesure du potentiel E :

Les voltmètres ayant par nature deux bornes métalliques, la mesure directe du potentiel métal-solution n'est évidemment pas possible. Néanmoins, on peut quand même mesurer des variations de E, ce qui représente en pratique le seul véritable besoin. Une électrode en équilibre thermodynamique avec son milieu immédiat représente en effet un système immuable, et dont le potentiel propre  $E_R$  est en pratique peu sensible à la faible perturbation d'un courant de mesure. De telles électrodes peuvent alors être utilisées comme référence. On mesure ainsi conventionnellement  $E - E_R$ , en lieu et place de E, et on l'exprime en « volts par rapport à » (VR).

Pour cela, on utilise plus particulièrement quelques systèmes bien définis [62]:

- l'électrode à hydrogène « normale » (EHN) ou électrode à hydrogène « standard » (EHS), universelle ( $E_R = 0$  par convention), mais particulièrement peu pratique (platine platiné, sous 1 atm.H<sub>2</sub>) ;
- l'électrode au calomel saturé (ECS), très pratique en milieu chloruré de laboratoire (Hg dans HgCl<sub>2</sub> saturé, suivi d'un 2e compartiment en KCl saturé ( $E_R = 0,25$  VEHN) ;
- l'électrode Ag/AgCl, très robuste en milieu marin ( $E_R = 0,25$  VEHN dans l'eau de mer) ;
- l'électrode Cu/CuSO<sub>4</sub>, en milieu sulfurique ou sensible au chlorure ( $E_R \approx 0,30$  VEHN).

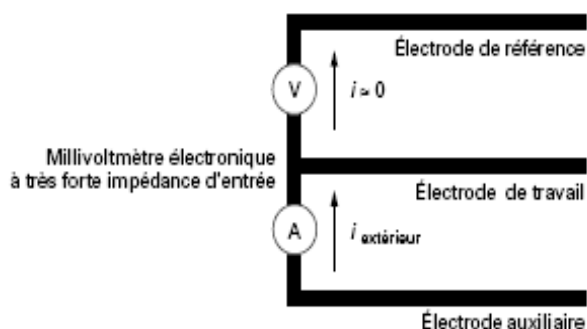
En général, chacun utilise toujours la même électrode dans les mêmes études, et les problèmes de conversion sont peu fréquents.

#### -Mesure du courant i :

Pour les mêmes raisons que pour la mesure du potentiel, tout courant imposé nécessite une électrode auxiliaire (le platine est particulièrement pratique pour cela, mais tout conducteur métallique incorrodable convient). On mesure alors i directement sur le circuit électrique extérieur reliant les deux électrodes.

#### - Tracé des courbes de polarisation :

On utilise pour cela un appareil appelé potentiostat. Il s'agit là d'un asservissement à 3 électrodes et 2 circuits (Figure 3.14), un circuit de mesure du potentiel, à très faible courant, et un circuit d'application du courant. Une régulation électronique assure le courant i nécessaire pour obtenir tout potentiel U demandé. Ceci montre au passage que même pour un potentiostat, U est une fonction de i.



*Figure 3.14 : Dispositif pour tracer les courbes de polarisation expérimentales (potentiostat).*

### **-Méthodes électrochimiques stationnaires :**

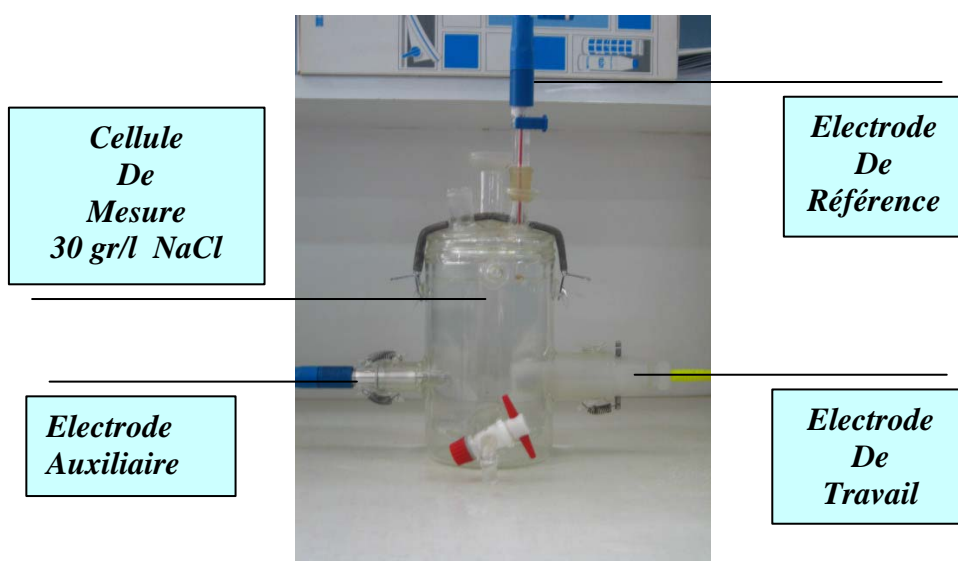
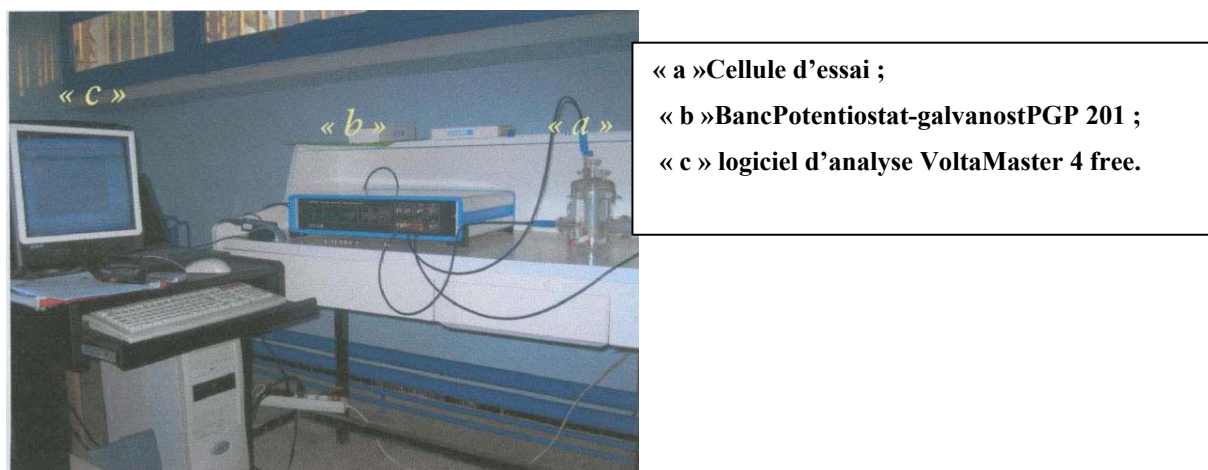
Contrairement aux méthodes précédentes, cette méthode donne des vitesses instantanées.

#### ***Mode opératoire :***

Les surfaces des échantillons des aciers X-52 et X-42 ont préalablement été découpés sous forme de disques exposant une surface de  $1\text{cm}^2$ , ils ont ensuite fait l'objet d'un traitement préliminaire de surface par polissage au papier émeris suivi d'un polissage de finition.

Les mesures électrochimiques de polarisation potentiodynamique ont été effectuées en cellule électrochimique en verre conventionnelle à trois électrodes : contre électrode en platine, électrode de référence en calomel saturée (ECS) ; les échantillons en acier X-60 ont été employés comme électrode de travail. La cellule est isolée de l'extérieur. Les mesures électrochimiques ont été effectuées au moyen d'équipement Potentiostat - galvanostat PGP 201. Un logiciel d'analyse de corrosion (VoltaMaster 4 free) permet de suivre et d'enregistrer les courbes de polarisation. (Figures 3.15)

Pour les essais à différentes températures, la modification et l'ajustement de la température est effectuée à l'aide d'une plaque chauffante et un thermomètre.



**Figure 3.15 :** Dispositif d'essai de corrosion.

### 3.5. Conclusion

Les échantillons d'aciers ont été prélevés des tubes corrodés de la station NAFTAL de Remchi. Ils sont découpés et traités pour être l'objet d'analyses chimiques (composition chimique), essais mécaniques (dureté et traction) et essais de corrosion.

Les essais électrochimiques ont été menés sur le milieu agressif de sol simulé et sol naturel choisi en présence et en absence de l'inhibiteur. Ces inhibiteurs ont été choisis en fonction de leurs propriétés inhibitrices et de leurs disponibilités en Algérie. Les résultats seront illustrés et discutés dans le chapitre résultats et discussions.

# CHAPITRE IV

## Etude numérique

## 4.1. Introduction

Les aciers microalliés tel que les aciers API pour pipelines sont exposés à des risques de détérioration lorsqu'ils sont sollicités par des contraintes mécaniques ou chimiques notamment le contact avec des milieux chlorurés. Dans ce travail on s'est intéressé à la corrosion par piqûre qui est une forme de rupture du film protecteur provoquant une dissolution locale de l'acier microallié. Cette piqûre de taille microscopique est le foyer de plusieurs réactions chimiques et électrochimiques, d'où la difficulté de la soumettre à l'expérience. Ainsi la modélisation se présente comme la méthode la plus adaptée et la moins coûteuse. Pour modéliser un problème physique, on a le choix entre la méthode analytique et la méthode numérique qui consiste à faire une approximation de la première. Il est clair que la simulation ne reproduit pas la réalité dans son intégralité, cependant le but de ce travail est de simuler l'évolution d'une piqûre en fonction des conditions expérimentales par la méthode des éléments finis [66]. Cela nous permet de simuler la piqûre en ayant la possibilité de contrôler plusieurs paramètres comme les conditions aux limites, le maillage, etc....

Nous considérons une catégorie d'acier micro allié C- Mn, les aciers API 5LX52 et X42 ayant une microstructure perlito-ferritiques et nous étudierons l'effet de l'environnement (comparer le niveau de pH de l'acier avec le pH critique au dessous duquel la piqûre devient active), la densité de courant de corrosion, l'effet de la concentration des chlorures. Les résultats peuvent mener à la formulation des conditions critiques pour la propagation de la piqûre en termes de pH et de potentiel appliqué. Les calculs de simulation ont été effectués en utilisant une implémentation sous environnement du système réactif préalablement défini par le logiciel COMSOL [67] qui sera décrit en annexe B. Nous terminerons ce chapitre par les résultats et une conclusion.

## 4.2. Description du milieu confinée d'une piqûre de corrosion dans le cas des aciers C-Mn

Simulation numérique sur l'endommagement par piquuration

Le milieu confiné dans le cas de la corrosion localisée de l'acier microallié C-Mn de grade API, une fois la propagation déclenchée est le siège de plusieurs réactions chimiques et électrochimiques, dont les réactions de dissolution et d'hydrolyse comme l'illustre le tableau 4-1. De tels systèmes réactifs nécessitent l'écriture de l'équation de conservation de masse incluant le phénomène de transport.

**Tableau 4.1.** Réactions chimiques et électrochimiques régnants dans une corrosion locale d'un acier microallié. Ou  $k_{i,f}$  et  $k_{i,b}$  sont les constantes cinétiques des réactions  $i$ .

	Acier API 5L X52 et X42
Dissolution du Fe	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
Hydrolyse du $Fe^{2+}$	$Fe^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{1,b}]{k_{1,f}} FeOH^+ + H^+$
Dissolution du Mn	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e^-$
Hydrolyse du $Mn^{2+}$	$Mn^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{2,b}]{k_{2,f}} MnOH^+ + H^+$

### 4.3. Système d'équations différentielles représentant le milieu de la piquûre

Les équations principales sont déduites de l'équation de conservation de masse et de l'état d'électro-neutralité. Le transport est gouverné par l'équation 4.1.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla N_i = S \quad (4.1)$$

Où  $c_i$  est la concentration des espèces.  $N_i$  est le flux des espèces, et  $S$  est le terme source.

Le flux  $N_i$  de chaque espèce dans une solution est donné par l'expression ci-dessous qui est valable dans la solution diluée:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi - c_i u \quad (4.2)$$

Où

$N_i$ : Flux ionique de l'espèce  $i$

$D_i$ : Coefficient de diffusion de l'espèce  $i$

$c_i$ : La concentration de l'espèce  $i$

$z_i$ : La charge de l'espèce  $i$

$u_i$ : La mobilité de l'espèce  $i$

$F$ : La constante de Faraday

$\phi$ : Le potentiel électrostatique dans la piquûre

$u$ : La vitesse du fluide.

Le terme  $-D_i \nabla c_i$  Représente le flux par diffusion.  $-z_i u_i F c_i \nabla \phi$  est le flux par migration.  $-c_i u$  Étant le flux par convection. Dans notre cas, comme il n'y'a pas de déplacement naturel ou forcé, le flux convectif est nul.

En combinant toutes ces équations, on retrouve l'équation de Nernst-Planck [71]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla (-D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi - c_i u) = R_i \quad (4.3)$$

Où  $c_i$ ,  $D_i$ ,  $u_i$ , et  $z_i$  sont respectivement la concentration ( $\text{mol/m}^3$ ), le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ ), la mobilité ( $\text{s.mol/kg}$ ) et la charge,  $\phi$  étant le potentiel électrostatique et  $R_i$  le taux net de création d'espèces  $i$  ( $\text{moles. L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Dans notre cas, on suppose que la solution est électriquement neutre c'est-à-dire que la charge des cations est égale à celle des anions. Cela s'exprime ainsi [72]:

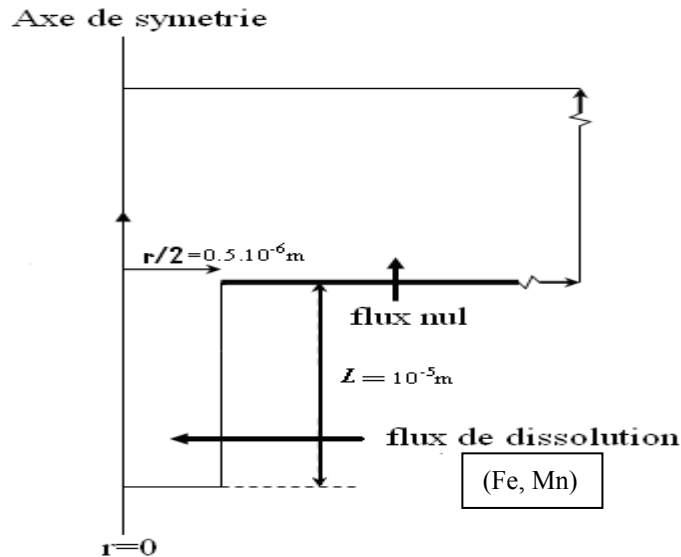
$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (4.4)$$

Nous nous proposons de résoudre ces équations pour les deux systèmes par la méthode des éléments finis sous l'environnement COMSOL.

#### 4.4. L'implémentation du système différentiel dans l'environnement COMSOL

##### 4.4.1. Cas de la géométrie de la piqûre de forme cylindrique

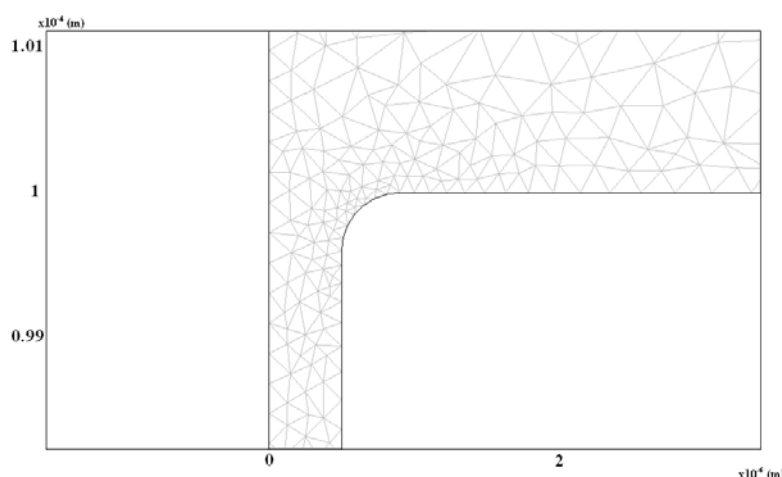
La géométrie de la piqûre est en réalité assez complexe. Dans notre cas, pour des raisons de simplicité, nous considérons la piqûre comme un cylindre parfait. On choisit aussi de travailler à deux dimensions pour gagner en temps de calcul. La figure suivante illustre le choix de la géométrie et les conditions aux limites.



**Figure 4-1:** Géométrie de la piqûre en axisymétrie et en 2D, avec un flux nul sur les parois passives. Les flux sur les parois actives sont déterminés par les lois de dissolution.

Pour éviter la concentration du champ électrique sur l'ouverture de la piqûre, ce qui pourrait influencer l'exactitude des résultats, nous avons effectué un chanfrein de manière à arrondir les pointes.





**Figure 4-2:** Chanfrein exécuté sur l'ouverture de la piquère

#### 4.4.1.1. Calcul des constantes cinétiques des réactions chimiques

On suppose la réaction d'hydrolyse des cations très rapide et donc  $k_{i,f}$  très élevé (de l'ordre de  $10^4$ ). De ce fait on peut déduire  $k_{i,b}$ , en sachant que les constantes cinétiques des réactions et la constante d'équilibre sont liées par l'expression suivante [73]:

$$K_i = \frac{k_{i,f}}{k_{i,b}} \quad (4.5)$$

On aboutit aux résultats suivant (tableau 4.2):

**Tableau 4.2:** Constantes d'équilibre pour les différentes réactions d'hydrolyse, ainsi que les constantes cinétiques correspondantes.

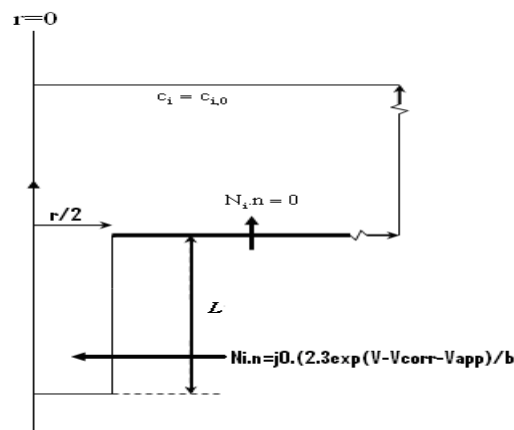
Réactions	$K_i$	$k_{i,f}$	$k_{i,b}$
Hydrolyse $\text{Fe}^{2+}$	$7.48 \cdot 10^{-5}$	$10^4$	$1.33 \cdot 10^8$
Hydrolyse $\text{Mn}^{2+}$	$7.48 \cdot 10^{-5}$	$10^4$	$1.33 \cdot 10^8$

Le reste des données essentielles au calcul sont résumées dans le tableau 4.3.

**Tableau 4.3:** Données essentielles pour la résolution du système [ ]

<b>Tableau des constantes</b>	
<b>Constantes de diffusion (cm<sup>2</sup>/s):</b>	<b>4.4</b>
$D_{Fe^{2+}}=7.10^{-8}$ , $D_{FeOH^+}=7.5.10^{-8}$ , $D_{MnOH^{2+}}=7.3.10^{-8}$ , $D_{Mn^{2+}}=5.9.10^{-8}$ , $D_{Na^+}=1.3.10^{-7}$ , $D_{Cl^-}=2.10^{-7}$ , $D_{H^+}=9.6. 10^{-7}$ , $D_{OH^-}=5.3.10^{-7}$ ,	<b>.1.2.</b>
<b>Constantes initiales (mol/L):</b>	<b>Cond</b>
$c_{Fe^{2+},0}=0$ , $c_{FeOH^+,0}=0$ , $c_{Mn^{3+},0}=0$ , $c_{MnOH^{2+},0}=0$ , $c_{Na,0}=0.1$ , $c_{H,0}=10^{-4}$ , $c_{Cl,0}=0.1$ , $c_{OH^-},0=10^{-10}$	<b>itions</b>
<b>Constantes thermodynamique:</b>	<b>aux</b>
$F=96500$ , $RT=2476.38$	<b>limit</b>
	<b>es</b>
	<b>Da</b>
	<b>ns la</b>
	<b>mesu</b>

re où l'on a choisi de travailler en axisymetrie, on fixe cette condition sur la frontière ( $r=0$ ). Les frontières externes sont supposées assez éloignées de telle façon qu'elles ne soient pas influencées par le champ électrique. On fixe le potentiel à zéro et les concentrations initiales des espèces. Sur les frontières passives le flux est nul. Pour les frontières actives au sein de la piquûre, on travail en mode de polarisation potentiostatique, ce qui revient à appliquer un courant de dissolution en entrée gouverné par la loi de Tafel, (Figure 4.3).

**Figure 4-3:** Conditions sur les différentes frontières de la géométrie.

La loi de Tafel est une loi empirique, exprimant la variation linéaire de la surtension de polarisation en fonction du logarithme de la densité de courant par la relation [74]:

$$\eta = a - b \ln i \quad (4.2)$$

Avec:  $a$  (V) ordonnée à l'origine dans la représentation de Tafel.

$b$  (V) pente de la droite de Tafel.

$i$  (A) densité de courant électrique.

$\eta$  (V) surtension.

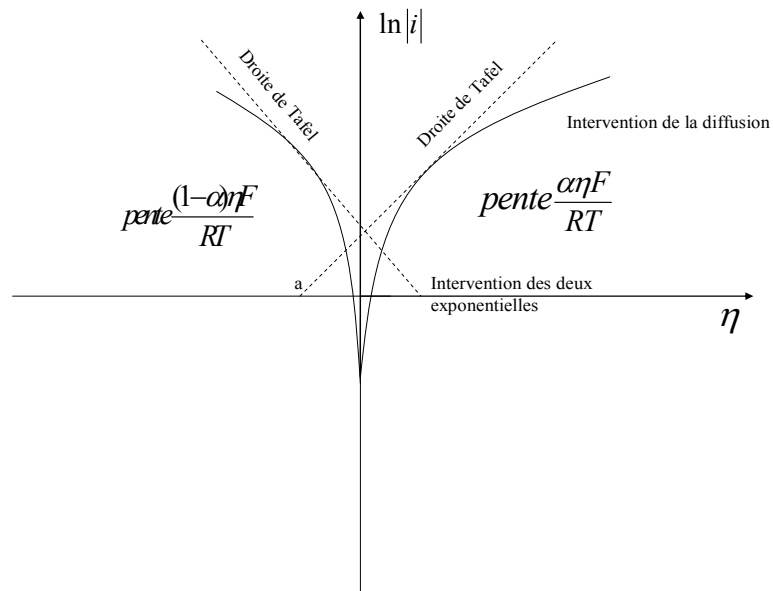
Dans le cas d'une surtension  $\eta_a$  anodique, on a:

$$J = J_a = J_0 \exp\left(\alpha \frac{ZF}{RT} \eta_a\right) \quad (4.3)$$

Et pour une surtension  $\eta_c$  cathodique:

$$J = J_c = J_0 \exp\left(-(-1 - \alpha) \frac{ZF}{RT} \eta_c\right) \quad (4.4)$$

Expérimentalement, en portant sur un graphe la valeur de  $\eta$  en fonction de  $\ln i$ , une partie rectiligne dite droite de Tafel apparaît. La pente est égale à  $b_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)nf}$  dans la partie cathodique, et  $b_a = \frac{RT}{\alpha nf}$  dans la partie anodique [75] voir la Figure 4.4



**Figure 4.4.** Courbe  $\ln|i|=f(\eta)$  et droites de Tafel, cette construction permet la détermination des paramètres  $J_0$ ,  $b_a$  et  $b_c$ , l'intersection des droite de Tafel correspond a  $J_0=J_a=J_c$  et a des surtensions nulles.

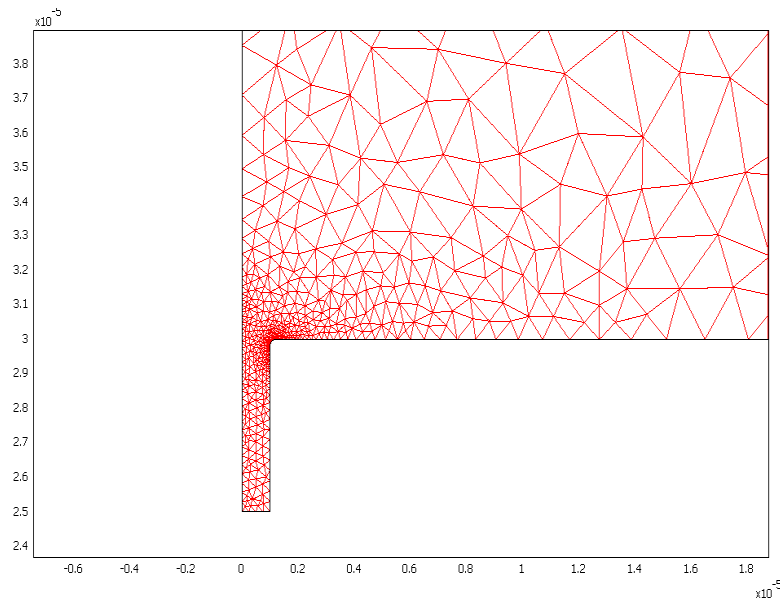
Les coefficients de Tafel  $J_0$  et  $b$  ont été déterminés en se basant sur les résultats trouvés dans les courbes expérimentales dans le chapitre 3.

#### 4.4.1.3. Le maillage

Dans une simulation numérique par la méthode des éléments finis, la qualité en forme et en taille des éléments du maillage est importante, en raison de son effet sur la précision des solutions numériques et sur la convergence du schéma numérique utilisé lors du calcul.

L'adaptation des maillages au comportement physique du phénomène étudié est un moyen de réduire les temps de calcul et d'améliorer la précision des résultats numériques. Le choix du bon maillage est ainsi très important car le système risque de ne pas converger si le maillage ne correspond pas à la complexité du système.

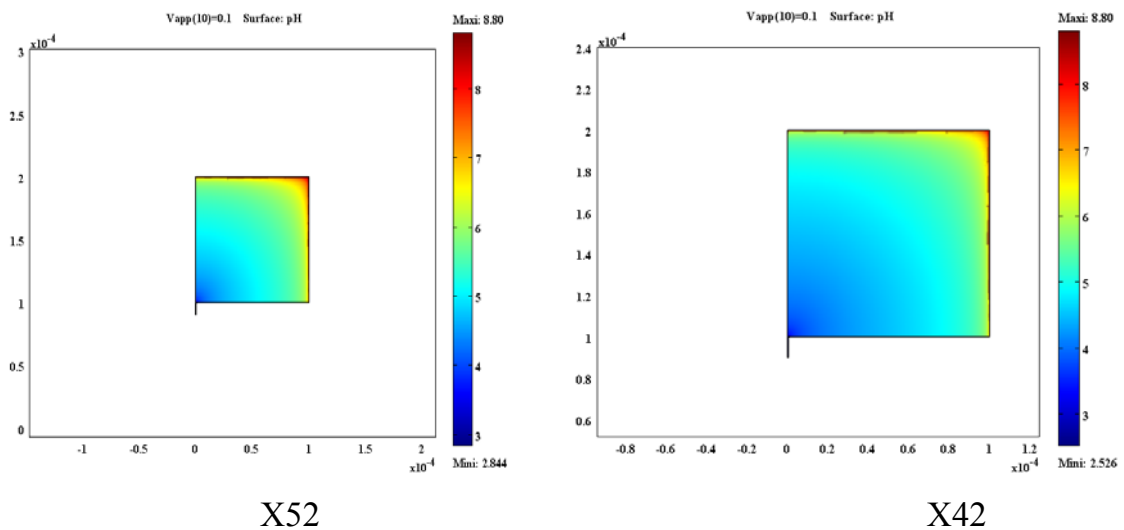
COMSOL offre plusieurs niveaux de maillage: on peut aller du maillage très grossier avec un facteur d'échelle (taille d'élément maximale), supérieure à  $2 \cdot 10^{-6}m$ , et un taux de croissance supérieure à 1.5, au maillage très fin avec un taux d'échelle inférieure à  $0.5 \cdot 10^{-6}m$  et un taux de croissance inférieure à 1.2. Le maillage grossier peut être appliqué aux zones qui ne subissent pas de réactions pour notre système. Dans notre cas, on prend un maillage normal sur les frontières externes et sur la surface passif, et un maillage très fin au sein de la piqûre avec  $10^{-7} m$  comme facteur d'échelle de telle façon à avoir au moins 3 nœuds sur chaque frontière. Pour le taux de croissance, on le prend égale à 1.1 comme le montre la Figure 3-6. Il faut dire aussi que la qualité du maillage peut varier en fonction de la géométrie de la piqûre.



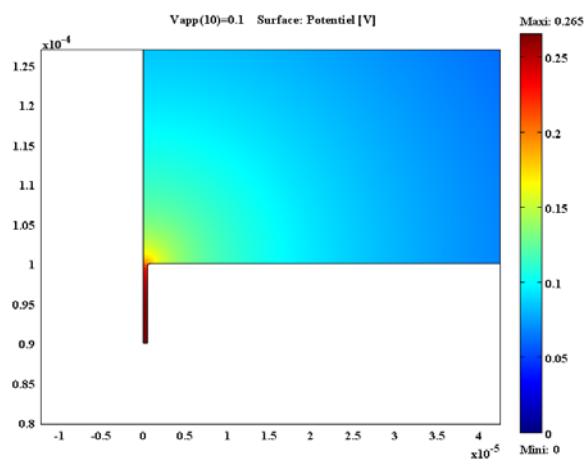
**Figure 4.5.** Maillage correspondant au système de piqure (très fin dans la piqure et normal ailleurs).

#### 4.4.1.4. Résultats

L'exécution s'effectue en mode stationnaire non linéaire; on prend 40 itérations, ce qui est suffisant dans notre cas pour que le système converge. Le système est résolu sous plusieurs surtensions (0mV, 100mV, 200mV, 300mV, 400mV, 500mV, 600mV, 700mV, 800mV). COMSOL offre la possibilité de résoudre le système sous plusieurs surtensions en une seule exécution. Les Figures suivantes illustrent les résultats obtenus:



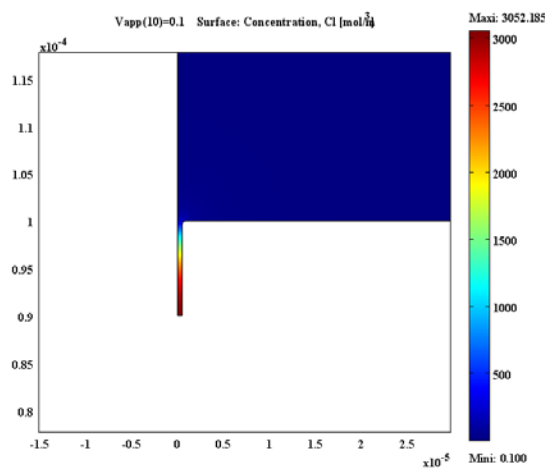
**Figure 4.6.** Profil de PH dans l'acier X52 (a droite) et X42 (a gauche)



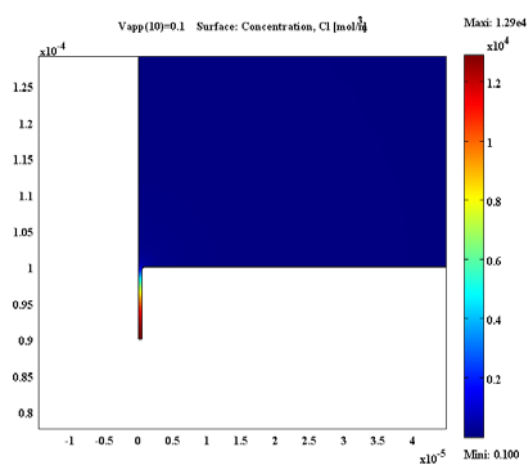
$\mu$  X52

X52 adroit et X42 a gauche

**Figure 4.7.** Profil de Potentiel dans l'acier



X52



X42

**Figure 4.8.** Profil de concentration en Cl dans l'acier X52 a droite et X42 à gauche

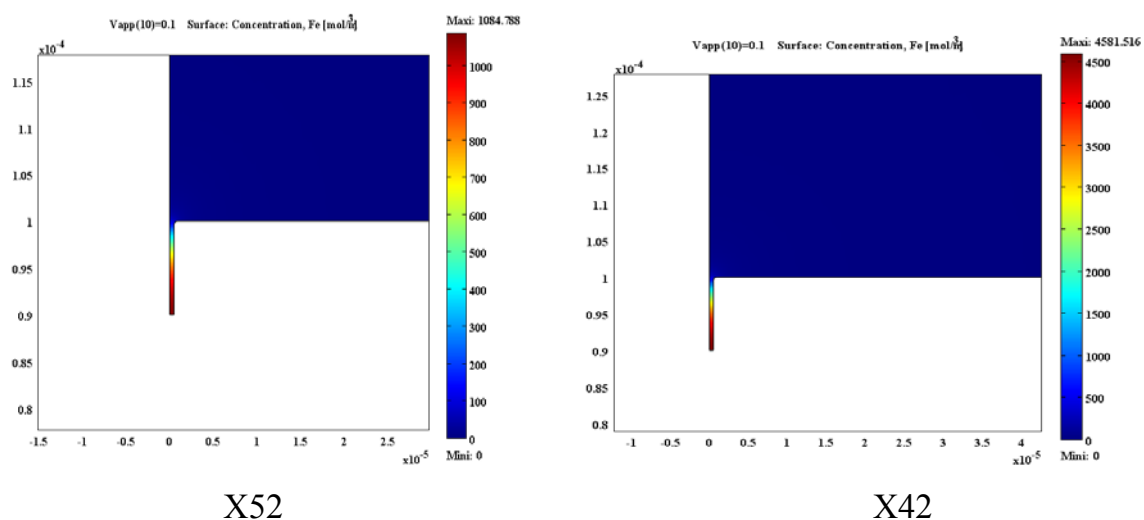


Figure 4.9. Profil de concentration en Fe dans l'acier X52 a droite et X42 à gauche

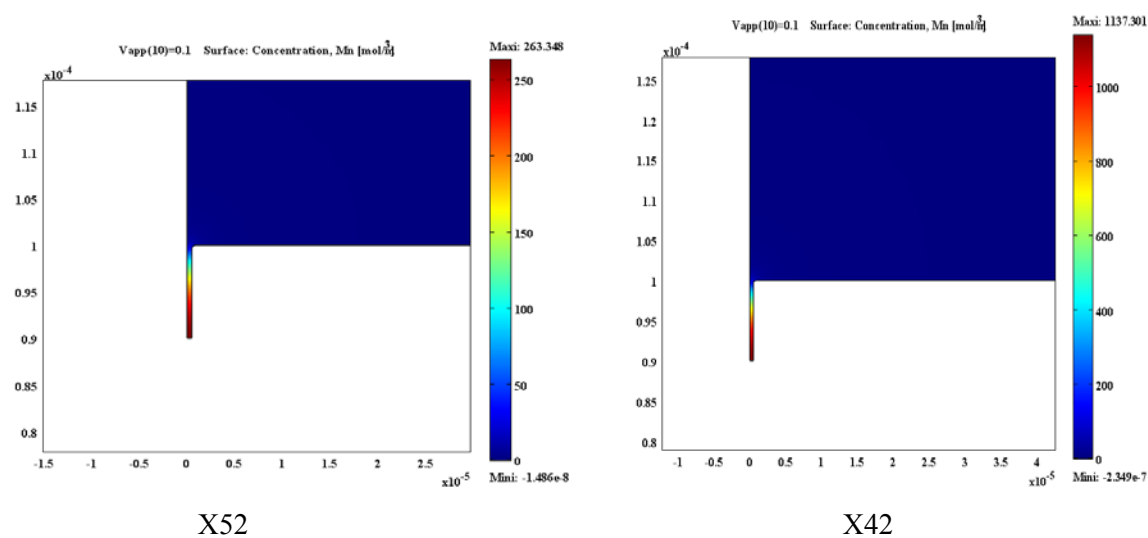
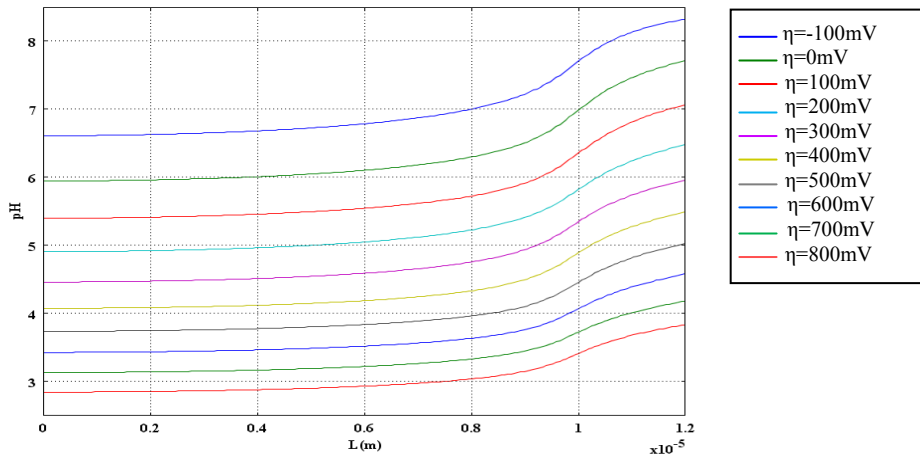
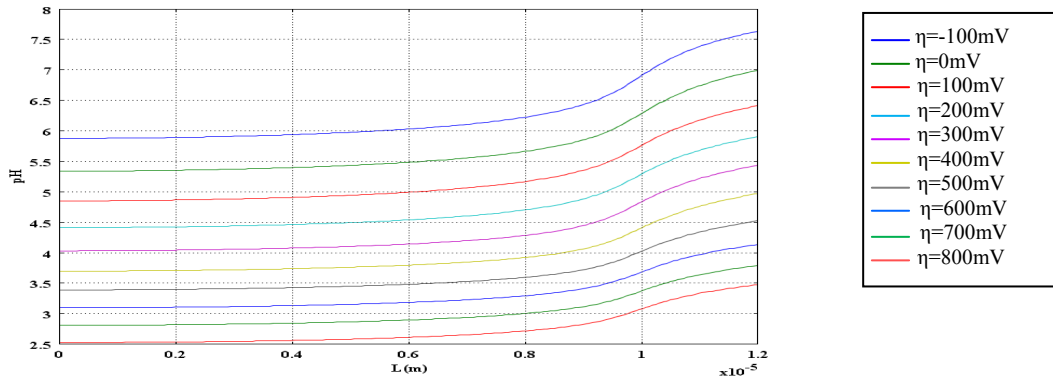


Figure 4.10. Profil de concentration en Mn dans l'acier X52 a droite et X42 à gauche



**Figure 4-11:** Variation du pH au sein de la piqûre dans l'acier X52, avec un rapport  $L/r=10$  (Ouverture de la piqûre)



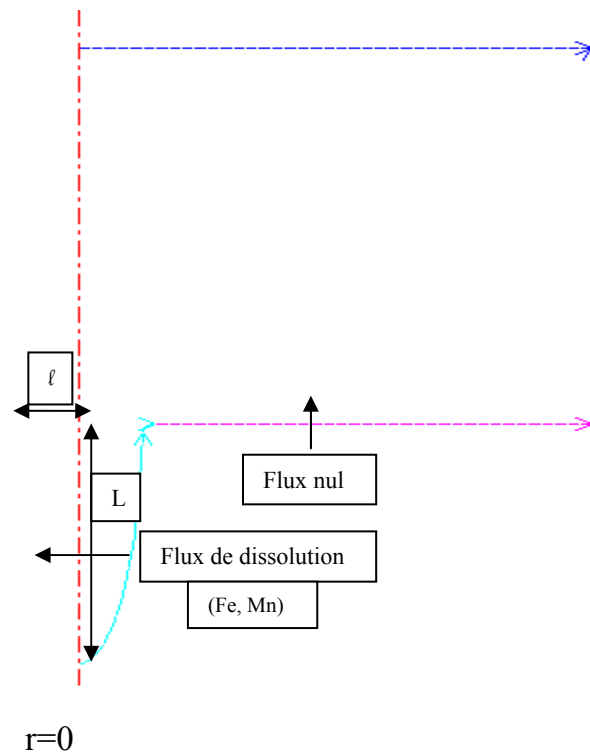
**Figure 4.12:** Variation du pH au sein de la piqûre dans l'acier X42, avec un rapport  $L/r=10$ . (Ouverture de la piqûre)

#### 4.4.2. Cas de la géométrie de la piqûre de forme hémisphérique

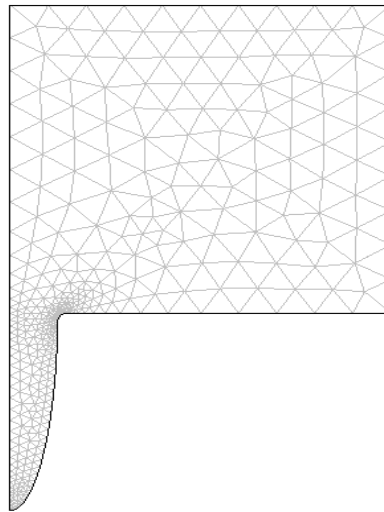
On considère maintenant une géométrie hémisphérique de la piqûre. On choisit aussi de travailler à deux dimensions pour gagner en temps de calcul et on gardant les mêmes conditions comme celui de précédant sauf dans cette parti on va ajouter l'étude dynamique pour illustré la propagation de la piqûre de corrosion. La figure suivante illustre le choix de la géométrie et les conditions aux limites.

Axe de symétrie



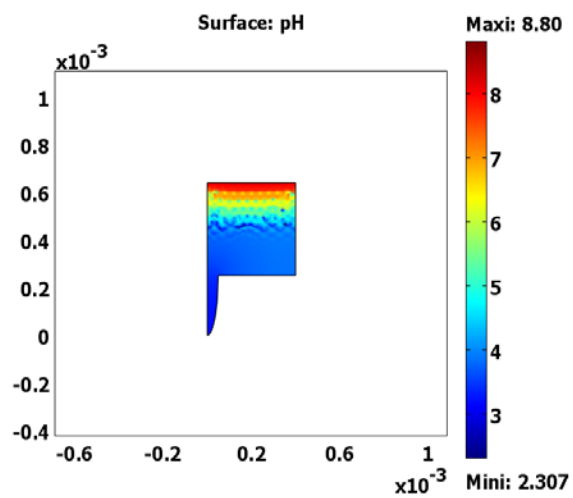


**Figure 4.13.** Géométrie de la piqure en axisymétrie et en 2D, avec un flux nul sur les parois passives. Les flux sur les parois actives sont déterminés par les lois de dissolution.



**Figure 4.14.** Maillage correspondant au système de pique (très fin dans la piqure et normal ailleurs).

#### 4.4.2.1. Résultats



**Figure 4.15.** Évolution de pH (Étude statique)

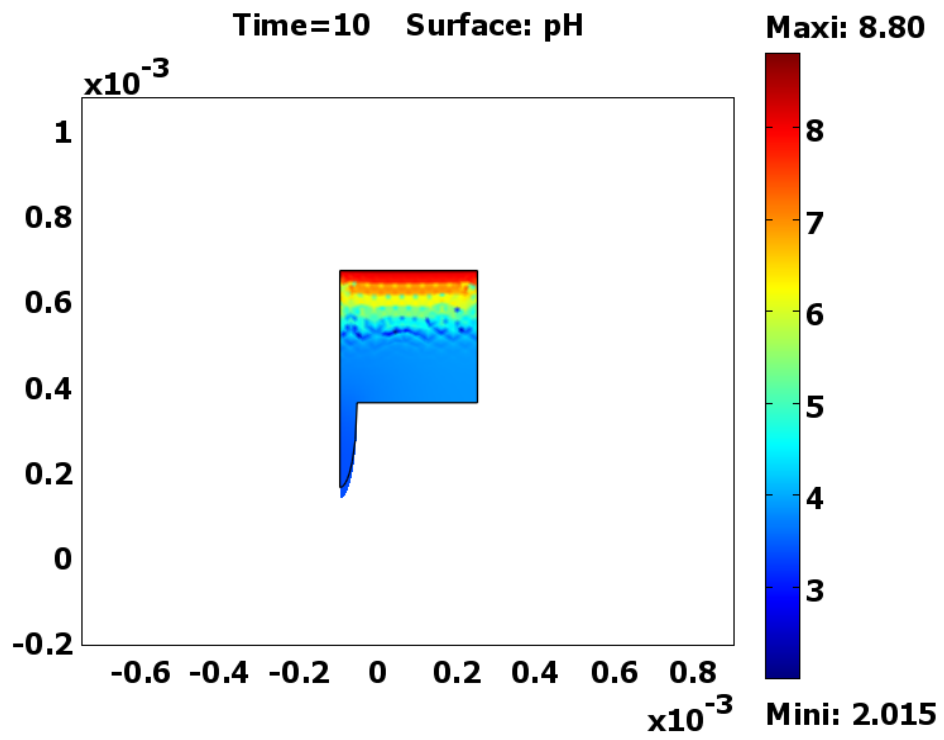


Figure 4.16. Évolution de pH (Etude dynamique)

#### **4.5. Conclusion**

En utilisant la méthode des éléments finis sous l'environnement COMSOL nous avons pu modéliser la corrosion localisée de deux aciers microalliés: les deux aciers ont une structure ferritoperlitique. En partant de l'écriture des équations adaptées au modèle: la construction de la géométrie, les conditions aux limites et le maillage, on a pu établir une relation entre le pH au sein de la piqûre et la surtension de polarisation. Ainsi que d'étudier deux cas, statique et dynamique.

# CHAPITRE V

## Résultats et discussions

## Introduction

En Algérie, la société SONATRACH et ses filiales NAFTAL... exploite un réseau estimé à plus de 16000 kilomètres de canalisations enterrées en acier à différents diamètres. Le transport des produits issus du raffinage du pétrole comme les carburants est opéré par camions et wagons citerne ou par des canalisations séparées ou par canalisation unique. Une des particularités du transport par canalisation unique est d'acheminer une multitude de produits par la même canalisation. Ce qui entraîne des avantages techniques et économiques bien qu'il résulte de ce type de transport des mélanges de produits pouvant être de nouveau séparés par distillation. Ce projet a été réalisé à la suite d'une étude comparative effectuée par l'engineering de NAFTAL, entre le transport des carburants à l'ouest par camions et wagons citernes et le transport par canalisation, il résulte que le moyen le plus fiable qui peut assurer une rentabilité sur une durée de vie de plus de vingt ans diminuant les charges (frais de transport, incidents routières....etc.) est d'adopter la philosophie du transfert du multi produit par canalisation. Ce transfert est basé sur le principe du pompage successif.

La ligne ASR/MP du réseau de pipelines est destinée pour le transport des multi produits : les essences, Kérosène et Gasoil reliant la zone de production : la raffinerie d'Arzew (RAIZ) aux centres de stockage et distribution de Sidi Bel Abbés et Remchi (Tlemcen), (Ouvrages ASR) sur une distance de 168.08 Kms. Les tubes sont en aciers de grade API 5L X52 formant des structures enterrées dont la profondeur varie de 1 à 1.5m. Les aciers sont protégés des agressions extérieures particulièrement des sols corrosifs par des revêtements étanches en multi couche associant un primaire époxy pour l'adhérence à l'acier, un adhésif intermédiaire et une couche en polyéthylène. Cette protection passive est complétée par une protection cathodique par courant imposé dont le potentiel est  $-850 \text{ mV./Cu/CuSO}_4$ . La ligne a été mise en service depuis quelques années et après les tests de démarrage présente aujourd'hui quelques anomalies dus à la présence de défaillances par corrosion externe sous formes de piqûration, décollement des revêtements passifs... qui ont donnés à des situations d'arrêt de mise en exploitation par suite de la présence des fuites. Elles se sont développées par suite des problèmes de détachement des revêtements mettant l'acier à nu et en contact avec les milieux corrosifs

de sol d'une part ou d'autres parts à l'insuffisance ou à l'inexistence de la protection cathodique.

Les études d'expertise de la ligne ASR/MP effectuées par NAFTAAL ont montrées également cette situation de défaillances par corrosion et sont largement réparties sur les surfaces externes des tubes. Elles se sont produit dans les zones où les sols sont extrêmement corrosifs constituant des milieux inhomogènes provoquant généralement des fuites de produits.

L'étude dans le cas de ce projet comporte :

- Caractérisation des matériaux d'étude : aciers API 5L X52 et X42, composition chimique, caractéristiques mécaniques, microstructures.
- Caractérisation du milieu de sol corrosif où des échantillons ont été prélevés sur les sites critiques et ont été comparés à une solution simulée au laboratoire.
- Etude électrochimique où les courbes intensité – potentiel ont été déterminées à partir des échantillons prélevés des tubes.
- Etude de protection par inhibiteurs de corrosion à base de borate de sodium, Lupasol, et de diphosphate de sodium
- Etude numérique de simulation de la propagation d'une piqure de corrosion selon les conditions expérimentales établies précédemment.

Les discussions porteront initialement sur les essais de caractérisation des matériaux d'étude comprenant, la composition chimique, les composants microstructuraux des aciers de la ligne d'étude ainsi que les caractéristiques de résistance mécanique. Nous présenterons ensuite les résultats des essais électrochimiques et les discussions portant sur les courbes de polarisation et les caractéristiques de corrosion des aciers API : courant et potentiel de corrosion, résistance de polarisation. Nous terminerons cette discussion par les résultats obtenus par simulation de la piqure de corrosion dans l'environnement COMSOL.

## 5.1 Caractéristiques des matériaux d'étude

Les matériaux d'étude sont les aciers micro alliés de norme API, destinés pour la fabrication des tubes hélicoïdaux présentant une fine microstructure de type ferrito-perlitique. Ils ont été élaborés par des procédés métallurgiques qui ont améliorés leurs caractéristiques mécaniques par affinement du grain ferritique.

### 5.1.1 Caractéristiques chimiques :

La composition chimique du matériau d'étude (tableau 3) a été faite par analyse spectrophotométrique montrant un acier micro allié avec une faible teneur en carbone et la présence d'élément d'addition le manganèse (Mn). La faible teneur en carbone et en éléments d'alliage permet de donner à l'acier une bonne soudabilité. Le manganèse est un élément gammagène ayant l'avantage d'augmenter le domaine métastable et le temps d'incubation perlitique. Il permet aussi d'affiner la taille du grain ferritique lors du refroidissement. L'acier renferme également d'autres éléments mais de faible teneur vanadium (0,05 %), titane (< 0,11 %) et niobium (0,03-0,08 % en masse). Selon une définition, la somme de contenu (Nb+V+Ti) ne dépasse pas 0,22 % en masse. Cette relation est vérifiée. Ces éléments forment des précipités avec le carbone et l'azote (carbonitrides) et ont pour rôle de retarder la croissance des grains austénitiques et de faire obstacle au mouvement des dislocations donnant à l'acier un durcissement par précipitation ( $\sigma_p$ ).

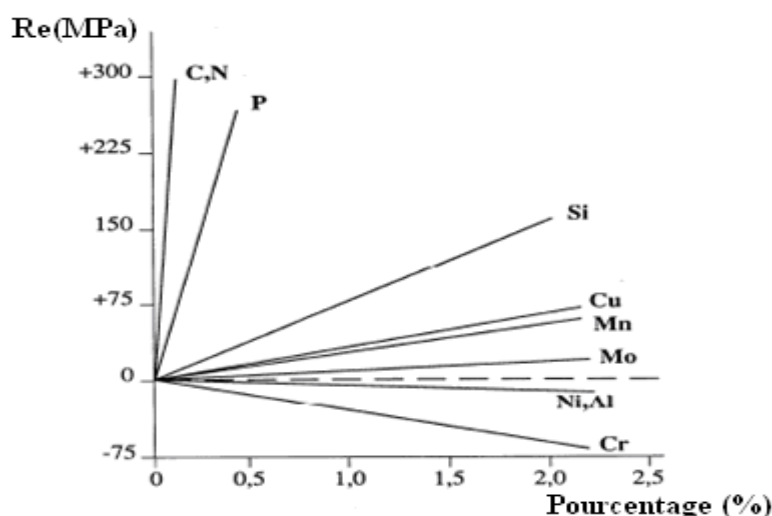


Figure Variation de la résistance Re en fonction des éléments d'addition



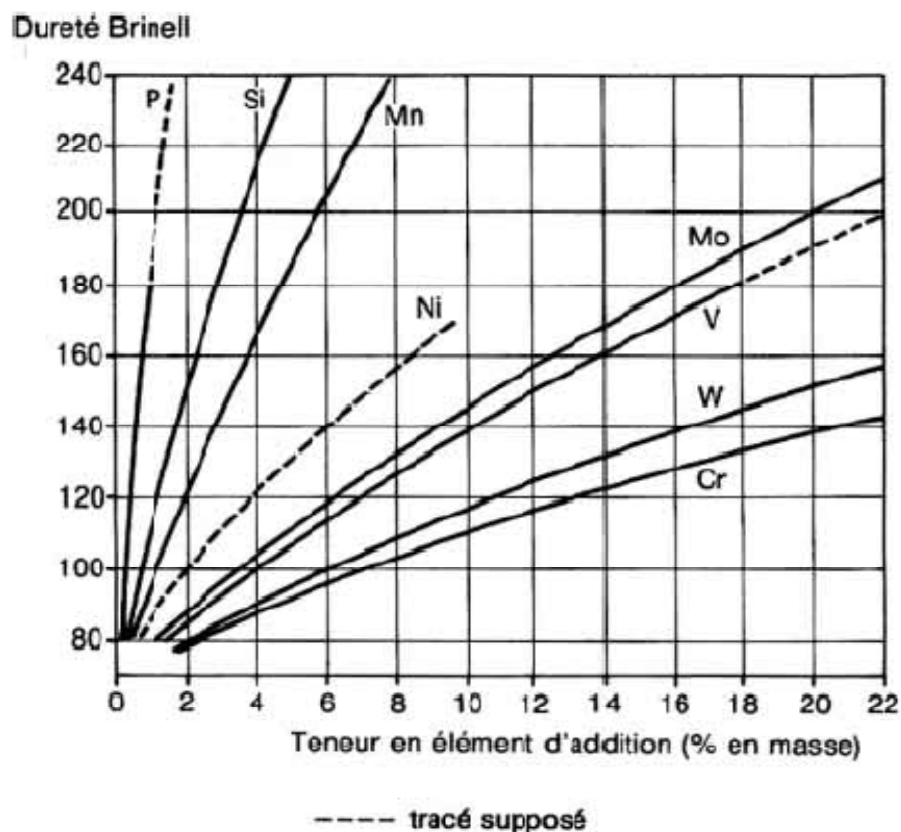


Figure Influence des éléments d'additions sur la résistance et la dureté

Les éléments d'alliage gammagènes (**Mn**, **Ni**, **Cu**) abaissent la température de transition  $\gamma$   $\alpha$  de l'acier, favorisant ainsi la germination des grains fins de ferrite. Le vanadium et le titane précipitent à plus basse température et participent au durcissement final de la ferrite.

Le silicium agit principalement par effet de solution solide, il a également un rôle de désoxydant. L'aluminium et le silicium sont des éléments alphagènes, ils sont présents en faibles teneurs. Les éléments d'addition tels que le Ni, Si, permettent d'augmenter la résistance de l'acier par un durcissement de la solution solide ( $\sigma_s$ ). La très faible teneur en impuretés (**S** et **P**) est caractéristique d'une faible teneur inclusionnaire et d'une bonne résistance à la corrosion.

L'acier X52 d'après sa composition chimique renferme des teneurs faibles en carbone d'ordre de 0.13%, une forte concentration en Mn (1.03%), et une faible teneur en soufre (0.009% en masse), donnant à l'acier une meilleure résistance. Cette composition est conforme à la norme API.

L'acier X42 d'après sa composition chimique renferme des teneurs plus élevées en carbone d'ordre de 0.17%, une faible concentration en Mn (0.60%), et une teneur élevé en soufre (0.027% en masse). Cette composition est conforme à la norme API, mais la résistance à la corrosion est moindre, vu les proportions en soufre.

### **5.1.2 Caractéristiques mécaniques**

Les caractéristiques mécaniques de l'acier des tubes déterminés par les différents essais mécaniques de traction, résilience, dureté effectués au laboratoire de sciences des matériaux de la faculté de technologie à Tlemcen ont montrés que l'acier continue à résister et les valeurs sont conformes à la norme API. La contrainte de limite élastique  $R_e$  est de l'ordre de 321 N/mm<sup>2</sup>, la résistance à la rupture à l'extension,  $R_m$  est de l'ordre 416,79 N/mm<sup>2</sup> et la dureté est de l'ordre de 13 HRC pour l'acier X52.

### **5.2 Microstructure**

Les examens de microstructure observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB) ont montrés que l'acier présente une microstructure de type ferrito-perlitique à prédominance ferritique avec des amas de perlite. Des inclusions ont été observées au MEB montrant la présence probable de sulfures de manganèse pouvant donner une fragilisation à l'acier lorsque les teneurs sont élevées.

### **5.3 Essais de corrosion**

Les essais de corrosion ont été effectués en laboratoire en considérant des coupons coupés de l'acier d'étude et le milieu corrosif donné (solution de sol prélevé et solution simulée). Les mesures électrochimiques de polarisation potentiodynamique ont été effectuées en cellule électrochimique en verre conventionnelle à trois électrodes : contre électrode en platine, électrode de référence en calomel saturée (ECS) ; les échantillons d'acier X 52 ont été employés comme électrode de travail. La cellule est isolée de

l'extérieur. Les mesures électrochimiques ont été effectuées au moyen d'équipement Potentiostat - galvanostat PGP 201. Un logiciel d'analyse des paramètres de la corrosion (VoltaMaster 4) permet de suivre et d'enregistrer les courbes de polarisation.

Ces essais permettent d'accéder à certains paramètres électrochimiques ( $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ ,  $R_p$ ... caractéristiques des différentes formes de corrosion :

- Courbes de polarisation et tracé des droites de TAFEL (corrosion généralisée),
- Mesures de la résistance de polarisation (vitesse de corrosion),
- Potentiel libre de corrosion,

### 5.3.1 *potentiel libre*

Le suivi temporel du potentiel de corrosion (*également désigné par potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre*) en circuit ouvert 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. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en imposant grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et en mesurant la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail. La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant,  $\log(I)$  exprimé en  $A/cm^2$ , en fonction du potentiel appliqué  $E$ , exprimé en  $mV/ECS$ . Le balayage en potentiel de  $-1400$   $mV$  à  $0$   $mV$  (*pour essais à blanc*) et de  $-1400$   $mV$  à  $0$   $mV$  (*pour essais avec inhibiteur*) par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de  $1.66$   $mV/s$  a montré que l'acier commence à se corroder à un potentiel de l'ordre de  $-710$   $mV/ECS$ . Lors de la mesure, le potentiel de corrosion diminue pendant les 20 premières minutes puis se stabilise à des valeurs comprise entre  $-632$  et  $-644$   $mV/ECS$  pour l'acier X52 dans le milieu A à la température de  $25^\circ C$ . Le potentiel de corrosion  $E = E_{\text{corr}}$  a été mesuré à courant nul ( $I=0$ ).

Les figures (3.24), (3.27), (3.32), (3.33) présentent l'évolution du potentiel libre des aciers au carbone de nuance X52 dans les milieux de sol (simulé et naturel). La mesure du potentiel est suivie pendant une durée d'immersion de 1 heure à la température ambiante.

### 5.3.2 Résistance de polarisation

Cette technique permet de mesurer la vitesse de corrosion à partir de la résistance de polarisation ainsi que les potentiels et les courants de corrosion. Les résistances de polarisation représentent l'aptitude d'un acier à empêcher le passage du courant dans un milieu donné. Plus l'acier est résistant à la corrosion plus la résistance de polarisation est élevée.  $i_{cor}$  et  $R_p$  sont inversement proportionnels. Les valeurs de  $R_p$  sont de l'ordre de  $7.56 \text{ kohm.cm}^2$

Des essais ont été effectués pour montrer l'influence de la température dans l'intervalle considéré (30 - 60°C). Les résultats ont montrés qu'en augmentant la température, la résistance de polarisation diminue et la vitesse de corrosion augmente ainsi que les densités de courant de corrosion  $i_{Corr}$  quelque soit le milieu considéré. On peut dire que plus la température augmente, l'acier devient de plus en plus sensible à la corrosion et moins résistant.

Cependant, l'allure des courbes pour les températures 20 et 45°C diffère légèrement de celle observée à la température de 60°C. Cette évolution peut être attribuée à une dissolution plus rapide à température supérieure à 45°C. L'observation de la surface de l'électrode d'après les essais révèle une quantité plus importante de produits de corrosion à partir de 45°C.

D'autres essais ont été effectués pour montrer l'influence du pH en simulant les conditions réelles. Les valeurs de pH ont été prises dans l'intervalle (6 - 8). Les potentiels de corrosion diminuent au cours du temps vers des valeurs plus négatives lorsque le pH devient plus acide et l'acier se corrode plus.

### 5.3.3 Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion dépend de très nombreux facteurs :

- Le renouvellement ou la stagnation du milieu : Lorsque le milieu est constamment renouvelé il y a apport continu des éléments constamment renouvelé il y a apport continu des éléments causes de la corrosion alors que sa stagnation conduit à une consommation de ces éléments pouvant aboutir à un équilibre final.
- L'agitation ou le repos du milieu : L'agitation disperse les produits de corrosion ; on ne peut donc espérer constater une éventuelle protection physique du métal par l'adhérence de ces produits alors que le repos favorise la formation de dépôts protecteurs.
- La température : La vitesse de corrosion croît généralement avec la température.
- Les hétérogénéités diverses du métal (inclusion, états de surface, composition chimique superficielle) et du milieu (variation du pH, quantité d'oxygène dissous, ect.)

La vitesse de corrosion peut être évaluée :

- Soit par la perte de masse du métal par unité de temps et de surface, cette mesure n'est significative que dans le cas de la corrosion uniforme.
- soit par la propagation de la pénétration des piqûres exprimée en mm par unité de temps.

Les essais de corrosion ont montrés que l'acier se corrode dans les milieux considérés à des proportions variables.

#### 5.4 Essais de corrosion en présence des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques introduites volontairement dans les milieux corrosifs dans le but de neutraliser ou de diminuer les caractères de corrosivité du milieu. On obtient le ralentissement cinétique par addition d'inhibiteurs. Ces traitements peuvent parfois conduire à substituer un type de corrosion grave, à un autre moins grave (corrosion par piqûre devenant corrosion uniforme). Le traitement du milieu corrodant peut aussi être destiné à provoquer l'apparition de dépôts protecteurs adhérents et continus.

Dans le cadre de ce projet nous avons étudié l'action de différents inhibiteurs : Lupasol(SK), Borate de sodium et diphosphate de sodium, sur le comportement électrochimique de l'acier X52 en milieu de sol. Les résultats ont montré un déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels de plus en plus positifs avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

- **LUPASOL (SK)**

L'injection d'un volume d'inhibiteur progressif allant de 0.2 à 2 ml fait baisser la vitesse de corrosion d'une façon très significative passant de 0.045 à 0.011 mm/an pour l'acier X52. En ce qui concerne l'acier X42 l'inhibiteur a donné une très bonne inhibition allant jusqu'à 98.76% d'efficacité pour 2ml injecté.

- **Borate de sodium :**

On a remarqué avec le Borate de sodium que l'efficacité de l'inhibiteur augmente très sensiblement entre des dosages allant de  $0.1 \cdot 10^{-3}$  g/l à  $0.2 \cdot 10^{-3}$  g/l et en même temps cette même efficacité décroît en dépassant les  $0.2 \cdot 10^{-3}$  g/l ce qui laisse à penser qu'un optimum requis devra se situer entre ces deux dosages d'où on arrivera à matérialiser le point de basculement de l'efficacité et on trouvera notre dosage idéal nous permettant une protection optimum.

- **Diphosphate de sodium**

L'addition de diphosphate de sodium à des concentrations comprises entre  $0.05 \cdot 10^{-3}$  et  $0.5 \cdot 10^{-3}$  à la solution, a pour effet d'abaisser les densités de courants de corrosion et en même temps cette même efficacité décroît en dépassant les  $0.5 \cdot 10^{-3}$  g/l ce qui laisse à penser qu'un optimum requis devra se situer entre ces deux dosages d'où on arrivera à obtenir un seuil à la concentration de  $0.5 \cdot 10^{-3}$  g/l d'inhibiteur

### **5.5 Simulation numérique sur l'endommagement par piquuration**

L'exécution s'effectue en mode stationnaire non linéaire; on prend 40 itérations, ce qui est suffisant dans notre cas pour que le système converge. Le système est résolu sous plusieurs surtensions (0mV, 100mV, 200mV, 300mV, 400mV, 500mV, 600mV, 700mV, 800mV). COMSOL offre la possibilité de résoudre le système sous plusieurs surtensions en une seule exécution.

Les résultats montrent que la concentration en éléments chimiques est importante dans l'acier X42 par rapport à X52, ceci est dû au taux de fer relativement faible dans X52. De plus, le courant de dissolution  $J_0$  est trouvé plus important pour X42. Cela a tendance à accélérer le phénomène de dissolution. On peut constater aussi que la concentration varie en fonction de la surtension pour les deux aciers. Pour l'acier X52 par exemple, la concentration chute pour une surtension qui varie de 800 mV à 100mV.

Les Figures 4.11 et 4.12 représentent la variation du pH le long de la paroi interne de la piqûre pour différentes surtensions. Pour les deux aciers, on peut remarquer que le pH varie rapidement dans les aciers ferritiques.

Le pH est de l'ordre de 2.52 au fond de la piqûre pour X42 sous une surtension de 500 mV. Il reste en dessous du pH de dépassivation, qui est de l'ordre de 2 pour les deux aciers, ce qui est normale pour un rapport de  $L/r=10$ . De même pour X52, le pH au fond et sous la même surtension est de l'ordre de 2.84. Cette différence entre les pH des deux aciers s'explique par la différence entre les courants de corrosion. Ceci pourrait expliquer pourquoi les X52 résistent mieux à la corrosion par piqûre que les X42 puisque l'acidité atteinte au fond de ces piqûres est moins forte.

Pour le cas de la géométrie de la piqûre de forme hémisphérique on a préféré de faire une étude dynamique qui nous a permis de voir la propagation de la piqure de corrosion ainsi que de constater que le pH diminue lors de la propagation ce qui nous dit que le fond de la piqure devient plus acide

Le Mn dans le cas de la corrosion par piqure, le Mn augmente la solubilité des inclusions de sulfures, favorisant l'amorçage des piqures (ceci dépend de la teneur en soufre "S" de l'acier).

Sur un autre plan, il faut souligner que le Mn est très actif électrochimiquement il semble à l'origine de l'accélération des cinétiques de dissolution anodique

D'après notre étude numérique on a constaté que le Mn n'a eu aucune influence sur la propagation de la piqure de corrosion tend à dire que en combinaison avec le soufre MnS a un rôle significatif pour la propagation de la piqure de corrosion

En utilisant la méthode des éléments finis sous l'environnement COMSOL nous avons pu modéliser la corrosion localisée de deux aciers microalliés: les deux aciers ont une structure ferritoperlitique. En partant de l'écriture des équations adaptées au modèle: la construction de la géométrie, les conditions aux limites et le maillage, on a pu établir une relation entre le pH au sein de la piqûre et la surtension de polarisation. Les résultats montrent que le pH varie linéairement en fonction de la surtension. En outre, l'acidité est plus importante dans les aciers X42 que dans les X52, ce qui explique la tendance des X52 à résister mieux à la corrosion localisée.



L'étude porte sur les défaillances par corrosion localisée dans les aciers API de grade X52 de la ligne de pipelines ASR/MP acheminant les produits pétroliers raffinés : essences, Kérosène et Gasoil reliant la raffinerie d'Arzew (RAIZ) aux centres de stockage et distribution de Sidi Bel Abbés et Remchi (Tlemcen), sur une distance de 168.08 Kms.. Ces aciers sont sollicités en sol corrosif après échec des systèmes de protection anticorrosion (AC) à base d'un système en multicouche complétée par une protection cathodique.

Les expertises ont montrés que les défaillances se manifestent par piqûration et décollement des revêtements passifs... qui ont donnés à des situations d'arrêt de mise en exploitation par suite de la présence des fuites. Elles se sont développées par suite des problèmes de détachement des revêtements mettant l'acier à nu et en contact avec les milieux corrosifs de sol.

L'étude a été menée en laboratoire en simulant les conditions de terrain par la formulation d'une solution simulée de sol corrosif et l'établissement des courbes intensité - potentiel sans et avec inhibiteur à base de borate de sodium et de lupasol après avoir déterminé les caractéristiques du matériau d'étude (composition chimique, microstructure et caractéristiques mécaniques).

L'acier est de grade API microallié présentant une structure ferrito perlitique. Les résultats ont montrés que l'acier est conforme à la norme API et présente de bonnes caractéristiques mécaniques de résistance.

Les tests de corrosion effectués dans les différents milieux ont montrés que l'acier se corrode à des proportions variables. Les mesures ont été réalisées par des techniques électrochimiques (mesure du potentiel de corrosion à l'abandon, la résistance de polarisation linéaire). Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que les paramètres électrochimiques (résistance de polarisation, courant de corrosion...) ce qui montre la sensibilité des aciers à bas carbone à la corrosion et le caractère corrosif de la solution étudiée.

L'influence de la température a été montrée dans l'intervalle considéré (25°C – 60°C). La résistance de polarisation diminue et la vitesse de corrosion augmente ainsi que les densités de courant de corrosion  $I_{Corr}$  quelque soit le milieu considéré. On peut dire que l'acier devient de plus en plus sensible à la corrosion et moins résistant lorsque la température augmente,

D'autres essais ont été effectués pour montrer l'influence du pH en simulant les conditions réelles. Les valeurs de pH ont été prises dans l'intervalle (6.8 – 8.8). Les potentiels de corrosion diminuent au cours du temps vers des valeurs plus négatives lorsque le pH devient plus acide et l'acier se corrode plus.

Les essais à base d'inhibiteurs de corrosion ont donné de bons résultats, les inhibiteurs de corrosion à base de groupements amines présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisant pour la protection des métaux et sont largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement, le lupasol sk est biodégradable. Le borate de sodium a donné également de bons résultats. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes et confèrent des performances d'inhibition en fonction du milieu. En effet, ces inhibiteurs renferment dans leurs microstructures des insaturations donnant accès à une adsorption physique qui se manifeste par une interaction électrostatique entre le métal et l'inhibiteur. D'autre part, le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs électropositives à circuit ouvert avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion dans le milieu indique le comportement anodique de l'inhibiteur. Les inhibiteurs de corrosion étudiés ont montrés leur efficacité inhibitrice à neutraliser la corrosion sans effet néfaste sur l'environnement.

Le développement des critères de localisation et d'amorçage des piqûres de corrosion, la combinaison entre l'environnement, la contrainte mécanique et la métallurgie des aciers ont été examinés par l'étude paramétrique et le développement d'un modèle numérique pour la propagation d'une piqûre de corrosion en simulant les conditions réelles. On utilisant la méthode des éléments finis sous l'environnement COMSOL nous avons pu modéliser la corrosion localisée de deux aciers microalliés: les deux aciers ont une structure ferrito-perlitique.

Nous avons constaté une corrélation entre le pH au sein de la piqûre et la surtension de polarisation. Toutefois le pH varie linéairement en fonction de la surtension. Il faut juste rajouter que l'acidité est plus présente dans les aciers X42 que dans les X52, ce qui explique la tendance des X52 à résister mieux à la corrosion localisée. Ces résultats ont été établies à partir d'une écriture des équations lié au modèle de la construction de la géométrie, des conditions aux limites et du maillage.

Cette étude pourra être complétée en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique pour la corrosion de l'acier dans le milieu corrosif considéré. Ainsi que pour la simulation numérique, de prendre en considération les différentes réactions chimiques, et électrochimiques aussi l'effet mécanique qui n'apparaissent pas dans ce travail (effet de la contrainte, précipitation de sels, adsorption en surface..). Aussi, faut-il supposer une géométrie plus complexe en utilisant le concept de maillage dynamique. L'objectif serait de se rapprocher progressivement des conditions expérimentales réelles.

- [1] **Michael F. Ashby**. Choix des matériaux en conception mécanique. DUNOD 1997.
- [2] **Gartner A.W, Graf .M .K et Hillenbrand .H .G.** (1992) a producer's view of large diameter line pipe in the next decade in: the international conference on pipeline reliability. PP III-1.1-III-1-15 Calgary.
- [3] **Constant. A, Henry .G .et Gharbonnier. J.C,** (1992).les principes de base de traitement thermique, thermomécanique et thermochimique des aciers. Edition PYC.
- [4] **François Rivalin,** (1998). Développement d'acier pour gazoduc a haute limite d'élasticité et ténacité élevée : Mécanique et mécanisme de la rupture ductile a grande vitesse. Thèse de doctoral Ecole nationale supérieure des mines de Paris.
- [5] **Honeycombe. R.W.K,** (1981).Steels Microstructures and Properties. Edward Arnold.
- [6] **Méyer.L, Hersterkamp. F and Muerckenborn.W,** (1976).in Microalloyin 75, Union Carbide Corporation, P 153.
- [7] **J.Vincent-Genod.** (1989). Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation. Institut Français du Pétrole. Société des éditions technique Paris.
- [8] **Leslie .W.C,** (1982).The Physical Metallurgy of Steels, McGraw-Hill Editors.
- [9] **I.Lakhtine,** (1978).Métallographie et traitement thermiques des métaux. Deuxième édition revue et complétée.EDITION MIR. MOSCOU.
- [10] **J.M Gray .and Poutremoli .M,** (1987). Metallurgical options for API grade X70 And X80 linepipe. In International Conference: pipe technology .Rome.PP 171 -191.
- [11]**A. Bouziane,** Thèse de Magistère, contribution à la détermination des critères de qualité des tubes soudés soumis à une pression intérieure]
- [12]**A. Belaid -** Thèse de Magistère, Faculté des sciences de l'ingénieur Université de Tlemcen (Algérie), 2008.
- [13] **M.Ramdani,** Thèse de Magister, Faculté des sciences de l'ingénieur,. Université Tlemcen, Algérie, 2007.
- [14] **F:\Acier - Définition - Encyclopédie scientifique en ligne.htm.**

- [15] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Fabrication\\_de\\_l%27acier](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fabrication_de_l%27acier).
- [16] F:\Qu'est-ce qu'un pipeline « Le Transport par Canalisation.htm].
- [17] **Chunming Wang, Xingfang W, Jie lie , Ning an xu** (2006). Transmission electron microscopy of martensite ,austenite ,islands in pipeline steel X70. *Materials science and Engineering A* 438-440 , 267-276.
- [18] Les canalisations d'eau et de gaz Corrosion Dégradation et Protection]
- [19]. **H.UHLIG**, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris 1970, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6
- [20]. **P.OLAV GARTLAND**, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, *Corr Ocean USA*, Paper n° 83, Nace, Houston, 1998, pp 83.
- [21]. **P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET**, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada),
- [22]. **R.D.KANE, S.SRINIVASAN**, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX, 1996, [http:// www.corrosionsource.com/InterCorr/96](http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96)
- [23] [« Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) ». Présenté par : KHOUKHI FAIZA]
- [24]. **CORROSION LOCALISEE** Editeurs Scientifiques F. DABOSI, G. BERANGER, B. BAROUX Préface de **P. LACOMBE** sous le patronage du CEFACOR et de SF2M et avec le soutien du CNRS (PIRMAT) et des Sociétés UGINE et PECHINEY]
- [25] Jean Philip, Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade ; **METALLURGIE du minerai au matériau**, 2ème édition, DUNOD, Paris, 2002
- [26] Aqueous Corrosion, Handbook of Corrosion Engineering chapter 1- RAR archive, unpacked size 14 445 882 bytes
- [27] Handbook of Corrosion Engineering chapter 5, Corrosion Failures; - RAR archive, unpacked size 14 445 882 bytes

- [28] Metals Handbook, vol. 13, Corrosion, chap. Localized corrosion 104-122, ASM International (1987)
- [29] [dabosie1 POURBAIX M., Atlas des équilibres électrochimiques Gauthier-Villars, **Paris** (1963)]
- [30] dabosie7 SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., Corrosion 89 paper no 140, New Orléans(17-27 Avril 1989) et Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors (7 SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N.9, (1990) 979
- [31] [dabosie13 TOUSEK J., Theoretical **aspecLs** of the localized corrosion of metals. Trans. Tech. Publications, (1985), 151 1
- [32] ouvrage de Duchaufour intitulé « Précis de pédologie » (Duchaufour, 1970)].
- [33] K.E. Jeffers, M. Orazem - Application of electrochemical impedance spectroscopy to characterize the time dependent corrosion of steel in simulated soils environment, 198th Electrochemical Society meeting, Phoenix: Arizona, 2000 n°339. p. 140-157.
- [34] T. Jack, M. Wilmott, R. Sutherby - Indicator Minerals Formed During External Corrosion of Line Pipe , Materials Performance, 1995, vol 34, n°11,p. 19-22.
- [35] J.L. Crolet - Mécanismes de corrosion uniforme sous dépôt de corrosion, Métaux Corrosion Industrie, 1988, n° 757, p. 279 -302.
- [36] **R.L. STARKEY, K.M. WIGHT**, "Anaerobic corrosion of iron in soil, Amer. Gas Assoc. Tech. Rept. Distrib. Comm., New York, 1945, p.108.
- [37] C. BOOTH, A. COOPER, P. COOPER, «Criteria of soil aggressiveness towards buried metals. II. Assessment of various soils ", British Corrosion Journal, 1967, Vol.2, p. 109-115
- [38] AFNOR," Corrosion par les sols - Evaluation de la corrosivité - Canalisations enterrées en matériaux ferreux non ou peu alliés", A 05-250, Paris : AFNOR, 1990, p.15.
- [39] DIN, " Corrosion of metals; probability of corrosion of metallic materials when subject to corrosion from the outside, buried and underwater pipelines and structural components ", DIN 50-929-3, Berlin: DIN, 1985,

- [40] UNI, "Cathodic protection of buried metallic structures in confined area. Design, installation and inspection", SS UNI U68.00.008.0, UNI: Milan, 1995, p.5.
- [41] M. ROMANOFF, «Underground corrosion », Circular 579 - PB -168350, National Bureau of Standards, Springfield VA: National Technical Information Service, 1957, p.227.
- [42] J.H. PAYER, I. SONG, B. TRAUTMAN, et al., " Interrelationships Among Coatings, Cathodic Protection and Corrosion of Pipelines ", Corrosion resistant coatings, 1997, Ed. M. KENDIG, Houston : NACE, p. 201-216
- [43] S.L. ELIASSEN, S.M. HESJEVIK, "Corrosion management of buried pipelines under difficult operational and environmental conditions", National Association of corrosion engineers annual conference, mars 2000, Orlando, Houston: NACE, n°00724, p.16.
- [44] I. RAGAULT,"AC corrosion induced by V.H.V. electrical lines on polyethylene coated steel gas pipelines", National Association of corrosion engineers annual conference, 1998, San Diego, Houston: NACE, n°557, p.14.
- [45] D.H. BOTELER, W.H. SEAGER, C. JOHANSSON, C.HARDE, "Telluric current effects on long and short pipelines", National Association of corrosion engineers annual conference, 1998, San Diego, Houston: NACE, n°363, p.12.
- [46] M. POURBAIX "Leçons en corrosion électrochimique", 2° ed. Bruxelles : CEBELCOR, 1975,p. 99-101
- [47] P.F. LARA, E. KLECHKA, "Corrosion mitigation under disbonded coating", National Association of corrosion engineer's annual conference, mars 1998, San Diego, Houston: NACE, n°611, p.27.
- [48] T.R. JACK, G. VAN BOVEN, M. WILMOTT, et al., "Cathodic protection potential penetration under disbonded pipeline coating", Material Performance, 1994, vol. 33, n°8, p. 17-21
- [49] J.C. CASANOVA, "Caractérisation de la dégradation en milieu marin d'un revêtement epoxyvinylique d'anticorrosion déposé sur un substrat acier", Thèse de Doctorat U.F.R. des Sciences et Techniques, Dijon : Université de Bourgogne, 1994, p. 200.

- [50] 102 ASTM, "Standard practice for substitute ocean water", ASTM D1141-90. West Conshohocken (USA): ASTM, 1990, p. 2.
- [51] A. POURBAIX, P. CARPENTIER, R. GREGOOR, "Chemical and electrochemical conditions underneath coating, under cathodic protection", Aix en Provence, Paris: CEFRACOR, 2002, p. 133-138 (EFC event n°254).
- [52] M. POURBAIX "Leçons en corrosion électrochimique", 2° ed., Bruxelles : CEBELCOR, 1975, p. 99-101.
- [53] T.E. GRAEDEL – Corrosion Science 38, 12 (1996), 2153-2182.
- [54] JL.CROLET, N. THEVENOT et S. NESIC .– Corrosion 54, 3, (1998), p. 194-203.
- [55] Livre corrosion et anticorrosion pratique industrielle sous la direction de Gérard Béranger Henri Mazille]
- [56] Gérard BERANGER, Henri MAZILE, Corrosion des métaux et alliages, Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication 2002
- [57] A.Benmoussat, M. Hadjel - Rapport d'expertise des tubes STT, Projet de recherche CNEPRU J 1301-03-05-98, FSI, Université de Tlemcen (Algérie), 1999.
- [58] M.HAFIF, M. MEDDAH - Rapport d'expertise sur canalisation du gazoduc GZ1 40'', SONATRACH-DRC, Arzew, 2000.
- [59] U.R.Evans. - Précis de corrosion. Dunod, 1952.
- [60] Y.Couderc – "Brai de houille : essais d'extractions rationnelles par solvants", Thèse de Doctorat, Clermont-Ferrand : Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, 1960, p. 122.
- [61] S.Delessard- "Sur la structure du brai de houille : essai de fractionnement rationnel", Thèse de Doctorat, Clermont-Ferrand: Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, 1959, p. 100.
- [62] M.T.Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, al. - "Brais de houille", cahiers de notes documentaires : hygiène et sécurité du travail, 2000, n°179, disponible sur <http://www.inrs.fr/dossiers/fichtox/ft91.pdf>.



- [63] Un article de Wikipédia, l'encyclopédie libre. Disponible sur [www.Wikipédia.com](http://www.Wikipédia.com).
- [64] Belgochlor. - Livre blanc du chlore. BelgoChlor c/o Fedichem ed. Jules Houtmeyers, Bruxelles. 2004, p.232.
- [65] A.Benmoussat. –Etude sur la corrosion des aciers HLE pour canalisation de gaz à haute pression, Thèse de doctorat. Université USTO –MB Oran, Algérie, 2006.
- [66] L. CHAMPANEY, «Méthodes d'Approximation de Solution pour les Problèmes de Physique», cours Université de Versailles St-Quentin en Yvelines.
- [67] [www.COMSOL.com](http://www.COMSOL.com).
- [68] M. POURBAIX, «Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions», NACE international Cebelcor, (1974).
- [69] B. BAROUX, P.LACOMBE, G.BERANGE, «Les aciers inoxydables», édition des physiques, (1990).
- [70] T. M. SOUIER, «Nouvelle approche expérimentale de la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables», thèse de l'INPG, (2007).
- [71] A. J. BARD ; L. R.FAULKNER, Electrochimie: «principe, méthodes et applications». Masson, Paris, (1983).
- [72] B.MALKI, B.BAROUX, «Study of the metastable pitting of Stainless Steels by computer simulations», in proceeding of COMSOL conferences Paris France, (2005).
- [73] A. TURNBUL, J. G. N. THOMAS. J. Electrochem. soc, 129(7), p 1413-1422 (1982).
- [74] G. BERANGER, H. MAZILLE, «Corrosion métaux et alliages, mécanismes et phénomène», LAVOISIERS, (2002).
- [75] L. JAUBERT, «Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustiques et des techniques électrochimiques», thèse de l'ENS LYON, (2004).
- [76] T. SOURISSEAU, «Influence d'éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion par piqûre d'aciers inoxydables austénitiques», thèse de l'INPG, (2001).