



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE

**MEMOIRE présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
en : CHIMIE**

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par : M^{elle} MADANI Karima

Sujet :

**ETUDE DE L'INFLUENCE DE H_2S , O_2 ET CO_2
SUR LA CORROSION DES ACIERS
EN MILIEUX NEUTRES ET ACIDES**

Soutenu le, 27-06-2004, devant le jury composé de :

M^{me} A.GUEHRIA, Professeur, USTHB.

M^r A.HANNANI, Maître de conférences, USTHB.

M^r A.MERATI, Maître de conférences, EMP.

M^r A.BENCHETTARA, Maître de conférences, USTHB.

M^r M. TRARI, Maître de conférences, USTHB.

Président

Dteur de Thèse

Examineur

Examineur

Examineur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma mère, en témoignage de ma

reconnaissance et de mon respect,

pour tous les sacrifices consentis pour moi.

A mon père qui n'a pas cessé de me soutenir

et de m'encourager durant toutes mes études.

A mes frères et sœurs.

A ma famille.

A ma belle famille.

A toutes mes amies, en particulier Ouardia zekri.

REMERCIEMENT

*A l'issue de ce travail effectué au laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale, sous la direction de M^{me} le professeur R. **Kesri**.*

J'exprime mes sincères remerciement à M^{me} le professeur R. Kesri pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

*Je remercie M^r.**A.Hannani** pour avoir accepté de diriger cette étude et pour toute l'attention qu'il a apportée à ma formation. Je le prie aussi, de croire en ma respectueuse et profonde gratitude pour ses conseils judicieux et son aide précieuse durant le déroulement de ce mémoire.*

*Je remercie M^{me} **A.Guehria-Laidoudi** pour l'honneur qu'elle me fait de présider le jury de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma grande estime.*

*J'adresse mes remerciements à M^r **A.Benchettara** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie également M^r **M.Trari** pour sa participation au jury.*

*A M^r **A.Merati**, je tiens à exprimer mes respectueux remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail et honorer de sa présence l'exposé de ce mémoire.*

*Je remercie également toute l'équipe de recherche du laboratoire, en particulier: M^{me} **D.Djadi**, M^{me} **F.kellou**, M^{elle} **S.Amokrane** et M^{elle} **A.Louafi** pour leurs collaborations si franches, leur disponibilité, leur aide amicale et leur encouragement, qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

PARTIE A : ASPECT THEORIQUE

Chapitre I : Revue bibliographique.

I.1.Introduction.....	2
I.2.Comportement du fer et des aciers en présence de O ₂ , CO ₂ et de H ₂ S.....	3
I.2.1.Corrosion par CO ₂	3
I.2.2.Corrosion par H ₂ S.....	9
I.2.3.Corrosion par O ₂	13
I.3.Comportement des aciers inoxydables en milieux (H ₂ O , H ₂ S, CO ₂ , Cl ⁻)....	14

Chapitre II : Processus de corrosion et méthode d'étude.

II.1. Le processus de corrosion.....	20
a/ Corrosion électrochimique.....	20
b/ Participation des anions à la réaction de dissolution métallique.....	20
c/ Condition de la corrosion.....	21
d/ Variation du potentiel en fonction du temps.....	22
e/ Caractéristiques de l'état d'équilibre.....	22
f/ Notion de pouvoir oxydant.....	22
g/ Morphologie de la corrosion.....	22
II.2. Méthode d'étude.....	23
a/ Tension d'électrode	23
b/ Courbes de polarization.....	24
c/ Diagramme de Pourbaix.....	26
d/ Détermination de la vitesse de corrosion :.....	29
- Les droites de Tafel.....	32
- La méthode de Stern et Geary.....	33

PARTIE B : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

I. Expériences électrochimiques.....	35
I.1.Matériel.....	35
I.1.1.Cellule de mesure.....	35
I.1.2. Agitateur magnétique.....	36
I.1. 3. Chaîne de mesure.....	36
I. 2.. Préparation des solutions.....	37
I.3. Mode opératoire.....	38
I.3.1.Conditions expérimentales préliminaire.....	38
I.3.2. Mesure du potentiel libre.....	39
I.3.3. Tracé des courbes de polarisation.....	39
II. Méthodes de caractérisation.....	39

PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre I : Acier ordinaire en milieux neutres et acides.

I.1. Acier ordinaire/H ₂ O (pH=6.54).....	40
I.1.1.Acier ordinaire poli.....	40
I.1.2.Acier ordinaire remis.....	46
I.2. Acier ordinaire/NaCl.....	52
I.2.1. Acier ordinaire poli	52
I.2.2.Acier ordinaire remis	57
I.3. Acier ordinaire/NaCl 5g/l, pH=6.54.....	63
I.3.1.Acier ordinaire poli	63
I.3.2.Acier ordinaire remis	67
I.4. Acier ordinaire/CH ₃ COOH, pH=6.54.....	73
I.4.1. Acier ordinaire poli	73
I.4.2.Acier ordinaire	78
I.5. Conclusions.....	85

Chapitre II : Acier inoxydable en milieux neutres et acides.

II.1. Acier inoxydable /H ₂ O pH=6.54.....	89
II.1.1.acier inoxydable poli	89
II.1.2.Acier inoxydable remis	93
II.2. Acier inoxydable /NaCl.....	98
II.2.1.Acier inoxydable poli	98
II.2.2. Acier inoxydable remis	102
II.3. Acier inoxydable /NaCl 5g/l, pH=6.54.....	107
II.3.1.Acier inoxydable poli.....	107
II.3.2.Acier inoxydable remis.....	110
II.4. Acier inoxydable /CH ₃ COOH, pH=6.54.....	116
II.4.1.Acier inoxydable poli	116
II.4.2.Acier inoxydable remis	119
II.5. Conclusions.....	123

Chapitre III : Corrosion de l'acier ordinaire et de l'acier à 13 % Cr en présence de H₂S.

III.1. Acier ordinaire	126
III.2. Acier à 13 % Cr	133
Conclusion générale	138
Références	141

Introduction

Les systèmes de production des huiles et de gaz ainsi que les équipements de transport des hydrocarbures, représentent des systèmes extrêmement corrosifs, ceci est dû à la présence simultanée de l'eau, du dioxyde de carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène sulfuré avec les hydrocarbures.

Le CO_2 dissous dans l'eau ou dans les solutions aqueuses provoque une corrosion sévère sur les canalisations et les équipements utilisés en extraction, production et transport des huiles et du gaz. La corrosion par CO_2 se présente sous deux formes principales : généralisée et localisée.

La présence de H_2S , CO_2 , eau salée et/ou eau condensée avec les hydrocarbures ne conduit pas seulement à une augmentation du taux de la corrosion, mais aussi peut mener à des dégâts énormes suivis par une destruction de l'environnement.

Les solutions aqueuses qui contiennent H_2S peuvent provoquer différents types de corrosion ; généralisée, par piqûres, sous dépôts et également des phénomènes de fissuration liés à la présence de l'hydrogène atomique dans le métal. Les milieux qui contiennent H_2S en présence ou en l'absence d'oxygène, conduisent à des corrosions localisées dont les mécanismes ne sont pas encore connus. Par contre les mécanismes de corrosions localisées en présence d'oxydants ou de chlorures (Cl^-) sont bien connus.

Les dommages de la corrosion peuvent être intensifiés par des facteurs tels que la température, la pression, la présence de sulfures, les acides organiques, l'oxygène et l'activité micro-biologique. La vitesse d'écoulement est aussi un facteur critique dans le processus de corrosion.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique des aciers en milieu neutre et acide en présence de O_2 , de CO_2 et de H_2S . Deux aciers de compositions chimiques différentes ont été utilisés afin de réaliser ce travail, l'un est un acier ordinaire et l'autre un acier à 13 % en Chrome.

Ce travail est divisé en trois parties, la première est consacrée essentiellement à une revue bibliographique relative au comportement des aciers en milieux neutres et acides en présence de O_2 , CO_2 et de H_2S . La seconde partie traite l'aspect expérimental, à savoir ; le matériel et les méthodes. La troisième partie englobe les résultats et leurs interprétations.

Les principales conclusions énumérées en fin de document résument le fruit de ces investigations.

Chapitre I

Revue bibliographique

I-1 - Introduction :

D'une manière générale, les puits de production (huiles ou gaz) se situent à des profondeurs allant de 500 m à 1500 m.

La corrosion concerne tous les équipements, aussi bien ceux en contact avec le fluide (équipements de fond, tubage...) que ceux en contact avec l'air (corrosion atmosphérique) ou en contact avec le sol.

La corrosion par l'O₂ dissous, le CO₂ et/ou H₂S entraîne des corrosions localisées (sous dépôt, piqûres) à l'intérieur des parois des tubing de forage. Des phénomènes de cloques et de fissurations ont été observés dans la pratique industrielle (Champs pétrolier Rhoud El Baguel Sonatrach), de même la sollicitation cyclique des tubing entraîne la propagation des fissures jusqu'à rupture. Les conséquences économiques d'une telle rupture sont catastrophiques [1].

Les problèmes de corrosion dans les raffineries sont dus à la présence des substances inorganiques tels que H₂O, H₂S, CO₂.

Le CO₂ est apparu comme l'un des agents de corrosion les plus importants surtout dans la production gazière.

Les gaz de synthèse et le gaz naturel contiennent des constituants acides tels que H₂S et CO₂, des problèmes de corrosion surgissent dans les gazoducs transportant ces produits.

Si le gaz contenant aussi de la vapeur d'eau, celle-ci se condense par un abaissement de température, les condensats produits peuvent être plus ou moins importants et former un film mince d'humidité, ou une nappe d'eau dans la partie inférieure des tuyauteries, favorisant la corrosion de l'acier par suite de la dissolution des gaz (O₂, CO₂, H₂S).

Le gaz naturel peut contenir des teneurs très variables en impuretés :

L'hydrogène sulfuré pose les problèmes les plus critiques, toutefois les gaz contenant des proportions supérieures à 10 %, comme ceux de l'Algérie (20 % H₂S), de Lacq (France) et Barenburg (Allemagne), sont relativement rares.

En revanche, le dioxyde de carbone constitue l'impureté usuelle de tous les gaz naturels, avec une proportion moyenne de 0,5 à 10 % (avec un maxima qui peut atteindre 70 % pour certains gisements commerciaux).

Les gaz sont classés en différentes catégories ; gaz sec, gaz humide, gaz à condensât et gaz associé. Les réserves de gaz humide et acide, les plus exigeantes en traitement, représentent la fraction la plus faible (moins de 15 % du total mondial) [2]. Les gaz naturels acides constituent environ 30 % des réserves gazières mondiales, mais cette proportion atteint 40 % pour les gaz humides (associés ou non) contre seulement 25 % pour des gaz secs.

Les proportions relatives des diverses impuretés sont très variables dans les gaz acides :

* Le dioxyde de carbone constitue l'impureté la plus fréquente, il est présent dans 89 % des réserves des gaz acides.

* L'hydrogène sulfuré concerne 45 % des réserves de gaz acide; le plus souvent associé au dioxyde de carbone, il ne constitue le seul gaz acide que pour 11 % de l'ensemble des réserves de gaz acide.

Les gaz contenant des concentrations notables de H₂S ne peuvent pas être transportés et distribués, car leur teneur en H₂S doit être abaissée aux environs de 5 ppm.

L'association azote/dioxyde de carbone est dominante dans les gaz sec dont la proportion en impuretés est élevée, de même le couple hydrogène sulfuré/dioxyde de carbone est particulièrement fréquent dans les gaz à condensât acides.

Le Tableau 1 indique la classification des gaz selon leurs compositions (% volume) [2] :

catégories	1	2	3	4
Ethane et hydrocarbures supérieurs	<10	<10	>10	>10
H ₂ S	<1	>1	<1	>1
CO ₂	<2	>2	<2	>2
Appellation simplifiée	Gaz sec Non acide (non associé)	Gaz sec Acide (non associé)	Gaz humide Non acide (associé ou à condensât)	Gaz humide Acide (associé ou à condensât)

I-2-Comportement du fer et des aciers en présence de CO₂ , H₂S et de O₂:

I-2-1- Corrosion par CO₂ .

Le gaz sec CO₂ n'est pas lui même corrosif aux températures rencontrées dans les systèmes de production des huiles et de gaz, mais est ainsi quand il est dissous dans une phase aqueuse [3, 4] qui peut favoriser une réaction électrochimique entre l'acier et la phase aqueuse en contact. CO₂ est extrêmement soluble dans l'eau, les eaux salées et les hydrocarbures. Les hydrocarbures sont généralement produits en association avec une phase aqueuse, CO₂ va se dissoudre dans cette phase aqueuse et corrodera ainsi l'acier.

Les piqûres peuvent avoir lieu dans la gamme de température opérationnelle au dessous des conditions d'écoulement stagnantes ou modérées.

La susceptibilité à la piquuration augmente, et le temps pour que la piquuration ait lieu diminue avec l'augmentation de la température et l'augmentation de la pression partielle de CO₂, cette susceptibilité à la piquuration dépend aussi de la composition de l'alliage.

La Méso-attaque est une forme de corrosion localisée par CO₂, dans un milieu sous conditions d'écoulement. Dans une telle attaque, la corrosion résulte dans un large fond horizontal localisant un dommage avec des pas aigus aux bordures.

Les conditions qui vont mener à cette attaque sont celles dans lesquelles les films de carbonate peuvent se former mais ne sont pas fortement stables.

La formation des films commence autour de 60°C et ainsi la Méso-attaque est beaucoup moins concernée aux températures au dessous de celle-ci [5]. Ce type d'attaque est du à des tensions intrinsèques croissantes dans le dépôt de carbonate, celui ci après avoir atteint une épaisseur critique. La Méso-attaque peut aussi résulter d'un couplage galvanique entre les films protecteurs contre la corrosion et les films non protecteurs.

Dans les conditions flottantes, l'attaque localisée peut prendre la forme de sillons parallèles se prolongeant dans la direction d'écoulement, ce phénomène est connu sous le nom de corrosion localisée induite par écoulement.

Des inspections des puits de gaz, ont indiqué que les piqûres ont préférentiellement lieu en certaines profondeurs (i.e. en certaines gammes de températures), généralement 80-90°C c'est la gamme de température où la piquuration semble avoir lieu [5].

Des piqûres, des crevasses, des sillons profonds et sinueux ont été constatés sur les équipements de fond des puits, des équipements de surface des puits et sur les collectes enterrées [6].

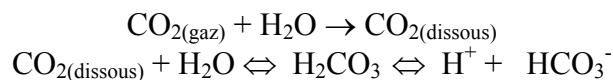
De profondes piqûres ou crevasses ont été constatées dans la corrosion du tubing (équipement de fond pour les puits) qui finissent même par traverser la totalité de la paroi du tube [7].

Il a été noté [8] qu'en plus des piqûres, CO₂ peut aussi causer une corrosion générale particulièrement dans les zones affectées par la chaleur, autour des soudures par exemple, et que dans les puits profonds, où la température peut atteindre 200°C, CO₂ peut causer la formation d'un dépôt dur de carbonate ferreux.

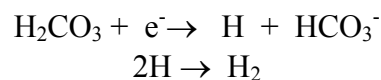
Divers mécanismes ont été proposés pour expliquer le processus de corrosion, et tous impliquent l'acide carbonique ou l'ion bicarbonate formés par la dissolution de CO₂ dans l'eau, ceci mène à des vitesses de corrosion supérieures à celle attendues de la corrosion dans les acides forts au même pH.

Des études [9], montrent que l'acide carbonique H₂CO₃ au pH entre 4 et 5 est plus agressif que l'acide fort HCl vis à vis des aciers au carbone. Ceci s'explique par le fait que dans cette plage de pH, H₂CO₃ se dissocie complètement pour libérer deux protons H⁺ en solution.

Les étapes de réaction de l'acide carbonique peuvent être résumées comme suit : [5]



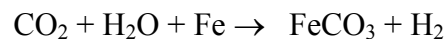
Le mécanisme postulé par Waard [10, 11, 12] est comme suit :



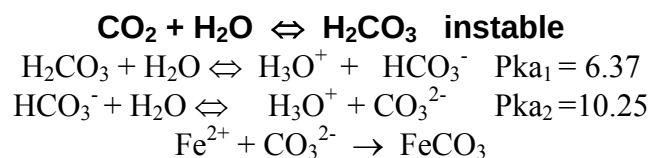
La dissolution de l'acier se traduit par :



Bilan :



Le gaz carbonique dans l'eau peut donner le mécanisme réactionnel suivant [7, 13] :

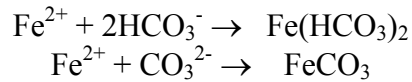


entraînant une acidification du milieu, et donc une plus grande agressivité vis à vis des métaux et alliages. Le CO₂ dissous ou H₂CO₃ dans la solution constitue donc un réservoir d'ions H⁺ sur la surface de corrosion et c'est pour cette raison que la réaction cathodique se maintient.

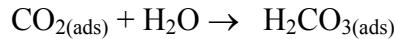
Vrignaud [14] a montré que la présence de CO₂ dans l'eau, en l'absence d'oxygène a pour conséquence la formation d'ions H⁺, HCO₃⁻ et CO₃²⁻.



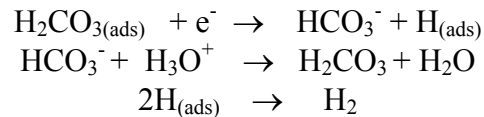
L'apparition des ions H⁺ contribue à l'abaissement du pH, l'eau devient plus acide et dans le cas du fer et des aciers ordinaires, les ions Fe²⁺ réagissent avec les ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ pour donner du bicarbonate ferreux soluble et du carbonate ferreux qui, lorsque le produit de solubilité est atteint, précipitent à la surface de l'acier :



D'après certains auteurs[10, 15, 16, 17], le CO₂ s'adsorbe sur la surface du fer pour réagir ensuite en milieu aqueux, selon :

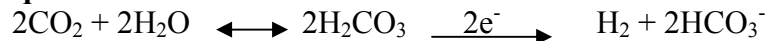


L'adsorption réversible de l'acide carbonique influe sur la vitesse de corrosion. Elle est suivie d'une réduction sur la surface du fer :

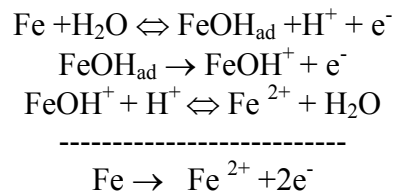


Sarc [8] propose pour la corrosion du fer par CO₂ le mécanisme suivant en l'absence d'oxygène :

Reaction cathodique:



Réaction anodique :



Réaction totale :



La corrosion par CO₂ est affectée par un nombre de facteurs.

Pour que la corrosion par CO₂ ait lieu, il faut que l'eau soit présente, et doit mouiller la surface de l'acier. La sévérité de l'attaque corrosive de CO₂ est proportionnelle au temps durant lequel la surface de l'acier est mouillée par la phase aqueuse.

Dans les systèmes < **huile/eau** >, des émulsions peuvent se former :

* Si l'émulsion < **eau dans l'huile** > est formée, alors l'eau peut être retenue dans l'émulsion, menant à une réduction de la vitesse de corrosion.

* Si l'émulsion < **l'huile dans l'eau** > est formée, la corrosion aura donc lieu.

La transition de l'émulsion < eau dans l'huile > à l'émulsion < huile dans l'eau > a lieu autour de 30 à 40% en masse d'eau.

Bouras [18] dans une étude sur la corrosion par CO₂ d'une unité de traitement de gaz naturel (équipements conçus en aciers au carbone) a mis en évidence (du fait qu'il y a absence totale de corrosion sur les installations des stations de compression où le gaz traité est du gaz sec) que la corrosion causée par CO₂ était due à la présence d'eau .

L'eau associée avec la production des huiles et du gaz provient de deux sources principales :

* **Eau condensée** ; cette eau est formée par la condensation de la vapeur d'eau à partir de la phase gazeuse.

* **Réservoir d'eau** ; c'est un réservoir d'eau salée entraînée par les conduites d'hydrocarbures et leur écoulement dans les puits.

Ce réservoir d'eau contient une large gamme de sels dissous qui peuvent influencer le pH du CO₂ humide contenu dans le système d'hydrocarbure. Les bicarbonates peuvent être

particulièrement avantageux, car ils peuvent augmenter le pH, rendant le CO₂ pris par les liquides potentiellement moins nuisible.

Dans les canalisations, la vitesse de corrosion peut varier entre le haut et le bas de la conduite. Sous des régimes d'écoulements stratifiés, le haut de la conduite n'est pas continuellement mouillé par l'eau cependant, la plupart du temps, des condensations de l'eau sur la paroi intérieure de la conduite peuvent avoir lieu.

Si cette eau est rapidement saturée avec les produits de corrosion, le pH dans l'eau augmente et cause la formation d'un film équitablement protecteur qui est le produit de corrosion sur la surface de l'acier, réduisant ainsi la vitesse de corrosion.

*A de grandes vitesses de condensation, l'eau peut être sursaturée et devient acide et corrosive.

*A des vitesses de condensation modérées ($<0,25\text{gm}^{-2}\text{s}^{-1}$), la vitesse de corrosion sera inférieure à 0,1 mm/an sur un large domaine de pression (0-12 bars) et de température (20-100°C) [5].

Les huiles brutes peuvent incorporer l'eau et former des émulsions eau dans l'huile.

Lorsque ces émulsions sont formées, des niveaux significatifs de l'eau peuvent être effectivement réduits, empêchant de ce fait la corrosion de l'acier en éliminant l'humidité de l'eau. La capacité des huiles brutes à former des émulsions stables dépend de la chimie des huiles, viscosité, température, pression et des conditions d'écoulement.

Il est important de noter que les hydrocarbures secs ne causent pas de dommages de corrosion, et peuvent être également protecteurs, particulièrement s'ils sont à grand poids moléculaire.

Les sels sont présents dans l'eau sous formes d'anions et de cations, ces ions sont responsables de la bonne conductivité électrique de l'eau.

Certains de ces ions jouent un rôle particulier dans le processus de corrosion, tel que les chlorures qui s'adsorbent très facilement sur la surface de l'acier entraînant une destruction locale du film de passivation [13].

Hambli [6] montre que par effet d'affinité électrochimique des ions chlorures sur les protons, l'acide chlorhydrique formé déclenche un processus de type inter granulaire.

Bouras [18] a montré que la corrosion dans les puits de gaz naturel du gisement de Hassi' Rmel a été accentuée par la présence de sels minéraux tel que NaCl de 0,2 à 3 grammes par litre.

Vrignaud [14] montre que la présence de sels à des concentrations même très faibles engendre le phénomène de corrosion.

Des études [9] ont montré qu'aux environs de 100 ppm (NaCl); la vitesse de corrosion dépend uniquement de l'acide H₂CO₃.

* De 100 à 3500 ppm (NaCl); la vitesse de corrosion augmente plus rapidement.

* Au delà de 3500 ppm (NaCl); la vitesse de corrosion diminue sensiblement et ceci a été expliqué par le fait de la diminution de la mobilité des ions.

* Et au seuil de la sursaturation de la solution, la vitesse de corrosion dépend du dépôt de NaCl qui couvre la paroi.

Copin [19] montre que la minéralisation du fluide, c'est à dire sa résistivité électrique est un facteur très important et qu'au dessous de 2000 à 2500 Ω.cm on peut considérer qu'il s'agit d'un bon électrolyte, et que les risques de corrosion sont importants.

la pression partielle de CO₂ est citée comme un facteur dominant l'attaque corrosive.

Pour les puits de gaz, il a été noté que [9, 20]:

* Pour une pression partielle de CO₂, au dessus de 30 psi; la corrosion va avoir lieu.

* Pour une pression partielle de CO₂ située entre 3 et 30 psi; la corrosion peut se produire.

* A des pressions partielles au dessous de 3 psi; la corrosion est généralement négligeable.

Ferradji [7] dans l'étude de corrosion des installations du champ Rhourde-nouss (à 270 Km au sud de Hassi Messaoud), a montré que même une faible quantité de CO_2 (concentration molaire de 0.6 %) peut provoquer des effets surprenants et très importants en certains points des installations des puits et collectes.

Crolet et collaborateurs [21] ont montré que l'acidité de l'eau de production dépend directement de la pression partielle de CO_2 .

La corrosion des aciers au carbone est souvent suivie d'une formation d'un dépôt de carbonate qui peut protéger le métal sous jacent, la solubilité de ces dépôts est diminuée à de grandes températures.

Des études [5] montrent que la vitesse de la corrosion uniforme augmente entre 70-90°C, et justifient ceci par l'augmentation des vitesses de transfert de masse et de transfert de charge, et qu'au dessus de ces températures, la vitesse de corrosion commence à diminuer, attribuée à la formation d'un dépôt protecteur.

Les mêmes [5] études montrent que dans les puits de pétrole et de gaz, un maximum de corrosion prend place, à des température comprises entre 60°C et 100°C et de très grandes vitesses de corrosion ont été observées vers des températures supérieures à 130°C, au têtes de quelques puits de gaz aggravées par de grands taux de condensation de l'eau.

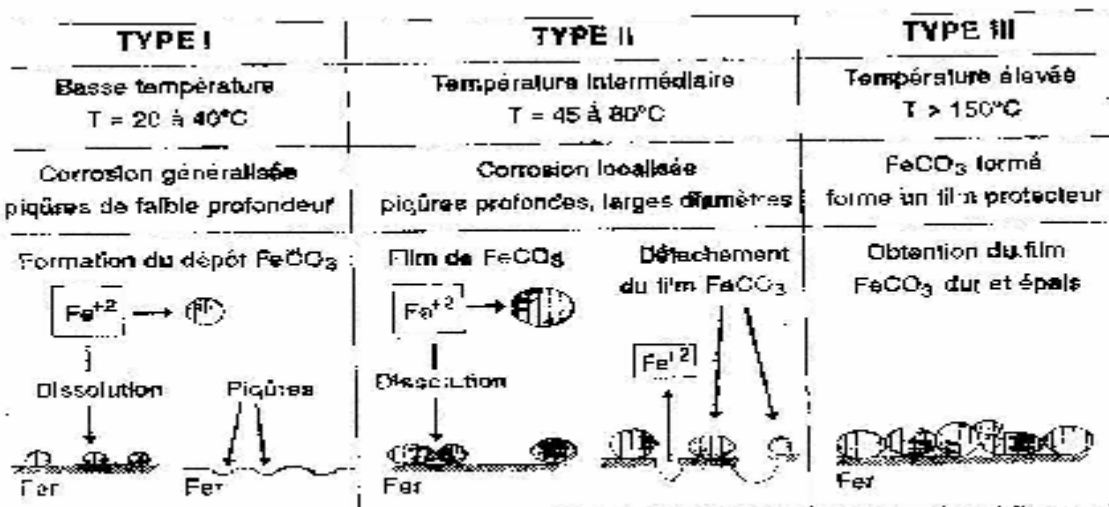
Lahodny Sarc [8] montre que les mécanismes de la corrosion par CO_2 peuvent dépendre de la température, tel que :

- * Au dessous de 60°C, la vitesse de corrosion est contrôlée par la vitesse d'hydrolyse de CO_2 pour former de l'acide carbonique, ou par la vitesse de diffusion de CO_2 à la surface du métal.
- * Au dessus de 60°C, un carbonate ferreux est formé sur la surface du métal, et la vitesse de tous les processus de corrosion est contrôlée par le transfert à travers la couche du carbonate ferreux.

D'après Hambli [6], la température est :

- * D'une part, un facteur favorable à la condensation de la phase aqueuse ; chargée en agents corrosifs.
- * D'autre part, c'est un facteur favorable pour activer davantage la vitesse de la réaction électrochimique.

Cet auteur a citer dans ses travaux [6], un diagramme (diagramme de kinney, Fig. 1), constitué de trois domaines de température, chaque domaine étant caractérisé par un type de corrosion (aucune réaction n'a été signalée dans le domaine de température compris entre 80°C et 150°C) . Fig. 1:-Diagramme de Kinney



L'étude faite sur la corrosion des installations au champ d'Alrar [9], a montré que la vitesse de corrosion de l'acier au carbone par CO₂ augmente avec la température.

D'après Nezzal [22], l'agitation a pour effet d'augmenter la dissolution par renouvellement de la solution au voisinage du métal et à arracher la pellicule protectrice éventuellement formée, et pour une forte agitation du milieu, le phénomène de corrosion s'accélère et tend vers un mécanisme d'érosion.

L'augmentation de la vitesse d'écoulement influe d'une manière très accentuée sur la vitesse de corrosion [9].

D'après Sarc[8] la réduction de la vitesse de corrosion par CO₂ est possible quand un écoulement turbulent peut disperser l'eau dans la phase d'hydrocarbure l'empêchant par suite de réagir sur la surface de l'acier .

Le pH affecte en même temps les réactions électrochimiques et la précipitation des produits de corrosion et d'autres dépôts. Sous certaines conditions de production, la phase aqueuse peut contenir des sels qui vont tamponner le pH , diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Pour des surfaces nues, représentatives des cas graves de corrosion , les expériences de Kermani et Smith [5] indiquent qu'une réduction des ions H⁺ domine la réaction cathodique aux bas pH (pH<4,5), tandis que la quantité du CO₂ dissous contrôle la vitesse de la réaction cathodique aux grandes valeurs de pH (pH > 5).

La probabilité de formation d'un film protecteur augmente d'une manière significative quand le pH croît au delà de 5.

Des essais ont montré qu'à pH égal, une solution de CO₂ était plus corrosive qu'une solution de HCl [7].

Dans le cas de l'étude de la corrosion d'un acier en solution aqueuse contenant du CO₂, un facteur important est à prendre en compte ; c'est la formation de films en surface et leur influence sur la vitesse de corrosion. Les dépôts de carbonates confèrent à l'acier une protection continue. La formation et l'efficacité de chaque dépôt dépendent de plusieurs facteurs, tels que la solubilité du carbonate ferreux (qui varie avec le pH, et la présence d'autres sels), la vitesse de la réaction de l'acier sous-jacent et les conditions de surfaces (rugosité, propreté, corrosion précédente). Le dépôt peut être fragilisé par de grandes concentrations en chlorures, par la présence des acides organiques, ou il peut être érodé par de grandes vitesses d'écoulement des phases liquides.

Des travaux [23, 24, 25, 26, 27] ont montré que les carbonates ferreux FeCO₃ forment sur la surface de l'acier des couches protectrices, cette formation étant très dépendante de la température[12, 27, 28, 29, 30].

Mendoza et collaborateurs [23] proposent l'équation bilan suivante de formation du carbonate ferreux :



Il a été noté aussi [8] que, puisque la vitesse de dissolution du carbonate ferreux est relativement lente, le régime d'écoulement demeure un facteur prédominant dans la détermination de la vitesse de corrosion dans les puits de gaz.

Crolet et collaborateur [31] proposent que lorsque des produits de corrosion précipitent à la surface d'un métal, les conditions physico-chimiques locales au sein du dépôt peuvent en être totalement perturbées. Dans le cas de la corrosion par CO₂ et H₂S; ceci va se manifester par l'interaction entre la précipitation du produit de corrosion anodique et celle de la réduction du réactif cathodique (précipitation de carbonate ou sulfure de fer).

I-2-2-Corrosion par H₂S .

La présence de H₂S dans les puits d'huiles et de gaz, entraîne de grands problèmes de corrosion, et comme le CO₂, H₂S humide tend à acidifier le milieu, et à le rendre corrosif. H₂S est seulement corrosif quand il est dissous dans l'eau donnant lieu aux équilibres suivants :



La solubilité de H₂S est très élevée comparée à celle de CO₂ ou de O₂, qui sont des gaz corrosifs principaux présents dans les systèmes de production des huiles et des gaz.

Il a été noté [8] que la susceptibilité à la corrosion par H₂S dépend fortement du rapport eau / hydrocarbures produits, étant donné que les dommages de la corrosion augmentent avec l'augmentation de la teneur en eau.

La littérature [32] indique que H₂S possède une faible stabilité thermique et qu'il est beaucoup moins stable que la vapeur d'eau, ce qui rend facilement accessible l'équilibre :



Une élévation de température accroît donc sa dissociation.

La corrosion par H₂S se manifeste sous plusieurs formes ; corrosion localisée corrosion uniforme et la fragilisation des aciers par l'hydrogène.

La vitesse de la corrosion généralisée de l'acier au carbone par H₂S humide a tendance à décroître dans le temps à cause de la formation du film de FeS (très peu soluble), si la vitesse d'écoulement n'est pas très forte. H₂S peut aussi causer une corrosion uniforme dans les solutions neutres avec une vitesse de corrosion qui est généralement très faible [5].

Les problèmes de fragilisation par l'hydrogène sont nombreux dans l'industrie pétrolière que ce soit en production ou dans l'industrie du raffinage.

La présence de H₂S dans les nappes de gaz et de pétrole est à l'origine de ce phénomène.

Toute situation qui peut conduire à un dégagement d'hydrogène à la surface de l'acier est susceptible de générer une fragilisation par l'hydrogène.

Le tableau 2 résume quelques grandeurs caractéristiques relatives à l'hydrogène, d'où on peut tirer les conclusions suivantes [33] :

* Le rayon atomique de l'hydrogène du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique (sites octaédriques; Fe_γ(cfc)), lui permet d'entrer facilement en solution d'insertion dans le fer et les aciers.

* Le volume molaire partiel relativement élevé de l'hydrogène, indique que son introduction dans le fer induit une distorsion notable du réseau.

Les distorsions induites pourront donc conduire à la formation de défauts dans le matériaux, d'autant plus facilement que la répartition de l'hydrogène sera hétérogène.

Données physiques	
Molécule gramme (H ₂): 2,016 g	
1 cm ³ (H ₂)= 5,38. 10 ¹⁹ atomes	
d (H-H) = 0,74 Å° r(H) = 0,53 Å°	
Volume molaire partielle : v =2cm ³ /mol	
Taille des sites interstitiels	
Feα (cc)	Sites tétraédriques : r _s = 0.37 Å° Sites octaédrique : r _s = 0.19 Å°
Feγ(cfc)	Sites tétraédriques : r _s = 0.29 Å° Sites octaédriques : r _s = 0.52 Å°

Tabl. 2 : Quelques grandeurs caractéristiques relatives à l'hydrogène.

r(H) : rayon atomique de l'hydrogène

r_s : rayon des sites interstitiels

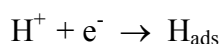
d : distance inter atomique.

Les mécanismes associés à l'absorption d'hydrogène dans un métal font intervenir des étapes successives d'adsorption sur la surface et de diffusion en volume.

L'hydrogène déchargé par la réaction cathodique, peut pénétrer dans le réseau cristallin et y être piégé sur les défauts, ce qui facilite alors fortement les ruptures fragiles.

Le mécanisme de décharge cathodique est comme suit :

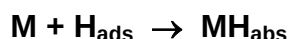
* Transfert électronique au travers de la double couche et adsorption chimique :



* Recombinaison des atomes adsorbés qui conduit au dégagement d'hydrogène gazeux:



* **Pénétration dans le métal :**

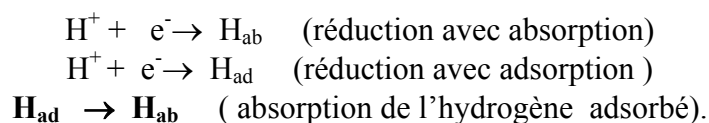


Ce chargement cathodique est considérablement accéléré par une polarisation cathodique imposée, ou encore par un effet catalytique de H₂S dans le milieu corrosif.

La sévérité relative des milieux corrosifs dépend alors très directement du couple (pH-pression partielle de gaz H₂S) en équilibre de solubilité avec l'eau.

Fiaud [1] a montré que H₂S même à très faible concentration (0,1 ppm) peut entraîner la rupture des aciers à haute résistance mécanique par fragilisation par l'hydrogène.

Zoltowski [34] propose le mécanisme de fragilisation suivant :



Pascal [35] indique que l'hydrogène commence à diffuser dans le fer à 600°C, et que le phénomène s'accroît lorsque la température s'élève.

H₂S peut causer la fissuration des aciers et des aciers faiblement alliés selon certaines conditions de pression partielle de H₂S, pH, température. La métallurgie de l'acier et les propriétés mécaniques telle que la dureté interviennent également.

Dvoracek [36] a montré que H₂S peut causer la corrosion par piqûres des aciers, et cela en présence d'ions chlorures et dans un domaine de pH compris entre 3 et 6.

Lahodny.Sarc [8] montre que si H₂S est présent et ce particulièrement aux bas pH, le milieu devient très corrosif donnant résultat à une corrosion généralisée et aux piqûres.

Lin et collaborateur [37] , dans leurs travaux sur la corrosion dans l'industrie pétrochimique, confirment que la fragilisation des aciers par l'hydrogène est un risque majeur.

Des études [8] ont montré que la présence de faibles concentrations en H₂S et l'addition des oxydants conduit à la formation de petites quantités de H₂S₂, et de sulfures colloïdaux qui mènent à une corrosion localisée. Cette réaction a lieu à une température supérieure à 90°C. L'autre espèce corrosive importante menant à une corrosion localisée est l'ion chlorure , l'action corrosive de ce dernier est thermiquement activée.

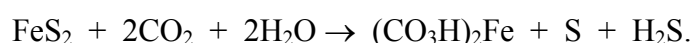
Sous certaines conditions opératoires, des traces de poly-sulfures peuvent aussi être formées par réaction de H₂S avec les sulfures, l'oxygène ou avec d'autres agents oxydants présents dans le système qui ainsi contribuent au démarrage et au développement de la corrosion localisée [8].

Les propriétés protectrices des couches de sulfures augmentent avec l'accroissement de la température. Les produits de corrosion formés en présence de H₂S en faibles concentrations (2 mg l⁻¹) sont la troilite (Fe₇S₈) et la pyrite (FeS). La kansite (Fe₉S₈) a également été observée. A des concentrations de 20 à 600 mg l⁻¹, la kansite prédomine.

Les produits de corrosion permettant le minimum de protection contient la kansite et la mackinawite. En plus de la troilite et la pyrite , la marcasite (FeS₂), la pyrrhotite (Fe_(1-x)S), la kansite (Fe₉S₈) et la mackinawite (Fe_(1+x)S) peuvent être formées, dépendant du pH , de la concentration de H₂S et de la présence d'autre espèces comme les chlorures et CO₂.

Il a été noté [8] que les couches de sulfures influencent la cinétique du processus de corrosion, et que la vitesse de corrosion diminue quand l'épaisseur des couches de sulfures augmente.

Pascal [35] a montré que la marcasite (FeS₂) au contact de l'eau et de CO₂ à haute température peut conduire à la reproduction du gaz acide H₂S, d'après la réaction :



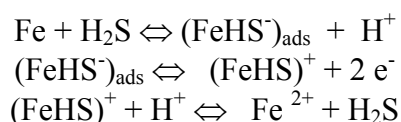
D'après [13, 38], les risques de fissuration sont observés à des pH bas.

Djelas [13] a montré que le risque minimal de corrosion par H₂S se situe vers 66°C.

La corrosion par H₂S s'accroît aux températures élevées [1, 5, 7, 13, 38].

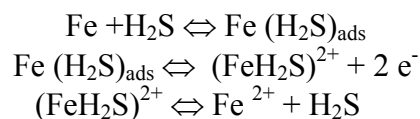
H₂S a un effet accélérateur sur la vitesse de dissolution du fer et de l'acier. En présence de H₂S la vitesse des deux processus anodique et cathodique est croissante . Ce ci serait du à l'adsorption des ions HS⁻ sur la surface du métal [39] .

La dissolution du fer et de l'acier se produit comme suit [39] :



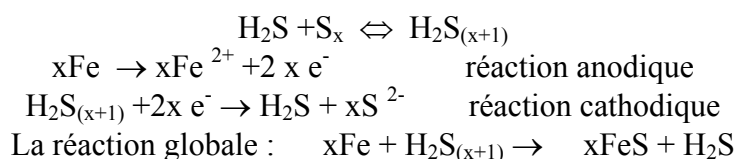
L'accélération du processus de dissolution est attribuée à l'action catalytique du complexe de transition (FeHS⁻)_{ads}. Cependant, dans des solutions acides, c'est H₂S qui est beaucoup plus stable que HS⁻ [8, 39].

Antropov [40] suggère que H₂S réagit comme catalyseur dans des solutions acides, et que le processus anodique sur le fer est accompagné par la formation du complexe intermédiaire Fe (H₂S)_{ads} :

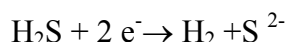


La vitesse de chacune de ces réactions est proportionnelle à la concentration de H₂S .

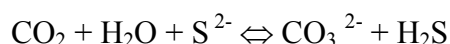
Desestret [41] montre que la présence du soufre rend en effet le milieu très agressif, même pour les aciers inoxydables, le soufre est présent sous forme de molécules S_x (x étant en général égal à 8). Il propose , pour le cas de l'acier ordinaire, le mécanisme suivant :



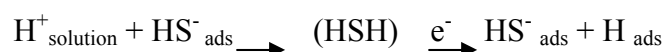
Banks et collaborateurs [42], montrent que H₂S à haute température conduit à la réaction suivante :



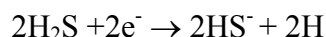
En présence de CO₂ et d'eau , H₂S peut se reformer :



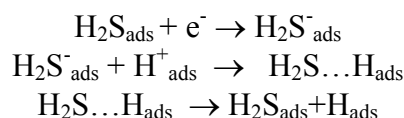
Kawashima [38] montre que le taux de corrosion des aciers ordinaires par H₂S (fragilisation par l'hydrogène) augmente avec la quantité de ce dernier , qui s'adsorbe sur le fer sous forme de HS⁻, en faisant ainsi accélérer l'absorption d'hydrogène dans le fer, menant à la fragilisation selon le mécanisme suivant :



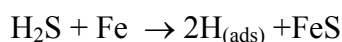
HS⁻ provient de la réaction suivante :



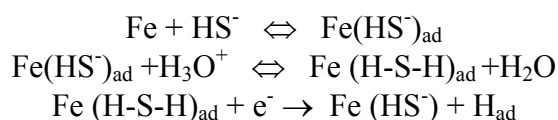
H₂S peut être aussi adsorbé à la surface du fer, accélérant ainsi la décharge du proton et son absorption dans le fer, d'où sa fragilisation [38] :



Gee et Chen [43] proposent le mécanisme suivant :

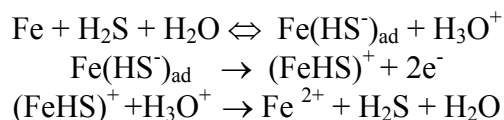


Rosenfeld [44] propose un mécanisme avec une interaction entre les ions HS⁻ chimisorbés sur la surface du métal avec les ions H₃O⁺ de l'électrolyte pour former un complexe catalytique Fe(H-S-H)_{ad} :

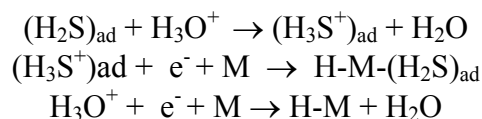


Le proton de ce complexe produit des atomes d'hydrogène, qui peuvent se recombinaison sous la forme d'hydrogène gazeux ou diffuser à l'intérieur du métal, induisant ainsi sa fragilisation

Iofa [45] propose un mécanisme impliquant un complexe d'adsorption :

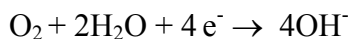


Smialowska et collaborateurs [46] donnent une autre hypothèse basée sur le fait que l'espèce stable en solution acide est H_2S et non pas HS^- , et suggèrent que la décharge des ions hydrogène a lieu par formation de H_2S protoné qui est plus facilement formé que H_3O^+ :



I-2-3-Corrosion par l'oxygène .

L'oxygène peut être un ralentisseur de la corrosion en formant, sous forme dissoute avec les ions métalliques des couches d'oxydes protecteurs sur les métaux exposés aux solutions. L'oxygène réagit en présence d'eau pour former des ions hydroxyle selon :



Ceux-ci se combinent aux ions métalliques M^{n+} pour former des hydroxydes. Par contre, dans de très nombreux cas, l'oxygène est considéré comme un accélérateur de corrosion, et même comme un agent corrosif principal. Ce gaz est introduit dans le système lors des opérations d'arrêt et de vidange des équipements par les pompes. L'oxygène présent dans les équipements de l'industrie des hydrocarbures est soluble dans l'eau, et la combinaison **eau-oxygène** entraîne une corrosion plus importante. La corrosion causée par l'oxygène dissout produit des piqûres, qui sous tension conduisent à des fissures[8].

Morlet [47] lors d'une étude du comportement d'un acier ordinaire, dans une solution aqueuse de gaz synthétique, sous pression d'azote, et en présence de O_2 et de CO_2 ($[\text{CO}_2]$ de 0 à 15%, $[\text{O}_2]$ de 0 à 5%) à pression atmosphérique, montre que l'action corrosive de l'oxygène s'est révélée, dans les mêmes conditions, cinq à huit fois supérieure à celle du gaz carbonique.

Uhlig [48] montre que O_2 et CO_2 provoquent une corrosion par piqûres sur le fer et les aciers ordinaires, et que l'effet de corrosion dû à l'oxygène est plus fort que celui du gaz carbonique pour les mêmes concentrations, ce qui confirme les résultats de Morlet [47].

Les dégâts causés par les bactéries dans le secteur pétrolier sont loin d'être négligeables [49]. Elle rendent le milieu agressif par les phénomènes biochimiques qu'elles produisent pour tirer de ce milieu l'énergie nécessaire à leur croissance et à leur reproduction [50].Elles peuvent donc, tout autant produire des agents corrosifs (CO_2 , H_2S) que consommer des composés favorables (inhibiteurs de corrosion, agents passivants).

Pour les aciers au carbone, il a été montré [51] que les piqûres constitue la caractéristique du processus d'attaque des bactéries produisant du H_2S corrosif (bactéries sulfato-réductrices).

A tous ces problèmes de corrosion dans l'industrie pétrolière et gazière, s'ajoute la corrosion par les sols. Cette corrosion qui a lieu à l'interface pipe/sol, donne une perte approximative de 40 % [52].

I-3 - Comportement des aciers inoxydables en milieux (H_2O , H_2S , CO_2 et Cl^-) :

La dégradation des matériaux métalliques est liée à la composition de l'alliage, la microstructure et l'environnement dans lequel ils se trouvent[53]. Ce ci nécessite le choix de matériaux qui présentent une meilleure résistance.

Parmi les matériaux résistants à la corrosion, on note les aciers inoxydables . Ces derniers constituent une grande famille d'alliages passivables, connue pour avoir un domaine de passivité suffisamment étendu dans un ensemble de milieux où ils peuvent être utilisés sans protection. Ces matériaux résistent à la corrosion dans la majorité des industries, particulièrement les industries chimiques et pétrolières.

Ces aciers sont caractérisés par la présence de chrome en quantité minimale de 11 à 12 % qui leur confère leur caractère lié essentiellement au fait que le chrome est très facilement oxydable à l'air. Cela entraîne la formation à la surface du métal d'une couche passive composée d'oxydes durs (quelques Å de Cr_2O_3) non poreux et résistants , qui fait écran en empêchant l'attaque du métal par les produits corrosifs au contact des quels il peut se trouver.

D'autres éléments d'alliages sont utilisés soit pour améliorer la résistance à la corrosion (molybdène, azote, nickel, cuivre, silicium, titane, niobium...), soit pour obtenir des structures dont les diverses propriétés sont adaptées aux diverses utilisations envisagées: propriétés mécaniques en premier lieu, dureté, stabilité structurale et dimensionnelle, aptitude à la mise en forme par moulage, forgeage, usinage ou soudage (carbone, azote, nickel, cuivre, aluminium...) .

Ces alliages sont classés selon leurs microstructures en quatre classes principales : Aciers martensitiques, aciers ferritiques , aciers austéno-ferritiques et aciers austénitiques . Ces principales familles d'aciers inoxydables sont regroupées dans le Tableau. 3 .

Différentes familles d'aciers inoxydables Principales nuances	Traitement de référence	Caractéristiques principales
ACIERS MARTENSITIQUES NF A 35-573 NF A 35-574 NF A 35-575		Dureté élevée - Ductilité limitée Résistance à la corrosion moyenne
Groupe I C = 0,15 %; Cr = 11,5 à 13,5 % Z 12 C 13 (AISI 410)	Trempe + revenu	- Résistance et dureté moyennes: R = 600 à 900 MPa - Soudables avec préchauffage - Résistance à la corrosion moyenne
Groupe II C = 0,2 à 0,4 %; Cr = 12 à 14,5 % Z 20 C 13 (AISI 420) Z 30 C 13 Z 40 C 14	Trempe + revenu	- Résistance et dureté élevées: R = 900 à 1500 MPa - Non soudables - Résistance à la corrosion limitée
Groupe III C = 0,6 à 1,4 %; Cr = 16 à 18 % Z 100 C 17 (AISI 440 C)	Trempe + revenu	- Très grande dureté - Fragile - Non soudables - Résistance à la corrosion faible
Groupe IV C = 0,10; Cr = 16 à 18 %; Ni = 2 à 4 % Z 6 CRU 17-4 Z 6 CNUD 15-4	Trempe + revenu	- Dureté moyenne - Limite d'élasticité élevée (600 à 800 MPa). Résilience acceptable - Soudables sans préchauffage - Résistance à la corrosion satisfaisante
ACIERS FERRITIQUES NF A 35-573 NF A 35-574 NF A 35-575		Bonne à très haute résistance à la corrosion Insensibles à la corrosion sous tension Température d'utilisation < 250 à 300 °C Fragilisation Absence de nickel
Groupe I C < 0,08 %; Cr = 11,5 à 13,5 % Z 6 C 13 (AISI 403) Z 8 CA 13 (AISI 405)	Trempe à l'air depuis 750 à 850 °C	- Limite d'élasticité > 230 MPa - Résistance à la corrosion moyenne - Soudables - Nuances économiques
Groupe II C < 0,1 %; Cr = 16 à 18 % Z 8 C 17 (AISI 430) Z 8 CT 17-1 Z 5 CT 17	Trempe à l'air depuis 800 °C	- Limite d'élasticité > 250 MPa - Résistance à la corrosion: bonne - Résilience très faible: utilisables uniquement en produits minces - Non soudables à l'exception de la nuance au titane - Entretien facile
Groupe III C + N < 0,010 %; Cr = 18 à 30 % Z 1 CDT 18-2 Z 0 CD 26-1 Z 0 CDT 29-4	Trempe à l'air depuis 800 °C	- Limite d'élasticité > 250 MPa - Résistance à la corrosion élevée ou excellente en milieu chimique, organique, eau de mer... - Bonne résilience - Soudables - Nuances haut de gamme
ACIERS AUSTÉNITIQUES NF A 35-573 NF A 35-574 NF A 35-575		Très grande ductilité à chaud et à froid. Soudables Très large plage de résistance à la corrosion Sensibles à la corrosion sous tension Propriétés mécaniques faibles à moyennes Présence indispensable de nickel
1 Nuances de type 18-10 Cr ≈ 18 %; Ni ≈ 10 % • Nuance de base: Z 8 CN 18-9 (AISI 304)	Hypertrempe depuis 1050-1150 °C	- Limite d'élasticité élevée > 198 MPa - Bonne résistance à la corrosion - Sensible à la corrosion intergranulaire
• Nuance à bas carbone: Z 2 CN 18-9 (AISI 304 L)		- Limite d'élasticité faible > 178 MPa - Bonne résistance à la corrosion - Insensible à la corrosion intergranulaire
• Nuances stabilisées: Z 6 CNT 18-11 (AISI 321) Z 6 CNb 18-11 (AISI 347)		- Limite d'élasticité améliorée > 216 MPa - Bonne résistance à la corrosion - Insensibles à la corrosion intergranulaire - Soudables avec quelques précautions
• Nuances à haut carbone: Z 8 CN 18-12 (AISI 305) Z 10 CN 18-9 (AISI 302) Z 12 CN 17-8 (AISI 301)		- Limite d'élasticité très élevée - Sensibles à la corrosion intergranulaire

Tabl. 3 : Principales familles d'aciers inoxydables [33] .

Diverses familles d'aciers inoxydables Principales nuances	Traitement de référence	Caractéristiques principales
2 Nuances de type 17-12 Mo • Nuances de base : Z6 CND 17-11 Mo = 2 à 2,5 % (AISI 316) Z8 CND 17-12 Mo = 2,5 à 3 % (AISI 316) • Nuances à bas carbone : Z2 CND 17-12 Mo = 2 à 2,5 % (AISI 316 L) Z2 CND 17-13 Mo = 2,5 à 3 % (AISI 316 L) Z2 CND 19-15 Mo = 3 à 4 % (AISI 317 L) • Nuances stabilisées : Z8 CNDT 17-12 } Mo = 2 à 2,5 % (316 Ti) Z8 CND Nb 17-12 } (316 Nb) Z8 CNDT 17-13 } Z8 CND Nb 17-13 } Mo = 2,5 à 3 %	Hypertrempe depuis 1050 à 1150 °C	- Limite d'élasticité élevée > 196 MPa - Meilleure résistance à la corrosion en milieux acides réducteurs et chlorurés neutres - Sensibles à la corrosion intergranulaire - Limite d'élasticité faible > 186 MPa - Bonne résistance à la corrosion en milieux acides réducteurs et chlorurés neutres - Insensibles à la corrosion intergranulaire - Limite d'élasticité améliorée > 216 MPa - Meilleure résistance à la corrosion en milieux acides réducteurs et chlorurés neutres - Insensibles à la corrosion intergranulaire - Soudables avec précautions
3 Nuances à l'azote NF A 35-582 Z2 CN 18-10 Az Z2 CND 17-12 Az (Mo = 2 à 2,5 % 316 LN) Z2 CND 17-13 Az (Mo = 3 à 3,5 % 316 LN)	Hypertrempe depuis 1050 à 1150 °C	- Limite d'élasticité élevée > 250 à 280 MPa - Insensibles à la corrosion intergranulaire - Propriétés identiques à celles des nuances de type 18-10 et 17-12 Mo bas carbone
4 Nuances austénitiques spéciales NF A 35-584 Z1 CN Nb 25-20 (U86) Z1 CNS 18-16 (U54) Z1 NCDU 25-20 (U86) } Z3 CNDU 18-16 (N5MC) } Z1 CNDU 25-25-5 Az (U588, 08-932) Z1 CNDU 31-27-Az (08-926)	Hypertrempe depuis 1100 à 1150 °C	- Résistance élevée en milieux nitriques - Résistance à la corrosion intergranulaire en conditions transpassives (HNO ₃ concentré ou oxydant) - Résistance à la corrosion élevée en milieux sulfurique, phosphorique, acétiques, chlorurés - Résistance à la corrosion très élevée en milieux phosphorique, chlorhydrique, chloruré neutre, eau de mer, etc... - Résistance à la corrosion élevée
ACIERS AUSTÉNO-FERRITIQUES NF A 35-584 1 Teneurs en chrome moyennes Cr ≈ 22 % Z2 CND 22-5 Az Z5 CNDU 21-8 (U50) Z7 CNDU 22-7 Az 2 Teneurs en chrome élevées Cr ≈ 26 % Z2 CND 25-7 Az (U 47 N) Z2 CNDU 25-7 Az (U 52 N) Z5 CNDU 26-6 M (U 55-M)	Hypertrempe depuis 1000 à 1100 °C	Propriétés mécaniques élevées. Bonne ductilité Très large plage de résistance à la corrosion Insensibles à la CIG Résistance améliorée à la CST Diminution de la teneur en nickel Température d'utilisation < 250 à 300 °C Fragilisation - Limite d'élasticité élevée > 240 à 440 MPa - Bon comportement en milieux sulfurique, phosphorique, organique, caustique - Résistance améliorée à la CST en présence de HS ⁻ et Cl ⁻ - Limite d'élasticité élevée - Bonne résistance à la corrosion en milieux sulfurique, phosphorique, organique, caustique - Bonne résistance en eau de mer - Bonne résistance à la CST (Cl ⁻ , SH ⁻)
ACIERS À HAUTES CARACTÉRISTIQUES NF A 35-681 Z6 CNU 17-4 Z8 CN 17-7 Z8 CND 15-7 Z10 NCD 26-15	Trempe + revenu	Propriétés de résistance très élevées - Limite d'élasticité de 700 à 1200 MPa - Résistance de 950 à 1500 MPa Résistance à la corrosion moyenne Sensibles à la corrosion sous tension ou à l'hydrogène

Tabl. 3 : Principales familles d'aciers inoxydables (suite) [33] .

Masamura et collaborateurs [54] ont montré que la vitesse de corrosion d'un acier inoxydable à 13% en chrome dans un environnement de CO₂ est inférieur à celle d'un acier au carbone, et expliquent ceci par le fait que la vitesse de dissolution anodique pour l'acier inoxydable à 13 % en chrome est beaucoup plus faible que pour un acier au carbone dans cet environnement. De même, la vitesse de dissolution anodique augmente avec la température, cette vitesse étant accélérée en présence de NaCl menant à une corrosion par piqûres (en milieu aéré). La présence de H₂S et d'ions Cl⁻ déstabilise le film passif aux hautes températures, les deux agents corrosifs conduisent à une corrosion par piqûres, corrosion généralisée et fissures .

Ikeda et collaborateurs [55] lors d'une étude sur un acier inoxydable martensitique 9Cr-1Mo dans un environnement de (H₂O, CO₂, Cl⁻, H₂S) ont montré que la pression partielle de CO₂ et la concentration des ions chlorures ainsi que la vitesse d'écoulement font augmenter la sévérité de la corrosion, et que l'augmentation de la pression partielle de H₂S augmente le risque de fissuration. Les mêmes études effectuées sur un acier inoxydable de composition 22 à 25 % en Cr ont montré que :

- * L'acier inoxydable à 25 % Cr ferritique est résistant à la corrosion dans un environnement de (H₂O, CO₂, Cl⁻) à haute température .

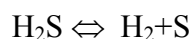
- * Les aciers inoxydables 22 à 25 % Cr présentent la même résistance à la corrosion que l'acier à 25 % Cr. Ceci est dû à la formation d'un film de passivation stable Cr(III)-O ou Cr(III)-OH, cependant la coexistence de H₂S et CO₂, fait diminuer la résistance à la corrosion.

Asphahani [56] lors d'une étude sur quelques aciers inoxydables en milieu (Cl⁻, CO₂, H₂S) a montré que l'acier inoxydable type 410 (martensitique) subit une attaque corrosive à température élevée, les aciers inoxydables austénitiques et ferritiques subissent d'énormes fissures dans ce milieu à température élevée, tandis que l'acier inoxydable au nickel n'est pas attaqué dans ce milieu. Il conclut donc que les alliages à base de nickel offrent la meilleure résistance à l'attaque corrosive dans ce milieu et peuvent être choisis dans la conception des équipements utilisés dans l'industrie des hydrocarbures .

Ikeda et Mukai [57] ont étudié la corrosion d'un acier inoxydable à 13 % Cr, type 420 dans un milieu (CO₂, Cl⁻) contaminé par H₂S, et ont montré que cet acier, au dessus de 150°C, présente une forte perte de masse. Entre 60°C et 120°C ; cet acier présente des piqûres sévères, et à température ambiante, il présente des fissures, ce qui limite l'utilisation de cet acier .

L'effet de H₂S s'est toujours manifesté dans l'industrie des hydrocarbures, particulièrement dans un environnement aqueux [58] .

Crolet [31] a montré que la corrosion des aciers inoxydables par des mélanges gazeux contenant du soufre peut être très dangereuse, comme c'est le cas lorsque l'équilibre suivant a lieu :



Lorsque le rapport : pression partielle (H₂S) / pression partielle (H₂) est de 10⁻⁴, c'est-à-dire pour 100 ppm en masse de H₂S dans la phase gazeuse, la vitesse de corrosion des aciers inoxydables austénitiques est de l'ordre de 1mm/an.

Yoshino et collaborateurs [59] ont montré que H₂S provoque des piqûres et des fissurations sur les aciers inoxydables, et que la résistance à la piqûres est minimisée considérablement en présence de faibles quantités de H₂S et de NaCl .

Narayan et collaborateurs [60] montrent que la présence du chrome dans les aciers, confère à l'alliage une résistance à la corrosion ou à l'oxydation par formation d'une couche d'oxyde/hydroxyde protectrice à la surface.

L'oxyde de Chrome Cr_2O_3 est thermodynamiquement stable sur des alliages à base de fer même aux faibles concentrations en chrome, mais dans une atmosphère contenant du H_2S , la couche d'oxyde de chrome, ne confère pas la résistance désirée particulièrement aux grandes températures et pressions partielles de H_2S . La couche d'oxyde protectrice est détruite par l'atmosphère, qui expose l'alliage à l'attaque de H_2S .

Une étude sur un alliage Fe-25Cr en milieu H_2S [60] a montré qu'une pression partielle minimum de H_2S est suffisante pour détruire la couche protectrice de Cr_2O_3 et la transformer sur la surface de l'alliage Fe-Cr à un sulfure de Chrome Cr_2S_3 ou CrS.

D'après Sedriks [61], les aciers inoxydables contenant moins de 20 % Cr, tendent à former un film de sulfure de fer (FeS), alors que les aciers inoxydables avec une plus grande teneur en chrome, tendent à former des films de sulfures de fer et de chrome.

Les études portant sur un alliage 18Cr-10Ni (acier inoxydable) dans une solution de H_2SO_4 et de H_2S à différentes concentrations ont montré [39] que :

- * Plus la concentration de H_2S augmente, ou plus la teneur du soufre contenue dans l'acier augmente, plus la vitesse de dissolution augmente et plus les potentiels de passivation deviennent critiques.

- * Une grande concentration de H_2S dans l'électrolyte, empêche la passivation. Les molécules de H_2S , ou les ions HS^- adsorbés sur la surface du métal, gênent la formation du film passif.

Riedel et collaborateurs [62] ont montré que l'augmentation des concentrations de H_2S et de HS^- fait augmenter la dissolution anodique d'un acier inoxydable austénitique Cr-Ni-Mo en milieu H_2SO_4 .

Parmi les ions agressifs constituant des milieux neutres, il y a les chlorures. Ces derniers rompent la passivation des aciers inoxydables en causant une corrosion par piqûres. Les aciers inoxydables à 13% en Cr subissent largement ce type de corrosion [63]. La corrosion par piqûres est initiée par la présence d'inclusions microscopiques sur la surface du métal [64, 65, 66, 67].

Park et collaborateurs [68], dans une étude récente relative à l'effet de la température et de la concentration en ions chlorures sur la corrosion localisée d'un acier inoxydable (AISI 304), montrent que la température est l'un des facteurs les plus importants dans cette corrosion : la résistance à la corrosion localisée diminue quand la température augmente, et la piquuration s'accélère avec l'augmentation de la température et de la concentration en ions chlorures.

Abd.Elmeguide et collaborateurs [69] montrent que le potentiel de piqûre des aciers inoxydables (type 304) diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration en chlorures : la concentration critique des ions Cl^- pour provoquer la piqûration de cet acier inoxydable est de 10^{-3} M.

La résistance à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables ferritiques en milieu chloruré est reliée à l'épaisseur de la couche passive, cette dernière étant fortement associée à l'enrichissement de cette couche par les deux éléments chrome et molybdène [70].

Hoar [71] lors de l'étude du comportement des aciers inoxydables (type 304) en milieu NaCl 3.5%, a avancé l'hypothèse d'une possibilité de rupture mécanique du film passif due à la diminution de la tension interfaciale oxyde / solution.

En accord avec cette théorie, Shibata et collaborateurs [72] dans une étude portant sur un acier inoxydable type 304 dans NaCl 3.5%, ont montré que le processus de piquuration n'est pas contrôlé par une réaction électrochimique, mais par une rupture électrochimique du film passif.

Mitrovic-Scepanovic et collaborateurs [73] ont montré que l'incorporation des ions Cl^- ne cause aucun changement dans l'épaisseur du film d'oxyde formé sur l'acier inoxydable Fe-26Cr, ni dans le rapport Fe/Cr.

Chapitre II

Processus de Corrosion et Méthode d'étude.

II-1- Le processus de corrosion :

Ce processus irréversible [31], observé depuis longtemps, n'est étudié que depuis 1830 [74] .

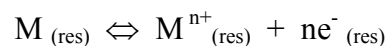
La corrosion dépend de: l'environnement , du matériau et de la structure de ces matériaux [75]

a/ Corrosion électrochimique :

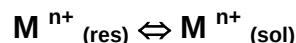
Dans les solutions conductrices, deux réactions distinctes interviennent, et le processus conduit à la formation de piles électrochimiques avec une réaction d'oxydation qui s'effectue sur les zones anodiques et une réaction de réduction qui s'effectue sur les zones cathodiques du métal.

D'une manière générale, les équilibres à l'**interface métal / solution** peuvent être schématisés comme suit :

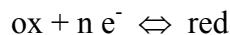
La dissolution métallique : les atomes constituant le réseau métallique passent en solution :



$M_{(res)}$: Un atome d'un réseau du métal.



La réaction de réduction ou réaction cathodique :

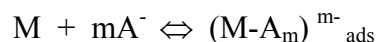


b/ Participation des anions à la réaction de dissolution métallique :

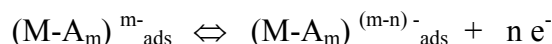
La dissolution des métaux dans des solutions d'électrolytes étant une réaction électrochimique, elle nécessite essentiellement un transfert d'électrons.

Il a été montré que les anions de l'électrolyte peuvent aussi participer à la réaction de la dissolution du métal[76]. L'interaction des atomes du métal avec les anions durant la dissolution constitue habituellement la première étape chimique de ce processus qui précède la deuxième étape :

Première étape :



Deuxième étape :



quand la vitesse de la dissolution anodique I_a est limitée par la deuxième étape, il est possible d'écrire :

$$I_a = K (C_{A^{-}})^m \exp (\beta nFE / RT)$$

K étant la constante de vitesse, E le potentiel .

Donc en accord avec cette théorie, la vitesse de dissolution augmente avec la concentration des anions C_{A^-} , ce qui signifie que les anions peuvent jouer un rôle important dans le processus considéré.

c/ Condition de la corrosion :

Un métal se corrode s'il existe en solution un constituant oxydant dont le potentiel d'équilibre de la réaction cathodique E_c est supérieur à celui de la réaction anodique E_a .

Donc : $E_c > E_a$

Le potentiel d'équilibre de la réaction anodique est celui donné par la relation de Nernst :

$$E_a = E^\circ + (RT/nF) \log (a(M^{n+}))$$

d/ Lorsque le potentiel pris par les systèmes mixtes (équilibres irréversibles), qu'est le potentiel de corrosion, est mesuré, on observe que ce potentiel n'atteint pas en général immédiatement une valeur stationnaire en fonction du temps [77] ; car l'interface métal-solution se trouve modifiée dans le temps par la formation de produits de corrosion insolubles ou d'un gaz (comme l'hydrogène par exemple) qui affectent son état de surface d'où la réaction d'un nouveau système différent du système initial considéré, et pour lequel une valeur évolutive de potentiel doit être établie dans le temps. En outre, la solution ne contenant généralement pas d'ions de même nature que le métal, celui-ci va devoir en libérer suffisamment avant qu'un équilibre s'instaure entre le métal et la solution, d'où un écoulement lent.

Les courbes potentiel-temps (Fig. 1) peuvent présenter différents aspects selon la nature du système

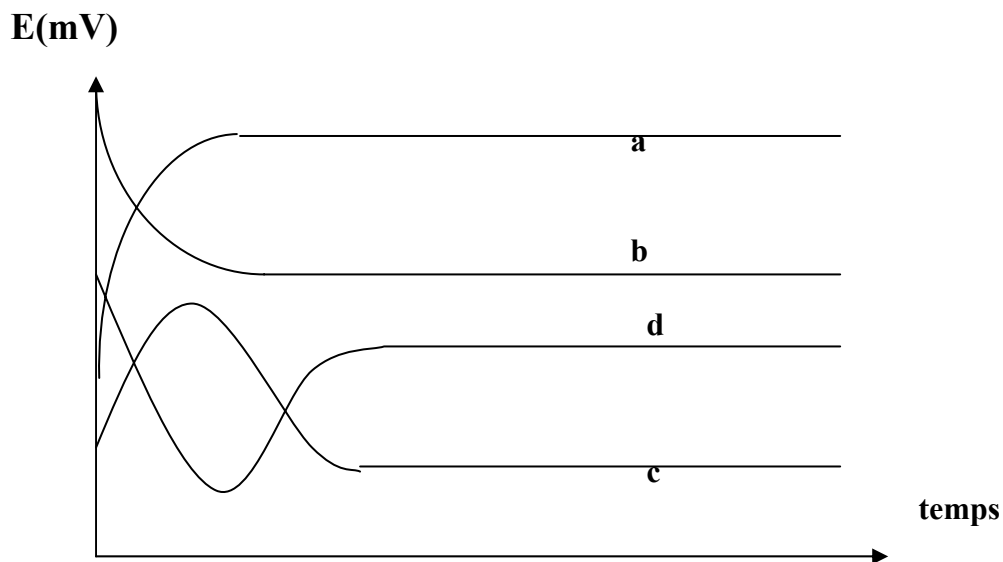


Fig. 1 : Les formes principales des courbes potentiel-temps.

- (a) : Le potentiel devient plus noble par passivation du métal (formation à sa surface d'un dépôt insoluble et protecteur).
- (b) : Le potentiel devient plus négatif traduisant une attaque continue du métal.
- (c) : La variation du potentiel résume, dans l'ordre, les deux effets précédents; passivation puis attaque.
- (d) : Le potentiel illustre le résultat inverse de (c), il y a attaque suivie de passivation, le film protecteur une fois détruit, permet au métal mis à nu de se recouvrir d'un dépôt protecteur.

e/ Caractéristiques de l'état d'équilibre :

Quand $I = I_{\text{corr}}$, l'état électrique de l'interface ne peut plus évoluer car en absence de tout courant extérieur, les effets électriques opposés des deux courants anodique et cathodique se compensent, le métal peut se dissoudre indéfiniment, un tel équilibre dynamique est parfaitement stable car tout écart de courant ou de potentiel tend à ramener le système vers le point d'équilibre de coordonnées $(E_{\text{corr}}, I_{\text{corr}})$, on parle alors de corrosion naturelle.

f/ Notion de pouvoir oxydant :

Le pouvoir oxydant d'un milieu caractérise l'efficacité des réactions cathodiques présentes dans ce milieu.

Le milieu est d'autant plus oxydant que le domaine d'existence des réactions cathodiques est plus vaste, et donc s'étend vers des potentiels plus élevés.

g/ Morphologie de la corrosion :

Les dommages causés par la corrosion ont des traits caractéristiques [78]. D'une manière générale, on distingue une corrosion régulière sur toute la surface, dite corrosion uniforme, et une corrosion localisée en certains points de la surface (par piqûres, cavitaire, sous dépôts).

La corrosion uniforme représente environ 35% des cas de corrosion rencontrés dans l'industrie. Dans ce type de corrosion, toute la surface du métal est attaquée sensiblement à la même vitesse en tout point.

Suivant leurs comportements dans les milieux agressifs, où l'attaque est uniforme, les métaux et alliages peuvent être classés en trois groupes en fonction de leurs vitesses de corrosion (mesurées en mm / an) :

- * $V < 0.125$ mm / an : Bonne résistance à la corrosion.
- * $0.125 < V < 1.25$ mm / an : Matériaux attaqués, mais restants satisfaisants pour certains emplois non critiques, par exemple pour des réservoirs, des canalisations...etc.
- * $V > 1.25$ mm / an : Matériaux trop fortement attaqués (non satisfaisants).

La corrosion par piqûres est une corrosion localisée, elle est due essentiellement à la rupture des films passifs formés sur les métaux par la présence dans les milieux corrosifs d'agents agressifs tels que les chlorures.

L'attaque se limite à des zones très localisées et progresse très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les piqûres sont liées à des altérations ou défauts intrinsèques de la surface du métal.

Le potentiel de piquage E_p peut être considéré comme la mesure de la susceptibilité des différents métaux ou alliages à la corrosion par piqûre dans un environnement agressif; plus la valeur de E_p est grande, plus la résistance de l'acier à la piquage est grande.

Le potentiel métal-solution doit être suffisamment élevé pour que les ions Cl^- puissent rompre la couche passive; c'est la tension de piqûre. Notons que la piqûre progresse habituellement dans le sens gravitationnel [74], et que la susceptibilité des métaux à ce type de corrosion, et

la vitesse avec laquelle elle se produit sont donc en relation directe avec la qualité du film passif [43] qui est formé sur la surface du métal.

II-2- Méthode d'étude.

a/ Tension d'électrode :

A l'équilibre ($I = 0$), Lorsqu'on plonge un matériau métallique dans une solution contenant l'un de ses sels, il peut se produire un échange permanent entre les atomes du corps à conduction métallique, M_i , et les ions de ce métal ; M_i^{n+} .



A 25 °C, la tension d'électrode E du métal peut se calculer grâce à l'application de la relation de Nernst :

$$E = E^0 + (0.059/n) \log M_i^{n+}$$

Lorsque l'électrode est polarisée ($I \neq 0$), lorsqu'un courant d'intensité I traverse la cellule d'électrolyse, sa tension à l'intensité I diffère de sa valeur à courant nul $E_{(I=0)}$. La différence entre ces deux valeurs s'appelle la surtension et se symbolise par η avec :

$$\eta = E_I - E_{(I=0)}$$

Pour l'anode :

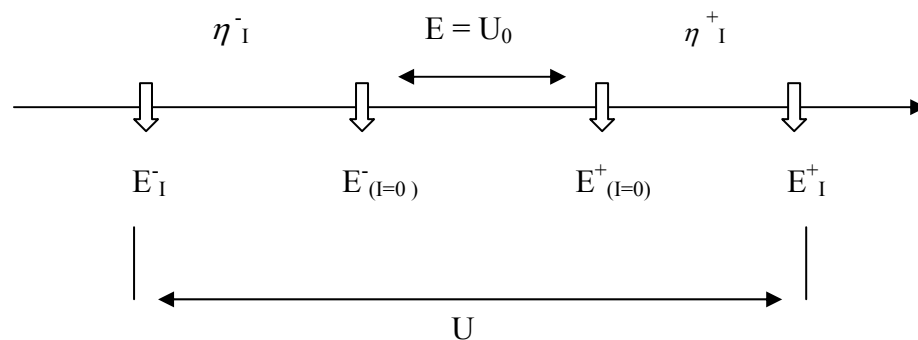
$$\eta^+_I = E^+_I - E^+_{(I=0)}$$

Pour La cathode :

$$\eta^-_I = E^-_I - E^-_{(I=0)}$$

Lorsque la tension aux bornes U augmente, la polarité de la cathode devient de plus en plus négative et celle de l'anode de plus en plus positive.

Ce qui peut se représenté comme suit :



Le principe de la conservation de l'énergie s'écrit :

$$UI = (E^+_I - E^-_I) I + R_s \cdot I^2$$

Soit:

$$\begin{aligned} U &= E^+_I - E^-_I + R_s \cdot I \\ U &= E^+_{(I=0)} + \eta^+_I - E^-_{(I=0)} - \eta^-_I + R_s \cdot I \\ U &= E^+_{(I=0)} - E^-_{(I=0)} + (\eta^+_I - \eta^-_I) + R_s \cdot I \end{aligned}$$

$$U = U_0 + (\eta^+ - \eta^-) + R_s \cdot I$$

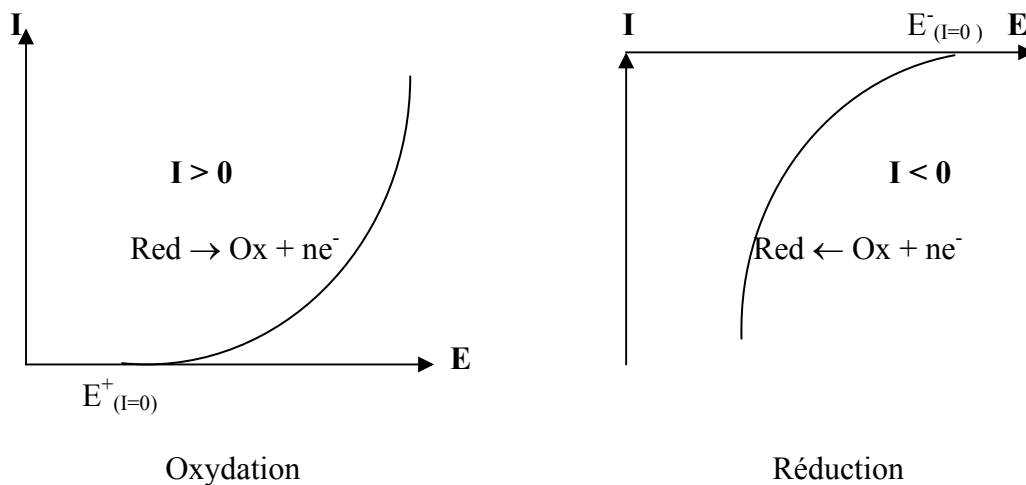
U : tension aux bornes de la cellule d'électrolyse.

U_0 : tension de décomposition.

R_s : résistance de la solution.

I : intensité du courant électrique.

Les réactions électrochimiques qui peuvent se produire pour un système donné, se caractérisent par une relation entre l'intensité du courant électrique et la tension d'électrode. Cette relation est représentée graphiquement par la courbe appelée : courbe de polarisation. Dans les systèmes Métal-Solution, les courants anodiques ou d'oxydation sont considérés comme positifs et les courants cathodiques de réduction, comme négatifs.



b/ Courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation $E = f(I_a)$ et $E = f(I_c)$ sont appelées courbes élémentaires anodique et cathodique ; elles sont inaccessibles expérimentalement.

I_a : courant anodique positif.

I_c : courant cathodique négatif.

La courbe de polarisation globale est la courbe somme des courbes élémentaires de polarisation anodique et cathodique.

$$I = I_a + I_c$$

A l'équilibre (en absence de courant extérieur) :

$$I_a + I_c = 0$$

Au potentiel $E = E_{\text{corr}}$, on a la relation :

$$I_a = |I_c| = I_{\text{corr}}$$

E_{corr} est le potentiel de corrosion .

Le potentiel de corrosion s'appelle également potentiel libre ou potentiel d'abandon.

Dans le cas d'un métal passivable, I_{corr} et E_{corr} ne sont pas les seuls facteurs qu'il faut considérer afin de connaître la résistance d'un métal à la corrosion, d'autres paramètres doivent être pris en compte.

La connaissance de sa résistance à des conditions oxydantes élevées, de la gamme de passivité et de la stabilité de cette dernière est nécessaire pour prévoir le comportement du métal. La fig. 2 représente l'allure de la courbe de polarisation globale d'un métal passivable.

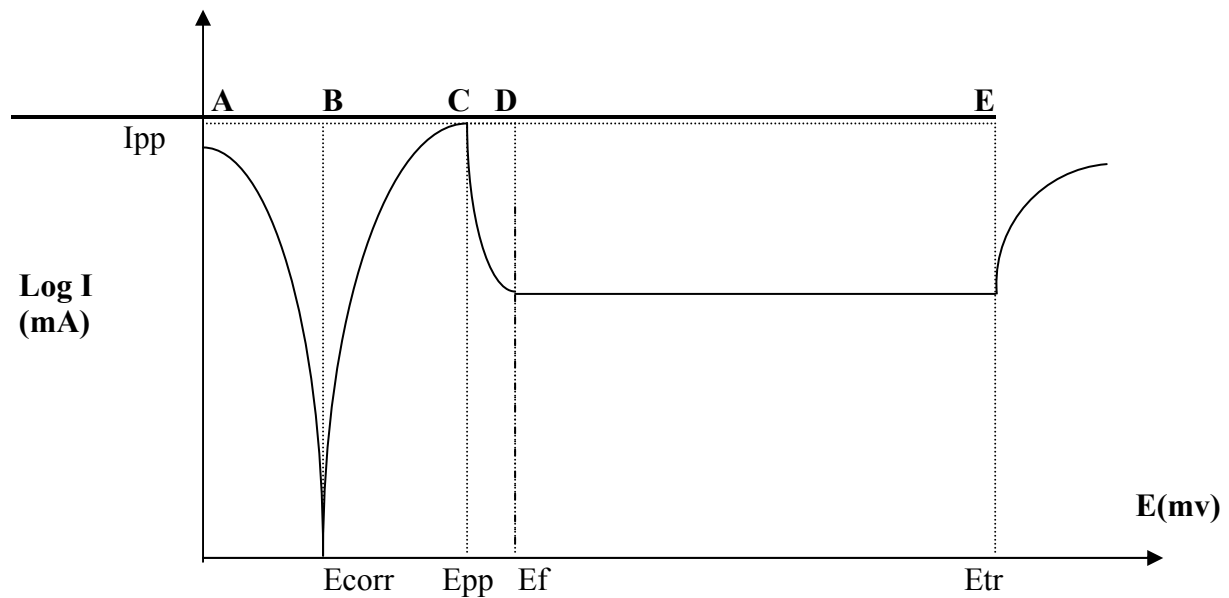


Fig. 2 : Courbe de polarisation d'un métal passivable.

Cette courbe présente plusieurs domaines :

* AB : $E < E_{corr}$; le courant diminue en valeur absolue, lorsque le potentiel augmente, cette zone correspond à la réduction des espèces en solution.

* BC : $E_{corr} < E < E_{pp}$; c'est la zone d'activité, elle correspond à la dissolution du métal.

Le courant augmente avec l'augmentation du potentiel jusqu'à une valeur critique i_{pp} qui est le courant de première passivation.

Le potentiel correspondant est appelé potentiel de première passivation.

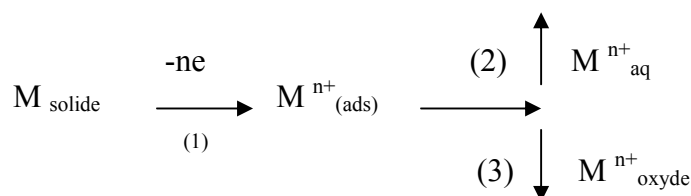
* CD : $E_{pp} < E < E_f$: au potentiel E_{pp} , le courant diminue brusquement jusqu'à une valeur beaucoup plus faible appelée courant de passivation i_{pass} auquel il correspond le potentiel de Flade, E_f ; ce domaine est dit : actif-passif.

* DE : $E_f < E < E_{tr}$: palier de passivation.

E_{tr} : potentiel de transpassivation.

* $E > E_{tr}$: état transpassif, le courant augmente de nouveau, il y a alors rupture du film passif.

Au palier de passivation, le métal subit les réactions suivantes :



Le film d'oxyde est formé en trois étapes :

Etape (1) : Des ions hydroxyle se forment sur le métal par oxydation.

Etape (2) : Dissolution ou désorption des ions hydratés adsorbés sur le métal dans la phase aqueuse de l'électrolyte.

Etape (3) : formation en phase condensée du film d'oxyde .

Dans le cas où le métal n'est pas passivable, la courbe de polarisation prend l'allure de la fig. 3. Les différents paramètres définis pour un tel métal sont :

- * Le potentiel de corrosion E_{corr} .

- * Le courant de corrosion I_{corr} .

on peut distinguer deux zones :

- * AB : Zone cathodique

- * BC : Zone d'activité.

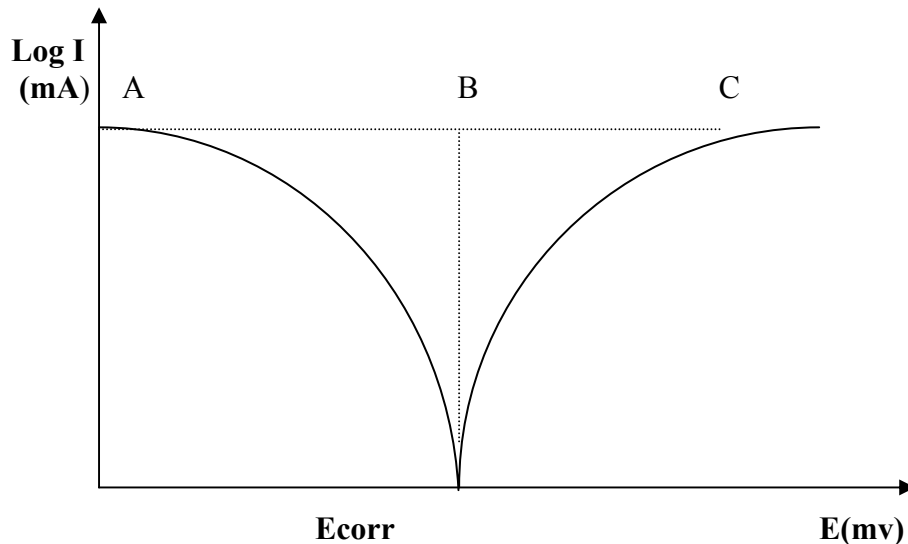
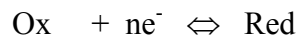


Fig. 3 : Courbe de polarisation d'un métal non passivable

c/ Diagramme de pourbaix :

Les échanges électroniques s'effectuent entre formes oxydées et réduites selon le processus général :



Ils peuvent faire intervenir des protons H^+ . Le potentiel d'oxydo-réduction (redox) dépend alors du pH. On représente graphiquement les propriétés oxydo-réductrices d'un élément, en solution aqueuse, en fonction du pH grâce aux diagrammes d'équilibre E-pH (diagrammes de Pourbaix, Fig. 4). Ces diagrammes permettent une analyse prévisionnelle globale des différents équilibres possibles d'un élément avec ses ions, ses composées solides et gazeux.

On distingue :

- Les réactions chimiques qui dépendent du pH et qui s'effectuent sans intervention de charges électroniques. Sur le diagramme d'équilibre E-pH, ces réactions sont représentées par des droites verticales.

- Les réaction électrochimiques qui font intervenir des charges électroniques provenant d'un métal ou d'un corps à conduction métallique et qui s'effectuent :

- *indépendamment du pH : ces réactions sont représentées par des droites horizontales.

- *avec intervention du pH : les droites représentatives possèdent des pentes variables suivant le nombre de protons et d'électrons échangés.

La fig. 5 représente le diagramme d'équilibre du système Fe-S- H_2O , à 25 °C.

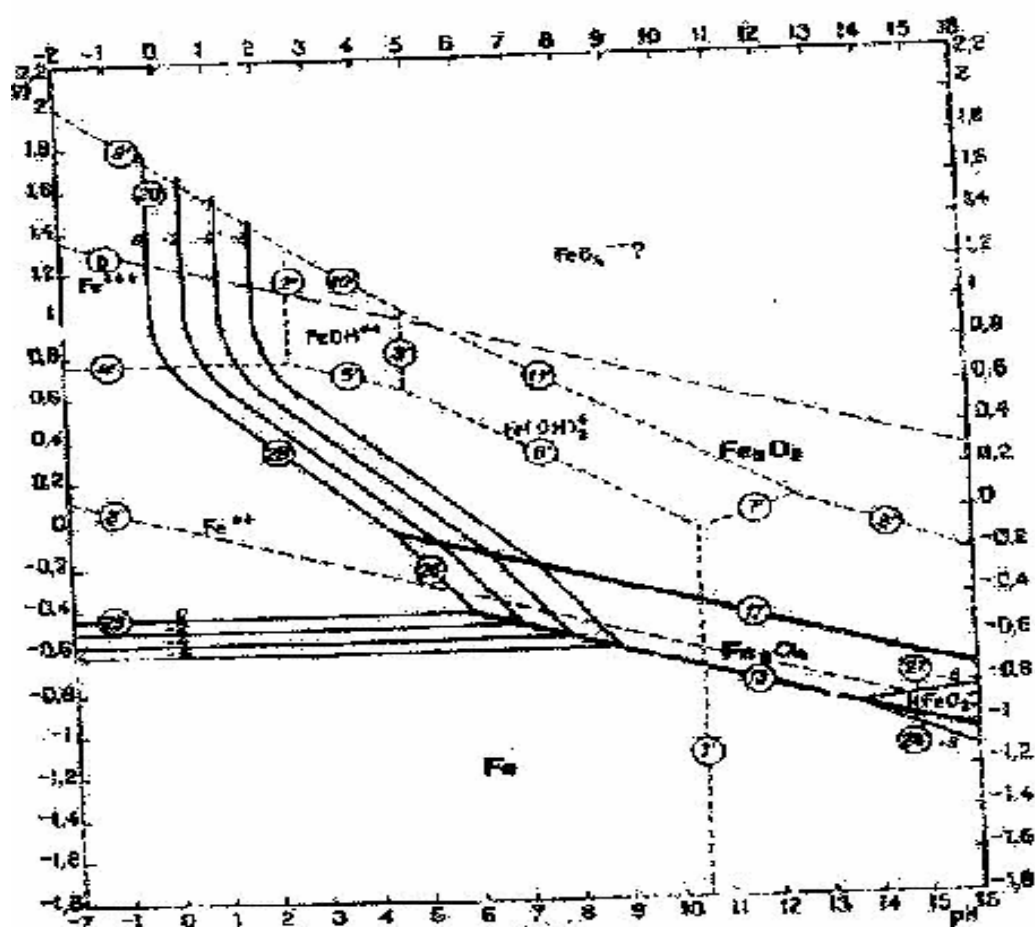


Fig. 4 :Diagramme d'équilibre E-pH du système fer-eau, à 25 °C
(en ne considérant comme corps solides que Fe, Fe₂O₃ et Fe₃O₄) [79].

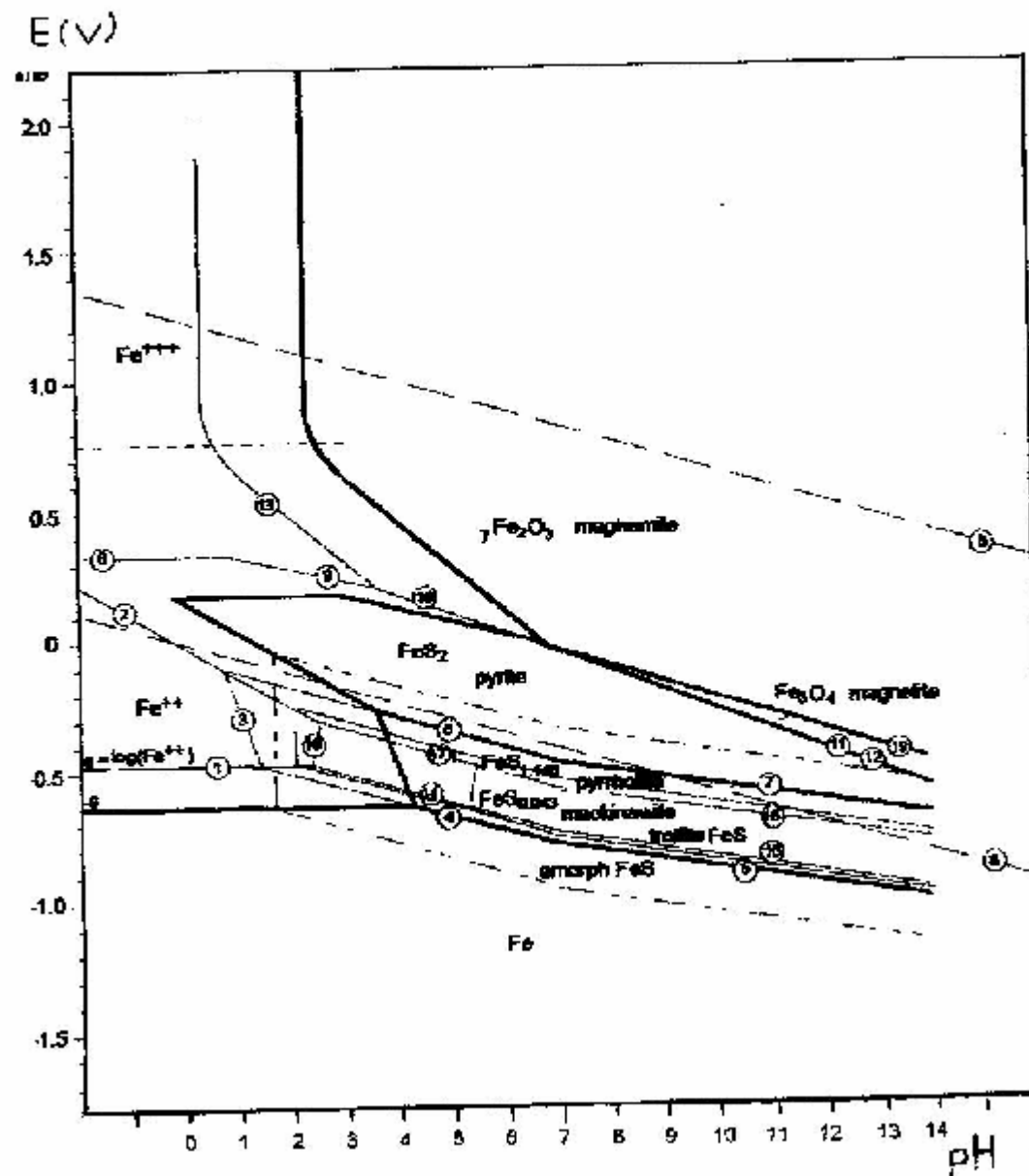


Fig. 5 : Diagramme d'équilibre du système Fe-S-H₂O, à 25 °C [80].

d / Détermination de la vitesse de corrosion :

La réaction globale de corrosion est la résultante d'un ensemble de réactions

(transport de matière, transfert de charge).La complexité de ce processus nécessite alors l'utilisation de plusieurs méthodes d'étude, afin de déterminer le taux de corrosion du métal étudié dans un milieu donné.

Nous avons utilisé les méthode électrochimiques stationnaires. Celles-ci sont basées sur l'exploitation de la relation fondamentale de la cinétique électrochimique pour un régime pur de transfert de charges .

La vitesse d'une réaction électrochimique est associée à la densité de courant électrique définie comme suite :

$$i = I / A$$

avec :

I : l'intensité du courant électrique.

A : La surface de l'électrode.

Sachant que le courant total circulant entre l'anode et la cathode est la somme de deux courants, l'un anodique : I_a , l'autre cathodique : I_c .

$$I = I_a + I_c$$

Avec :

$$I_a = + n.A.F.V_a \quad \text{et} \quad I_c = - n..A.F.V_c$$

Lorsqu'une électrode est traversée par un courant, elle est le siège de phénomènes irréversibles. Le terme de polarisation est alors utilisé pour designer l'ensemble de ces phénomènes irréversibles aux électrodes.

La polarisation Π est le terme général représentant l'écart entre un potentiel à courant non nul $E(I \neq 0)$ et le potentiel à courant nul $E(I=0)$ (tension d'abandon), lequel est également appelé potentiel de dissolution, potentiel mixte ou potentiel de corrosion.

On a donc :

$$\Pi = E(I) - E_{\text{corr}}$$

La surtension η est l'écart entre un potentiel à courant non nul et un potentiel à courant nul, ce dernier étant le potentiel d'équilibre thermodynamique d'un couple redox (système réversible) donné par la relation de Nernst :

$$\eta = E(I) - E_{\text{eq}}$$

Si $E(I=0) = E_{\text{eq}}$; la polarisation de l'électrode prend le nom de surtension.

La polarisation Π est, à une électrode mixte, ce qu'est la surtension η à une électrode simple. Les phénomènes de corrosion sont généralement régis par le transfert de charge, le courant global (I) est donné par la relation de Butler-Volmer ; valable pour une électrode simple :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha.n.F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta.n.F}{RT}\eta\right) \right] \quad (1)$$

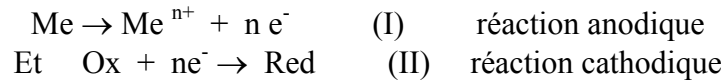
I : courant total de polarisation

η : surtension

I_0 : courant d'échange

α , β : coefficients de transfert anodique et cathodique.

Cette relation peut être appliquée à un système de corrosion représenté par les réactions simultanées :



Le courant d'échange I_0 est alors remplacé par le courant de corrosion I_{corr} .
Les réactions anodique et cathodique correspondant respectivement à la dissolution du métal et à la réduction d'un oxydant existant dans la solution.

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha.n.F}{RT}(E - E_{corr})\right) - \exp\left(\frac{-\beta.n.F}{RT}(E - E_{corr})\right) \right] \quad (2)$$

Avec I_{corr} : courant de corrosion .

La courbe $I = f(E)$ globale , ainsi obtenue est la somme de deux courbes élémentaires d'allure exponentielle, comme le montre la fig. 6.

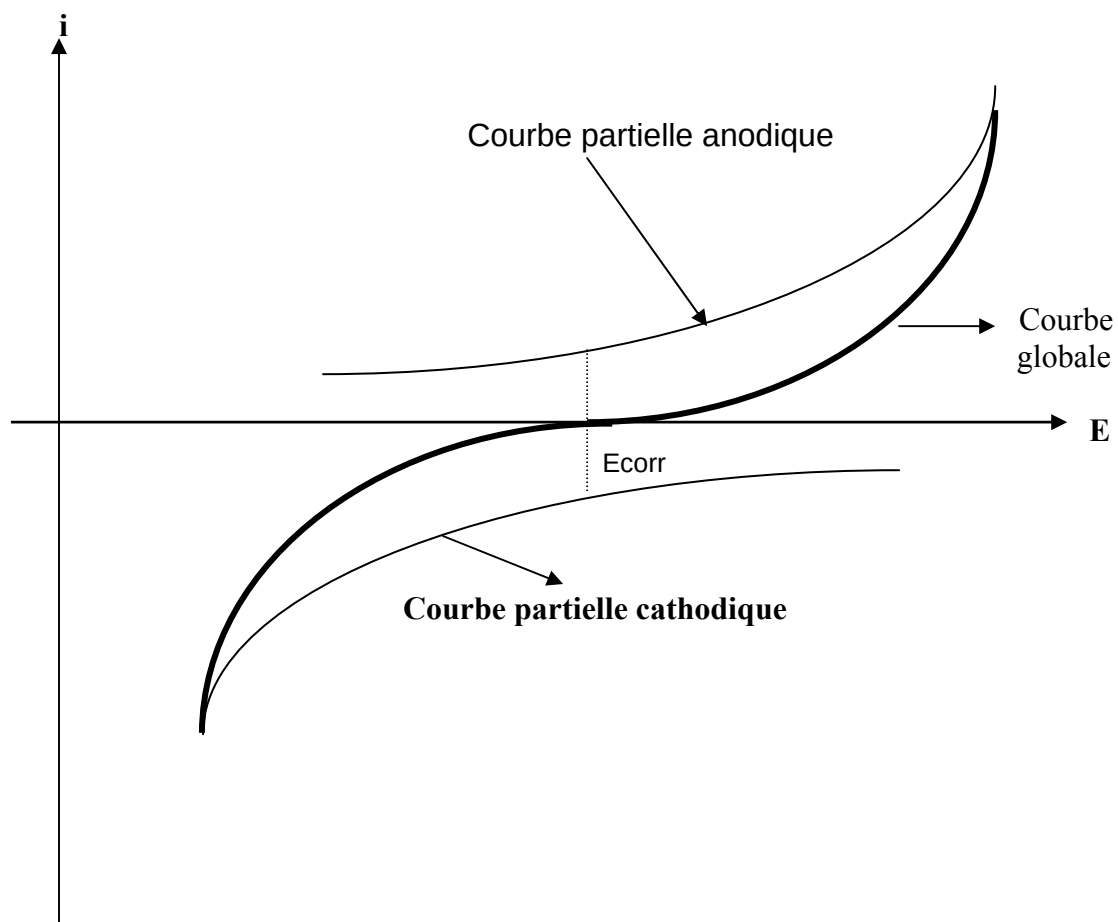


Fig. 6 : Courbes $I=f(E)$ partielles et courbe $I=f(E)$ globale dans le cas d'un système sous contrôle d'activation.

-Les droites de Tafel :

La courbe de polarisation $I=f(E)$ présente pour des potentiels éloignés du potentiel de corrosion (domaine anodique ou domaine cathodique), une portion linéaire dite droite de Tafel dont les pentes sont proportionnelles aux coefficients de transfert α et β , et l'extrapolation de ces droites anodique et cathodique au potentiel de corrosion E_{corr} , donne le courant de corrosion I_{corr} .

Pour $\eta = 0$, on a $I = I_{corr}$; comme le montre la fig. 6.

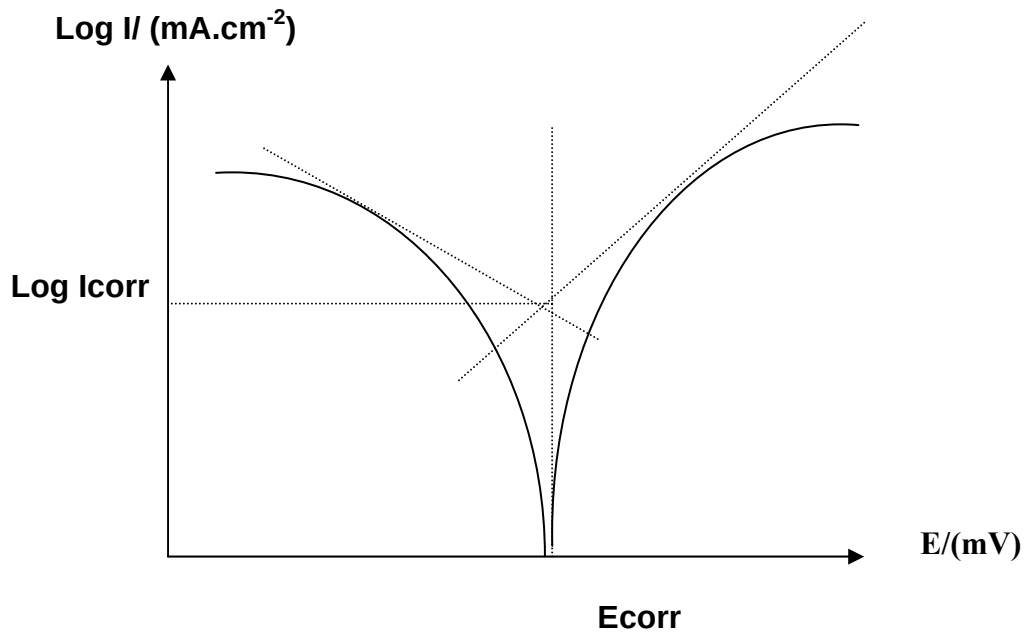


Fig. 6 : Droites de Tafel pour la détermination Du courant de corrosion.

Dans le cas où $\eta \gg 0$; ($E \gg E_{corr}$) on peut négliger le terme cathodique de l'équation (2) par rapport au terme anodique, et on a essentiellement une oxydation :

$$I = I_a = I_{corr} \left[\exp \frac{\alpha \cdot nF}{RT} \Pi a \right]$$

Soit en terme logarithmique :

$$\text{Ln } I = \text{Ln } I_{corr} + \frac{\alpha \cdot nF}{RT} \Pi a$$

On peut poser :

$$\beta a = \frac{+2,3RT}{nF\alpha}$$

D'où Πa est de la forme :

$$\Pi a = a + \beta a \log I$$

βa : pente anodique de Tafel

Dans le cas où $\eta \ll 0$ ($E \ll E_{corr}$) on peut négliger le terme anodique de l'équation (2) par rapport au terme cathodique, et on a essentiellement une réduction :

$$I = I_c = -I_{corr} \left[\exp \frac{-\beta_n F}{RT} \Pi_c \right]$$

Soit en terme logarithmique :

$$\ln I = \ln I_{corr} - \frac{\beta_n F}{RT} \Pi_c$$

On peut poser :

$$\beta_c = - \frac{2,3RT}{\beta_n F}$$

D'où Π_c est de la forme :

$$\Pi_c = b + \beta_c \log I$$

β_c : pente cathodique de Tafel.

Si on trace la courbe de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques $E = f(\log I)$, dans les domaines de Tafel, nous aurons des droites de pente β_a (branche anodique) et β_c (branche cathodique). β_a et β_c sont des paramètres électrochimiques importants qui servent à établir ou vérifier un mécanisme réactionnel.

-La méthode de Stern et Geary :

Le concept de la résistance de polarisation R_p s'applique à la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion. Il faut alors considérer dans la relation de Butler – Volmer que la surtension Π est un infiniment petit.

La relation (2) peut s'écrire :

$$I = I_{corr} \left[\exp 2,3 \frac{(E - E_{corr})}{\beta_a} - \exp 2,3 \frac{(E - E_{corr})}{\beta_c} \right]$$

Au voisinage du potentiel de corrosion (η très petit), un développement au premier ordre de l'exponentielle abouti à la relation de Stern et Geary :

$$\frac{dI}{dE} = 2,3 I_{corr} \left[\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right]$$

D'où :

$$\frac{dE}{dI} = \frac{1}{2,3 I_{corr}} \frac{\beta_c \beta_a}{\beta_c + \beta_a}$$

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p}$$

D'où :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{I_{corr}}$$

$\frac{dE}{dI}$ correspond à la pente de la courbe (E,I) au voisinage du potentiel de corrosion ; c'est la résistance de polarisation R_p .

R_p est donc la tangente de la courbe intensité-potentiel au voisinage de l'équilibre du système considéré , cette valeur nous permet ainsi de calculer le courant de corrosion connaissant les pentes de Tafel β_a et β_c , comme le montre la fig. 7.

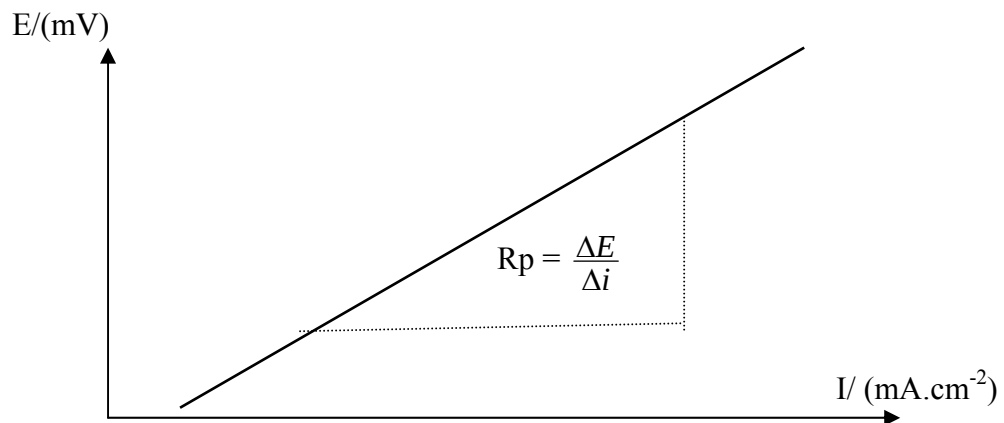


Fig. 7 : Détermination de la résistance de polarisation.

Chapitre 1

Acier ordinaire en milieux neutres et acides.

I-1-Acier ordinaire /H₂O .

I-1-1-Acier ordinaire poli dans l'eau déminéralisée (pH=6.54) :

L'influence de l'oxygène et du dioxyde de carbone sur le comportement d'un acier dans une eau déminéralisée est étudiée.

Nous nous sommes intéressés au comportement de l'acier dans un milieu désaéré, considéré comme système de base (référence), pour pouvoir ensuite montrer l'influence de O₂ et de CO₂ sur la corrosion de l'acier dans ce milieu.

1-Evolution du potentiel libre:

Les courbes de la Fig. 1 représentent l'évolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire poli, immergé dans l'eau distillée en milieu; désaéré, aéré et saturé en CO₂.

Les courbes montrent que pour l'acier ordinaire poli, dans l'eau distillée désaérée et saturée en CO₂, le potentiel devient de plus en plus négatif traduisant une attaque continue de l'acier dans ces deux milieux. Cependant, dans l'eau aérée, une augmentation du potentiel en fonction du temps est observée. Ceci traduit la formation d'un film à la surface.

La présence d'oxygène anoblit fortement le potentiel de l'interface Fe/H₂O.

Le recouvrement de la surface du métal par les molécules d'O₂ adsorbées, entraîne une diminution de la surface active du métal et par conséquent rend difficile la corrosion.

Tableau 1 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier ordinaire poli (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E _{lib} (mV/ECS)	t _{stab} (mn)
H ₂ O	désaérée	-499	15
	aérée	-360	10
	saturée en CO ₂	-707	10

Le Tableau 1 montre que :

* E_{lib} (H₂O saturée en CO₂) < E_{lib} (H₂O désaérée) < E_{lib} (H₂O aérée).

* t_{stab} (H₂O aérée) = t_{stab} (H₂O saturée en CO₂) < t_{stab} (H₂O désaérée).

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier ordinaire poli dans l'eau déminéralisée (désaérée, aérée et saturée en CO₂) sont représentés sur les Fig. 2 et 3.

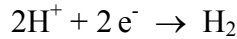
• Dans l'eau déminéralisée désaérée :

L'examen de la branche cathodique montre un changement de pente attribué à la présence d'une seconde réaction cathodique.

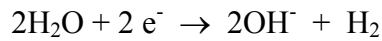
Ce comportement est en accord avec le mécanisme que proposent certains auteurs

[82, 83] pour expliquer l'allure générale des courbes de polarisation des aciers ordinaires dans un milieu acide.

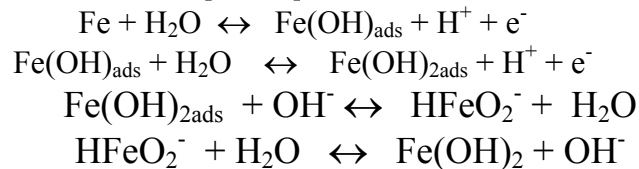
La région cathodique initiale correspond à la réduction des protons :



Et la seconde réaction cathodique est attribuée à la réduction de l'eau :

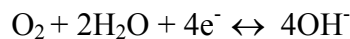


La branche anodique montre que la densité de courant augmente en fonction du potentiel, ce qui signifie une dissolution du fer, avec formation d'une couche probablement de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, selon le mécanisme suivant : [84, 85]



• **Dans l'eau déminéralisée aérée :**

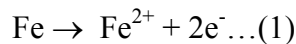
La branche cathodique montre l'existence d'une seule pente, donc d'une seule réaction cathodique, attribuée à la réduction de l'oxygène selon la réaction :



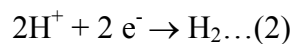
La même branche montre l'existence d'une densité de courant limite, estimée à $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$ et qui est due à la diffusion de O_2 à la surface de l'électrode.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer. Après polarisation, l'acier présente à sa surface un dépôt brun foncé. Ce dépôt peut être induit par le mécanisme suivant :

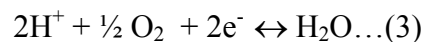
Aux sites anodiques :



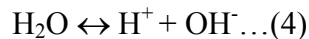
Aux sites cathodiques :



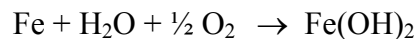
En présence de O_2 , cette réaction est accélérée (processus appelé dépolarisation) :



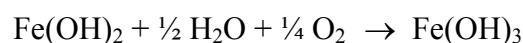
En tenant compte de la réaction :



Et en additionnant les réactions (1), (3) et (4) après l'avoir multipliée par 2, on a :



$\text{Fe}(\text{OH})_2$; est un produit primaire de la corrosion. Il s'oxyde facilement en présence d' O_2 dissous pour donner de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



• **Dans l'eau déminéralisée saturée en CO_2 :**

On introduit du gaz carbonique dans l'eau déminéralisée jusqu'à saturation, le pH de la solution devient égal à 4.99.

L'allure de la branche cathodique en présence de CO_2 , met en évidence l'existence de deux pentes, donc de deux réactions de réduction, la première attribuée à la réduction des protons H^+ , la seconde à la réduction de l'acide carbonique H_2CO_3 .

La branche anodique montre une dissolution continue du fer. Le potentiel d'électrode est plus négatif qu'en l'absence de CO_2 , avec des densités de courant plus grandes. La formation d'une couche de carbonate de fer, FeCO_3 [10, 11, 12] ne protège pas l'acier puisque le courant anodique augmente de façon continue. Ce phénomène s'explique par le fait que FeCO_3 n'est pas stable à pH 4.99 et à température ambiante [10]. La corrosion dans ce cas est de type généralisée.

*** pH après polarisation :**

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu :

-Milieu désaéré : 5.58.

On note que ce résultat est en contradiction avec les équations cathodiques proposées, c'est probablement dû au facteur expérimental (pH mètre non étalonné).

-Milieu aéré : 6.98.

-Milieu saturé en CO_2 : 4.42.

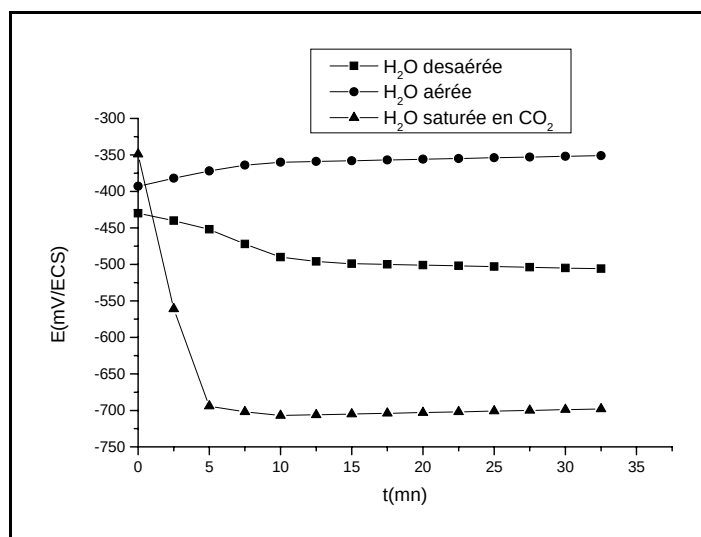


Fig. 1 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire poli dans H₂O (désaérée, aérée et saturée en CO₂) .

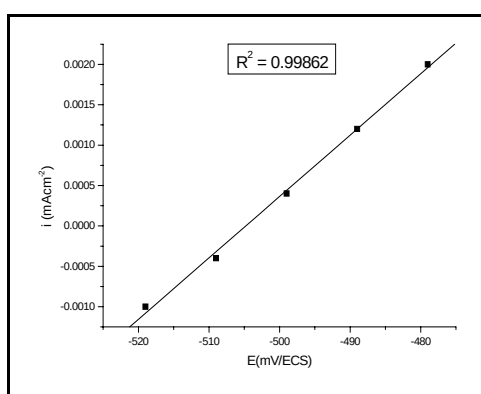


Fig. 2-a : H₂O désaérée .

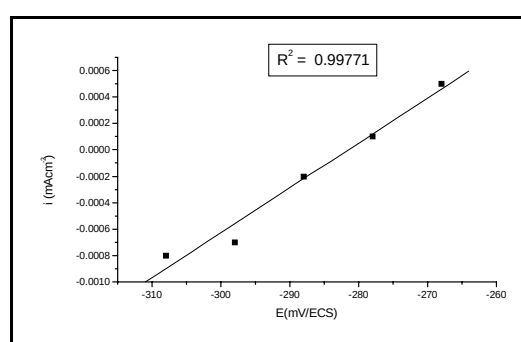


Fig. 2-b : H₂O aérée.

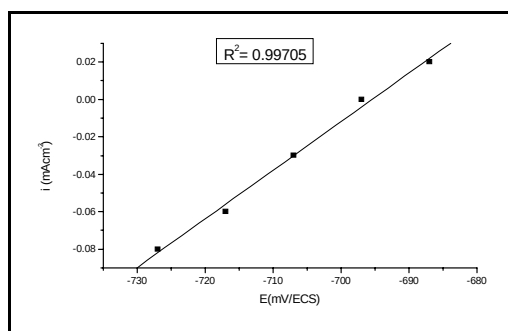


Fig. 2-c : H₂O saturée en CO₂ .

Fig. 2 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier ordinaire poli dans H₂O (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

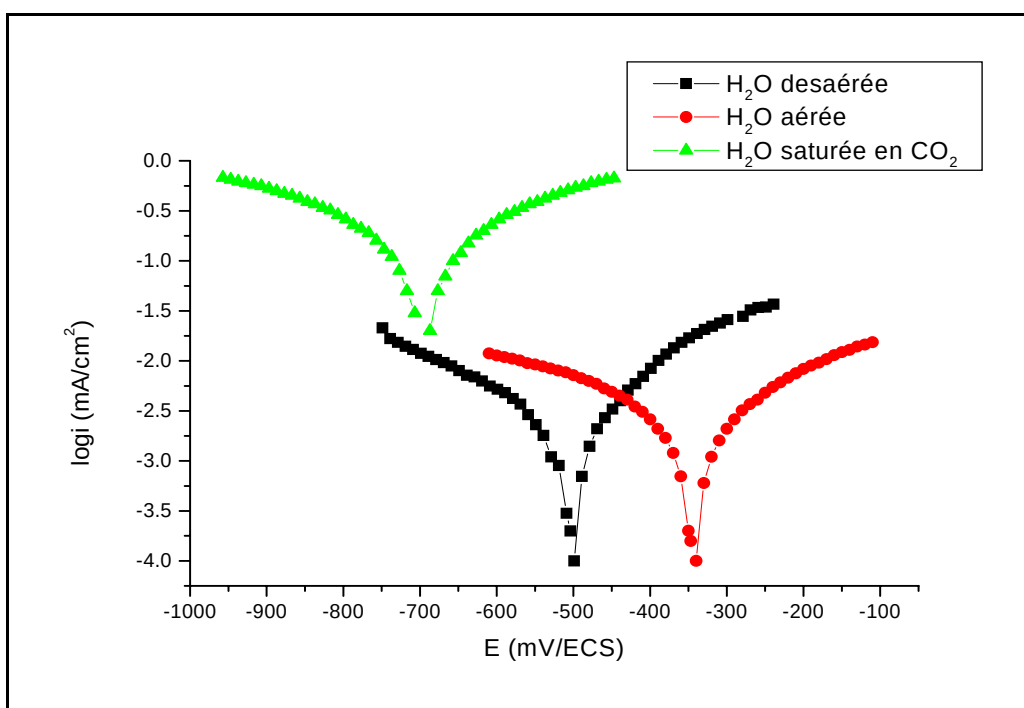


Fig. 3 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier ordinaire poli dans l'eau distillée, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Le tracé des droites de Tafel, ainsi que l'exploitation des courbes de polarisation linéaire de l'acier au carbone dans l'eau déminéralisée (désaérée, aérée et saturée en CO_2) ont permis la détermination du potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) ainsi que les valeurs des pentes anodique et cathodique de Tafel (β_a) et (β_c).

Les paramètres électrochimiques (P.E.C) relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 2.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
H ₂ O désaérée	-501	$1.995 \cdot 10^{-3}$	286	182	$1.31 \cdot 10^{+4}$
H ₂ O aérée	-344	$3.831 \cdot 10^{-3}$	480	400	$2.56 \cdot 10^{+4}$
H ₂ O saturée en CO_2	-697	0.148	318	389	384.61

Tableau 2 : Paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire poli dans l'eau déminéralisée, désaérée, aérée et saturée en CO_2 .

Les résultats obtenus montrent que :

a-Potentiel de corrosion:

Le potentiel de corrosion dans le milieu désaéré est $E_{\text{corr}} = -501$ mV/ECS. E_{corr} s'est déplacé vers des valeurs plus négatives en présence de CO_2 ($E_{\text{corr}} = -697$ mV/ECS), alors qu'il s'anoblit en présence d' O_2 ($E_{\text{corr}} = -344$ mV/ECS), laissant supposer que l'acier ordinaire poli résiste moins à la corrosion en présence de CO_2 par comparaison à O_2 .

b-Densité de courant de corrosion :

On constate que l'introduction de l'oxygène a multiplié i_{corr} par un facteur de 2 environ ($i_{\text{corr}} = 3.831 \cdot 10^{-3}$ mA.cm⁻²), l'introduction du CO_2 l'a multiplié par un facteur de 74 environ ($i_{\text{corr}} = 0.148$ mA.cm⁻²), d'où une agressivité plus importante en présence de CO_2 par comparaison à O_2 .

c-Résistance de polarisation :

Les valeurs des R_p confirment que le milieu saturé en CO_2 est plus corrosif par rapport au milieu dans lequel O_2 est présent.

En effet, dans les deux milieux, désaéré et aéré, les valeurs des R_p sont très grandes et relativement comparables ($1.31 \cdot 10^{+4}$ et $2.56 \cdot 10^{+4}$ Ω .cm² respectivement), montrant une faible agressivité, alors qu'en présence de CO_2 , la R_p est de 384.61 Ω .cm².

I-1-2-Acier ordinaire remis :

La résistance à la corrosion d'un métal ou d'un alliage est une propriété de surface. Ce n'est pas une propriété intrinsèque, car elle dépend du comportement du couple **matériau/milieu**, lui-même conditionné par les caractéristiques de l'état de surface. De ce fait, la réactivité d'une surface métallique nue, et celle d'une surface recouverte (soit de produits de corrosion précédente, dépôts d'impuretés,...etc.) vis à vis du milieu corrosif sera évidemment très différente.

Il est intéressant d'étudier les échantillons d'aciers dans l'état où ils nous ont été remis (c.a.d non polis) pour pouvoir montrer leur comportement vis à vis de la corrosion dans les milieux d'étude choisis, et de faire apparaître l'effet de la couche qui recouvre ces aciers.

1-Evolution du potentiel libre :

Les courbes de la Fig. 4 présentent la variation du potentiel libre de l'électrode de l'acier ordinaire remis immergée dans l'eau distillée ; désaérée, aérée et saturée en CO_2 en fonction du temps

Les courbes $E_{\text{lib}} = f(t)$ décroissent avec le temps, puis atteignent des paliers. Cette évolution du potentiel libre en fonction du temps indique que l'acier remis a été attaqué d'une façon continue, et ce quelque soit le milieu. Le potentiel libre le plus négatif est celui mesuré dans l'eau déminéralisée saturée en CO_2 .

Tableau 3 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier ordinaire remis (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
H_2O	désaérée	-335	10
	aérée	-272	20
	saturée en CO_2	-635	30

Le Tableau 3 montre que :

* $E_{\text{lib}} (\text{H}_2\text{O saturée en } \text{CO}_2) < E_{\text{lib}} (\text{H}_2\text{O désaérée}) < E_{\text{lib}} (\text{H}_2\text{O aérée})$.

* $t_{\text{stab}} (\text{H}_2\text{O désaérée}) < t_{\text{stab}} (\text{H}_2\text{O aérée}) < t_{\text{stab}} (\text{H}_2\text{O saturée en } \text{CO}_2)$.

2-Courbes intensité-potentiel:

Les résultats des tests de polarisation de l'acier ordinaire remis dans l'eau déminéralisée (désaérée, aérée et saturée en CO_2) sont présentés aux Fig. 5 et 6.

• Dans l'eau déminéralisée désaérée :

L'examen de la branche cathodique montre l'existence de deux pentes attribuées à deux réactions de réduction, celle des protons H^+ et celle de l'eau.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

• Dans l'eau déminéralisée aérée :

La branche cathodique montre l'existence d'une seule pente, donc d'une seule réaction de réduction, qui est celle de O_2 , mais sans apparition de palier de diffusion.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

• Dans l'eau déminéralisée saturée en CO_2 :

La branche cathodique montre l'existence de deux pentes donc de deux réactions de réduction, celle des protons H^+ et celle de H_2CO_3 .

La branche anodique montre une dissolution continue de l'élément de base des aciers. La courbe est déplacée vers un potentiel d'électrode plus négatif par rapport aux autres, mais avec des densités de courant plus faibles.

*** pH après polarisation :**

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.46.

Milieu aéré : 6.62.

Milieu saturé en CO_2 : 5.95.

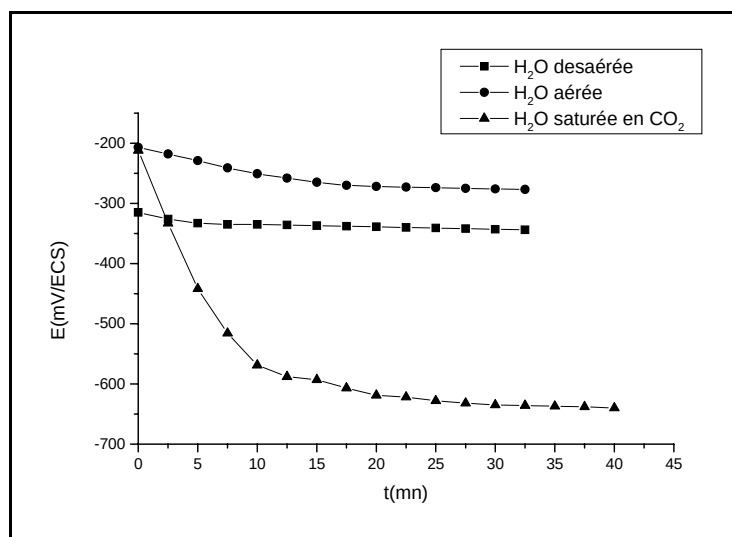


Fig. 4 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire remis dans H_2O (désaérée, aérée et saturée en CO_2) .

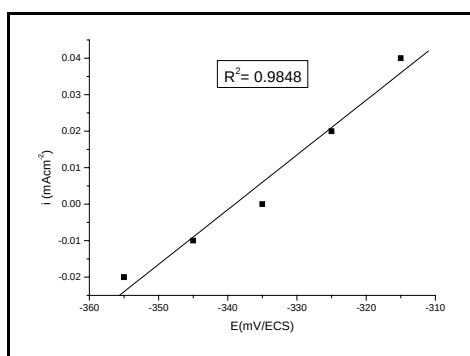


Fig. 5-a : H_2O désaérée .

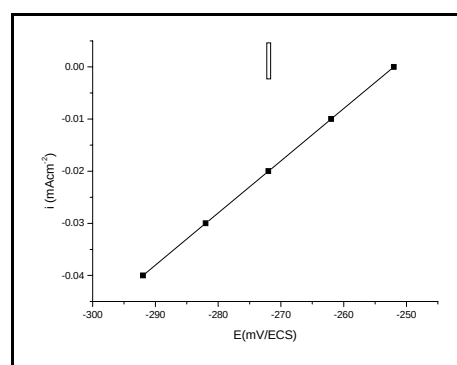


Fig. 5-b : H_2O aérée .

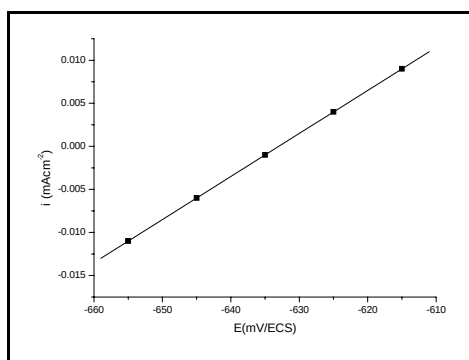


Fig. 5-c : H₂O saturée en CO₂.

Fig. 5 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier ordinaire remis dans H₂O. (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

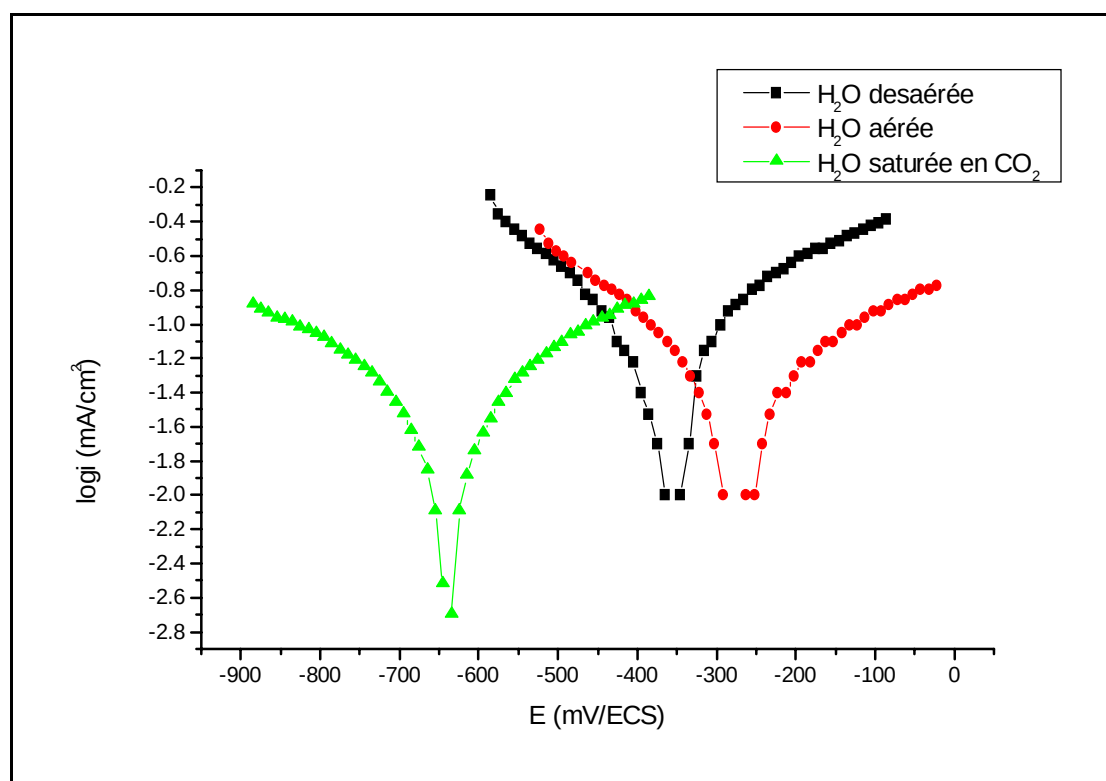


Fig. 6 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier ordinaire remis dans l'eau distillée, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 4.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
H ₂ O désaérée	-350	$5.84 \cdot 10^{-2}$	300	250	666.66
H ₂ O aérée	-272	$5.53 \cdot 10^{-2}$	318	500	10^{+3}
H ₂ O saturée en CO ₂	-640	$3.98 \cdot 10^{-2}$	500	461	$2 \cdot 10^{+3}$

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire remis dans l'eau déminéralisée, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats obtenus montrent que :

a-Potentiel de corrosion:

Par rapport à E_{corr} pris dans l'eau désaérée ($E_{\text{corr}} = -350\text{mV/ECS}$), le potentiel de corrosion s'anoblit en présence de O₂ ($E_{\text{corr}} = -272 \text{ mV/ECS}$), mais la présence de CO₂ le fait tendre vers une valeur plus négative ($E_{\text{corr}} = -640 \text{ mV/ECS}$).

b-Densité de courant de corrosion:

La valeur de i_{corr} dans l'eau saturée en CO₂ ($3.98 \cdot 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$), inférieure à la valeur prise dans la solution désaérée ($5.84 \cdot 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$), ceci montre que CO₂ diminue l'agressivité de l'eau.

Dans la solution aérée, la valeur de i_{corr} est légèrement inférieure à celle prise dans l'eau désaérée ($5.53 \cdot 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$), d'où une très faible diminution de l'agressivité de l'eau vis à vis de cet acier due à la présence de O₂.

c-Résistance de polarisation:

Les valeurs des R_p prises dans l'eau aérée ($10^{+3} \Omega \cdot \text{cm}^2$) et dans l'eau saturée en CO₂ ($2 \cdot 10^{+3} \Omega \cdot \text{cm}^2$) confirment que l'eau saturée en CO₂ est la moins agressive.

En effet la valeur de la R_p prise dans la solution saturée en CO₂ est égale au double de celle prise dans l'eau aérée, les deux valeurs étant toutes les deux supérieures à la valeur prise en milieu désaéré ($666.66 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

4-Conclusions :

A la lumière des résultats obtenus, nous avons tiré les conclusions suivantes :

-Acier ordinaire poli :

Les deux gaz O₂ et CO₂ constituent des moteurs de corrosion. Cette dernière est uniforme ou généralisée, elle affecte l'ensemble de la surface de l'acier.

-Acier ordinaire remis :

O₂ diminue très légèrement la vitesse de corrosion, alors que CO₂ semble avoir un effet favorable.

-Effet de la couche passive sur l'acier :

L'effet de cette couche est mis en évidence par comparaison des vitesses de corrosion des deux aciers poli et remis, dans le même milieu.

Tableau 5 : Vitesse de corrosion obtenues pour l'acier ordinaire poli et remis dans l'eau distillée (désaérée, aérée et saturée en CO₂), et effet de la couche qui recouvre l'acier.

Milieux		i _{corr} (mA.cm ⁻²) Pour l'acier ordinaire		Effet de la couche passive
		poli	remis	
H ₂ O	désaérée	1.99 10 ⁻³	5.84 10 ⁻²	-
	aérée	3.83 10 ⁻³	5.53 10 ⁻²	-
	saturée en CO ₂	0.148	3.98 10 ⁻²	+

Le signe (+) signifie un effet positif de la couche passive .
le signe (-) signifie un effet négatif de la couche passive.

On constate donc qu'en présence de la couche passive, la vitesse de corrosion dans le cas de l'eau saturée en CO₂ diminue. En effet, on remarque une réduction de la vitesse de corrosion au ¼ dans ce milieu, alors que dans les deux autres milieux elle augmente.

-L'introduction du CO₂ dans l'eau déminéralisée (pour l'acier poli) a entraîné les phénomènes suivants qui se rapprochent des observations signalées dans la littérature [86, 87, 88, 89] :

*Augmentation de la densité de courant de corrosion (i_{corr}).

*Diminution de la résistance de polarisation .

I-2-Acier ordinaire / NaCl.

I-2-1-Acier ordinaire poli :

Les ions chlorure sont des ions très agressifs vis à vis des métaux d'une part, et d'autre part, ce sont des ions que l'on rencontre fréquemment dans les eaux de production ou de condensation de puits de pétrole et de gaz à des teneurs plus ou moins importantes.

Nous avons donc étudié l'effet de l'oxygène et du dioxyde de carbone sur la corrosion d'un acier ordinaire dans une solution à 5g/l de chlorure de sodium.

1-Evolution du potentiel libre :

Les courbes de variation du potentiel libre de l'acier ordinaire poli, au contact d'une solution de NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂ en fonction du temps sont présentées dans la Fig. 7.

L'évolution du potentiel libre vers des valeurs plus positives dans le cas de la solution aérée et désaérée est liée à la formation d'un film à la surface. Pour la solution saturée en CO₂, l'attaque est continue avant le palier.

Tableau 6 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier ordinaire poli dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
NaCl 5g/l	désaérée	-542	5
	aérée	-472	5
	saturée en CO ₂	-738	10

Le Tableau 6 montre que :

* $E_{lib}(\text{NaCl } 5\text{g/l saturée en CO}_2) < E_{lib}(\text{NaCl } 5\text{g/l désaérée}) < E_{lib}(\text{NaCl } 5\text{g/l aérée})$.

* $t_{stab}(\text{NaCl } 5\text{g/l désaérée}) = t_{stab}(\text{NaCl } 5\text{g/l aérée}) < t_{stab}(\text{NaCl } 5\text{g/l saturée en CO}_2)$.

2-Courbes intensité-potentiel :

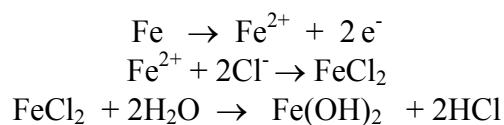
Les résultats des tests de polarisation de l'acier ordinaire poli dans la solution de NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂ sont présentés dans la Fig. 8 et 9.

Dans cette solution très conductrice, on remarque que les courbes sont déplacées vers des densités de courant plus élevées impliquant de grandes vitesses de dissolution, ce qui signifie que l'augmentation de la conductivité du milieu est accompagnée par une augmentation de son agressivité vis à vis de l'acier.

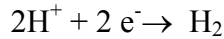
• Dans la solution désaérée :

La branche cathodique montre un changement de pente indiquant l'existence de deux réactions de réduction : la première est attribuée à la réduction des protons H⁺, la seconde à la réduction de l'eau .

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.
En milieu NaCl désaéré, le mécanisme suivant a été proposé [90] :
Réactions anodiques :



Réactions cathodiques:



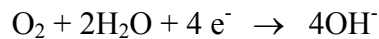
La vitesse de dissolution de FeCl_2 (produit de corrosion) est l'étape limitant la dissolution du fer dans ce milieu [91].

L'examen macroscopique de la surface de l'électrode montre l'existence de piqûres. Ces dernières sont de type auto-catalytiques [91].

• **Dans la solution aérée :**

L'allure de la branche cathodique montre une décroissance continue du courant en fonction du potentiel mettant en évidence l'existence d'une seule réaction cathodique.

En milieu aéré, on attribue cette réaction de réduction à l' O_2 dissous:



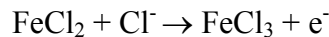
La branche cathodique exhibe une densité de courant limite (pas très nette), estimée à 0.354 mA.cm^{-2} , qui est probablement due à la diffusion de l' O_2 dissous à la surface de l'électrode.

La courbe de polarisation anodique de l'acier ordinaire poli dans la solution aérée montre une dissolution du fer.

On peut proposer, à pH acide ou neutre la formation du chlorure ferreux suivant la réaction:



qui a tendance à évoluer en présence d'oxygène dissous, puisque Fe(II) s'oxyde en présence de O_2 en Fe(III) , selon la réaction :



On notera cependant que FeCl_3 chlorure ferrique ne possède pas de propriétés protectrices comme le montre la courbe anodique dans cette solution.

L'examen macroscopique montre l'existence de piqûres.

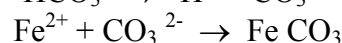
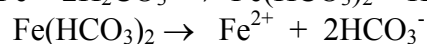
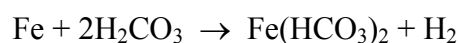
En milieu aéré, on explique la formation de ces piqûres par l'adsorption des ions chlorure à la surface de l'acier (on rappelle que la chaleur d'adsorption des ions Cl^- est d'environ 50 k.cal/mol) compétitivement à l' O_2 dissous [92], les ions Cl^- échangent des positions atomique avec l'oxygène.

Cette adsorption accrue des ions Cl^- sur certains sites de l'acier au carbone entraîne la formation de piqûres[93].

• **Dans la solution saturée en CO_2 :**

La courbe anodique de polarisation de l'acier dans cette solution montre un état actif de l'électrode indiquant une attaque continue de l'acier.

Le mécanisme le plus fréquemment admis dans le cas de la dissolution du fer dans ce cas, est celui proposé par Roger et Rowe [94], constitué des étapes suivantes :



Al-sayed [95], confirme ce résultat et montre que dans les solutions aqueuses saturées en CO_2 , de pH 6.5 à température ambiante, FeCO_3 est le produit principal .

Le carbonate FeCO_3 ne semble pas avoir de propriétés protectrices comme l'indique l'état actif de l'électrode.

La polarisation cathodique de l'acier montre un changement de pente beaucoup plus net et plus prononcé dans ce cas comparé au cas d'absence d'ions chlorure, c.a.d dans l'eau déminéralisée. Ce changement de pente, met en évidence l'existence de deux réactions de réduction attribuées à la réduction des protons H^+ et de H_2CO_3 .

L'apparition plus nette du changement de pente dans ce cas peut donc être dû à la conductivité du milieu. En effet la conductivité mesurée est de $9.74 \mu\text{scm}^{-1}$, tandis que l'eau déminéralisée a une conductivité de $7.39 \mu\text{s-cm}^{-1}$.

La valeur de la pente cathodique β_c étant très élevée (égale à 650 mV/dec, en valeur absolue, Tableau 7) peut être interprétée par le fait que les films de FeCO_3 ne limitent pas suffisamment la diffusion des réactifs cathodiques vers la surface de l'échantillon, et ne piègent pas tous les Fe^{2+} dissous issus du processus de corrosion et qui diffusent au sein de la solution. Ces films n'ont donc pas un impact important dans les processus électrochimiques, comme une barrière physique pour réduire la vitesse de corrosion [23].

*** pH après polarisation :**

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 5.86.

Milieu aéré : 6.33.

Milieu saturé en CO_2 : 4.74.

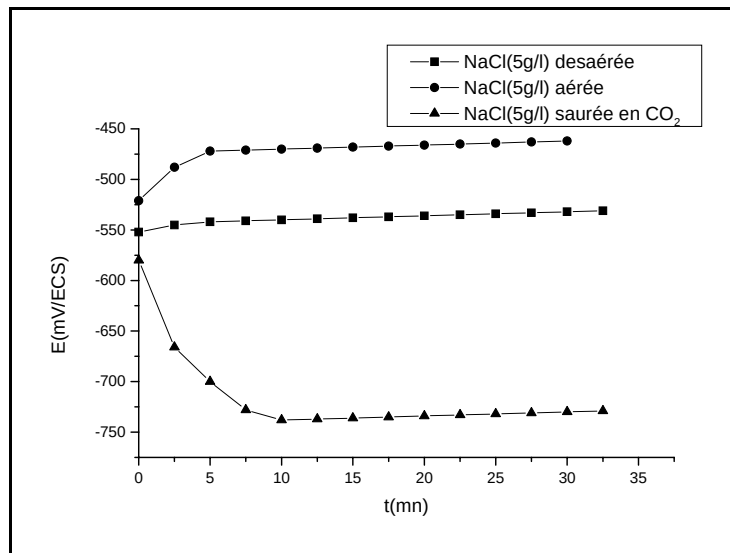


Fig. 7 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire poli dans NaCl 5g/l (désaérée, aérée et saturée en CO_2).

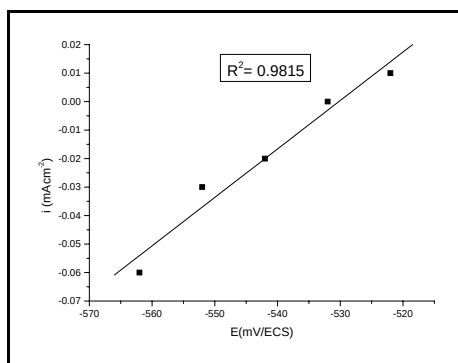


Fig. 8-a : NaCl 5g/l désaérée .

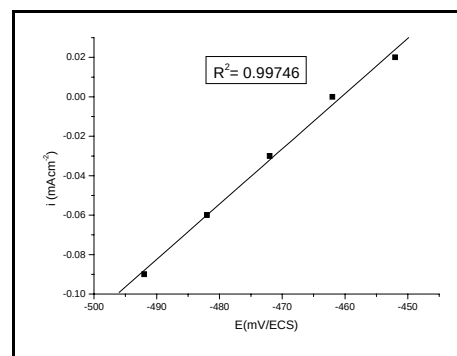


Fig. 8-b : NaCl 5g/l aérée .

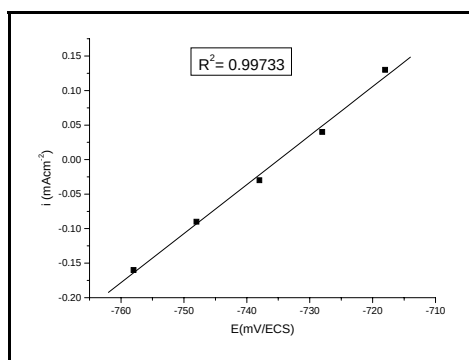


Fig. 8-c : NaCl 5g/l saturée en CO₂ .

Fig. 8 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier ordinaire poli dans NaCl 5g/l (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

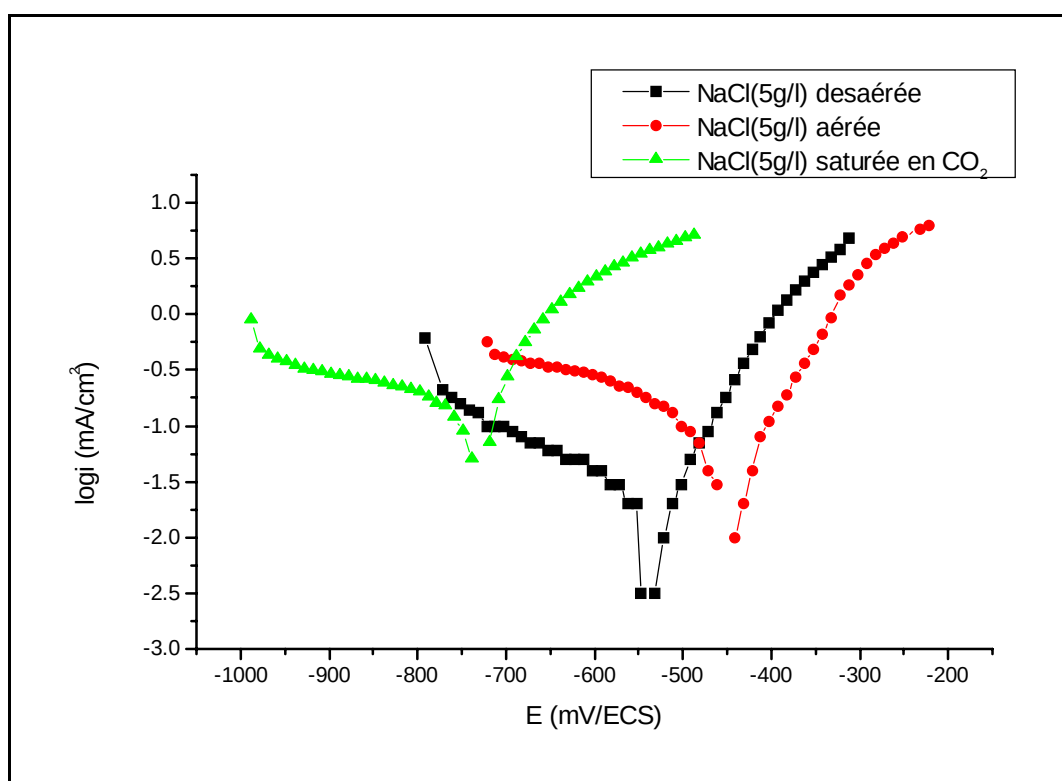


Fig. 9 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier ordinaire poli dans NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Le Tableau 7 regroupe les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
NaCl(5g/l) désaérée	-542	$1.77 \cdot 10^{-2}$	267	94	588.23
NaCl(5g/l) aérée	-450	0.223	800	166	357.14
NaCl(5g/l) saturée en CO ₂	-728	0.170	650	93	140.84

Tableau7 : Paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire poli, dans la solution de NaCl 5g/l ; désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats obtenus montrent que :

a-Potentiel de corrosion:

Le potentiel de corrosion de la solution désaérée est de l'ordre de -542 mV/ECS. La présence de CO₂ déplace le potentiel vers une valeur plus négative (-728 mV/ECS), par contre l'oxygène rend le potentiel de corrosion plus noble, sa valeur étant de -450mV/ECS.

b-Densité de courant de corrosion :

Si la valeur de i_{corr} prise dans la solution désaérée semble être faible, il semble que l'introduction de O₂ déplace la valeur de i_{corr} . En effet i_{corr} pris dans la solution aérée (0.223 mA.cm⁻²) est très supérieur à celui pris dans la solution exempte d'O₂ ($1.77 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²), traduisant une agressivité plus importante.

i_{corr} en présence de O₂ reste aussi supérieur à i_{corr} pris dans la solution saturée en CO₂ qui est égal à 0.170 mA.cm⁻².

Les résultats des vitesses de corrosion obtenues montrent que la solution de NaCl aérée est plus agressive que la solution contenant du CO₂.

c-Résistance de polarisation :

Les faibles valeurs des R_p prises respectivement en milieu saturé en CO₂ (140.84 Ω .cm²) et en milieu aéré (357.14 Ω .cm²) confirment que ces deux milieux sont plus agressifs que le milieu désaéré où la R_p est de 588.23 Ω .cm².

I-2-2-Acier ordinaire remis :

1-Evolution du potentiel libre :

La Fig. 10 regroupe les courbes $E_{\text{lib}} = f(t)$ de l'électrode de l'acier ordinaire remis dans la solution de NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂. Celles-ci montrent une évolution des potentiels vers des valeurs plus négatives. On observe une décroissance continue avant le palier. Il s'agit d'une attaque de l'acier par la solution de NaCl dans tout les cas, aérée, désaérée et saturée en CO₂.

Un comportement plus anodique est constaté en présence de CO₂.

Tableau 8 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier ordinaire remis (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
H ₂ O	désaérée	-421	15
	aérée	-393	5
	Saturée en CO ₂	-604	25

Le Tableau 8 montre que :

* $E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l saturée en CO}_2\text{)} < E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l désaérée)} < E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l aérée)}$.

* $t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l aérée)} < t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l désaérée)} < t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l saturée en CO}_2\text{)}$.

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier ordinaire remis dans la solution de NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂ sont présentés par la Fig. 11 et la Fig. 12.

• Dans la solution désaérée :

La branche cathodique montre l'existence de deux pentes, c.a.d de deux réactions de réduction : la première correspond à celle des protons H⁺, la seconde à celle de l'eau.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

• Dans la solution aérée :

L'allure de la branche cathodique montre une décroissance continue de la densité de courant en fonction du potentiel, mettant en évidence l'existence d'une seule réaction de réduction qui est celle de O₂ dissous.

Dans ce cas aussi, comme c'était le cas de l'acier ordinaire remis immergé dans l'eau aérée, on remarque que le palier de diffusion n'apparaît pas.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

• Dans la solution saturée en CO₂ :

La branche cathodique montre l'existence de deux pentes, indiquant l'existence de deux réactions de réduction : celle des protons H⁺ et de H₂CO₃.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

Les densités de courant anodiques sont supérieures à celles mesurées dans la solution aérée et désaérée, indiquant une plus grande vitesse de corrosion.

*** pH après polarisation :**

À la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 7.05.

Milieu aéré : 6.91.

Milieu saturé en CO₂ : 5.49

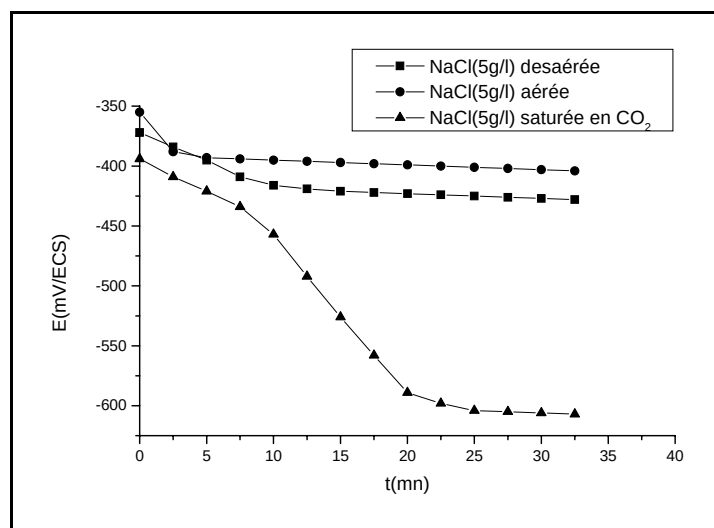


Fig. 10 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire remis dans NaCl 5g/l (desaérée, aérée et saturée en CO_2).

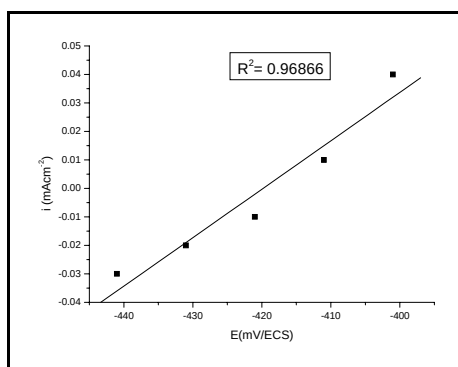


Fig. 11-a : NaCl 5g/l desaérée.

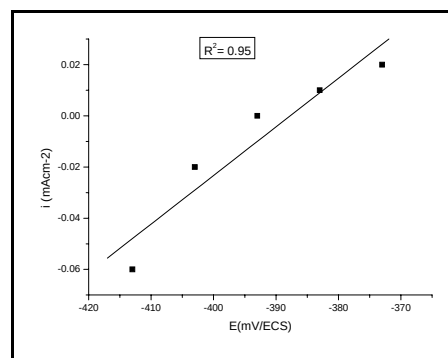


Fig. 11-b : NaCl 5g/l aérée.

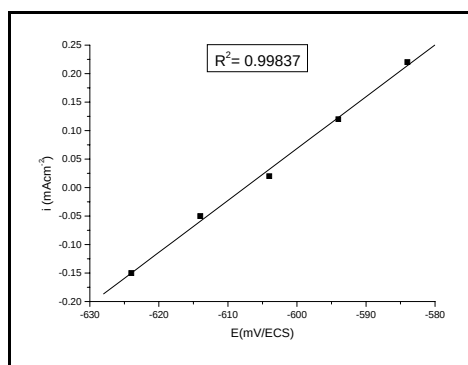


Fig. 11-c : NaCl 5g/l saturée en CO₂ .

Fig. 11 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier ordinaire remis dans NaCl 5g/l (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

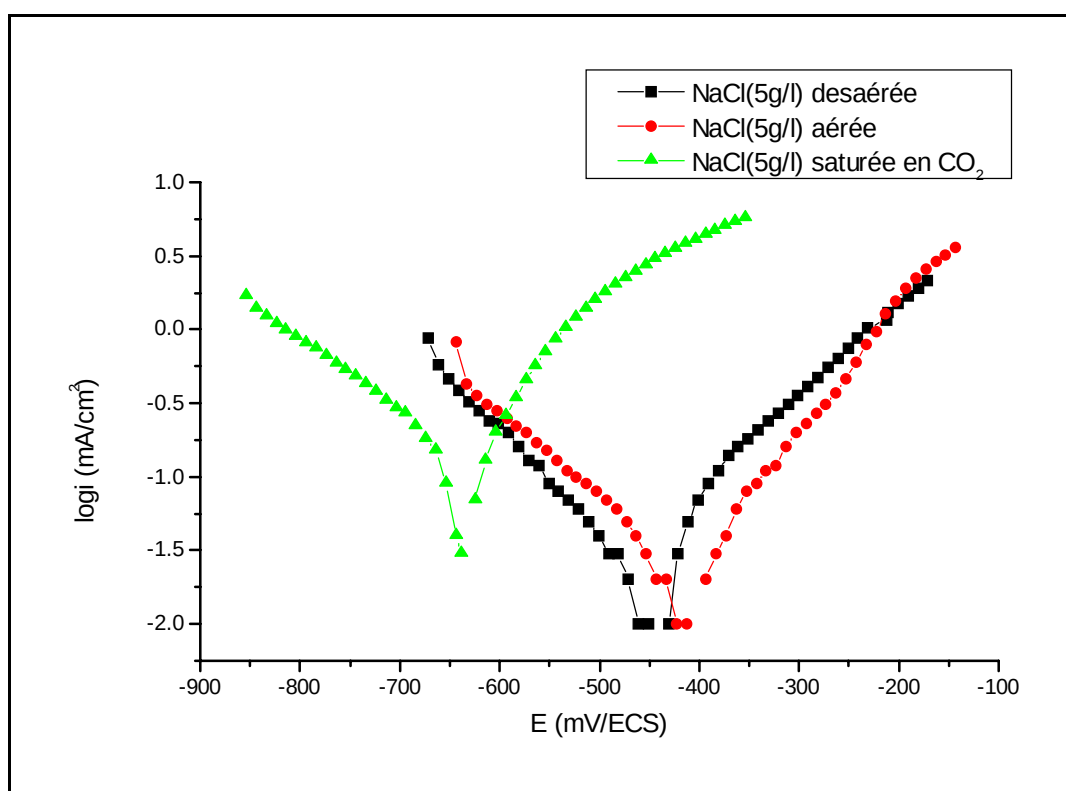


Fig. 12 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier ordinaire remis dans NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Le Tableau 9 regroupe les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
NaCl(5g/l) désaérée	-441	$2.08 \cdot 10^{-2}$	157	88	588.23
NaCl(5g/l) aérée	-403	$2.23 \cdot 10^{-2}$	181	111	526.31
NaCl(5g/l) saturée en CO ₂	-634	0.150	200	147	109.89

Tableau 9: Paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire remis, dans la solution de NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats obtenus montrent que :

a-Potentiel de corrosion :

Comparée à la valeur de E_{corr} prise dans la solution désaérée (-441 mV/ECS), E_{corr} s'anoblit en présence de O₂ (-403 mV/ECS) et prend une valeur plus négative dans le cas où la solution est saturée en CO₂ (-634 mV/ECS) indiquant un comportement plus anodique.

b-Densité de courant de corrosion:

La densité de courant de corrosion prend une valeur très grande dans la solution saturée en CO₂ (0.150 mA.cm⁻²) indiquant que ce milieu est très corrosif vis à vis de l'acier remis.

En effet dans les deux autres milieux, aéré et désaéré, les valeurs de i_{corr} sont comparables et faibles ($2.23 \cdot 10^{-2}$ et $2.08 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻² respectivement) et sont environ égaux au 1/7 de la valeur de i_{corr} prise en présence de CO₂.

c-Résistance de polarisation:

La plus faible valeur de la R_p prise dans la solution de NaCl saturée en CO₂ (109.89 Ω .cm²) comparée aux valeurs prises dans les deux autres solutions (588.23 Ω .cm² dans la solution désaérée et 526.31 Ω .cm² dans la solution aérée) confirme les résultats obtenus par détermination graphique de i_{corr} . La solution saturée en CO₂ est la plus corrosive.

4-Conclusions :

A partir des résultats obtenus, nous pouvons noter :

-Pour l'acier ordinaire poli, ainsi que pour l'acier ordinaire remis, les deux gaz O₂ et CO₂ constituent des moteurs de corrosion, cette dernière est localisée et se présente sous forme de piqûres éparpillées sur toute la surface de l'acier.

-Effet de la couche passive sur l'acier :

Tableau 10: Vitesse de corrosion obtenues pour l'acier ordinaire poli et remis dans NaCl 5g/l (désaérée, aérée et saturée en CO₂), et effet de la couche qui recouvre l'acier.

Milieux		i_{corr} (mA.cm ⁻²) Pour l'acier ordinaire		Effet de la couche
		poli	remis	
NaCl 5g/l	désaérée	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$	-
	aérée	0.223	$2.23 \cdot 10^{-2}$	+
	saturée en CO ₂	0.170	0.150	+

Comme le montre le tableau 10, en présence de la couche passive, il y a une diminution de la vitesse de corrosion dans le milieu aéré et saturé en CO₂. En milieu aéré, celle-ci est réduite au 1/10. En milieu désaéré, la couche passive ne joue aucun rôle puisqu'il y a augmentation de la vitesse de corrosion.

-L'acier au carbone (poli), immergé dans cette solution désaérée ne présente pas une transition active-passive, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [90].

-Le CO₂ rendant la solution plus corrosive (vis-à-vis de l'acier poli), nous laisse penser que le film de carbonate ferreux FeCO₃ formé en surface n'a joué aucun rôle protecteur (comme l'a montré l'état actif de l'électrode), ce qui n'est pas en accord avec certains résultats [96]. La présence de FeCO₃ est donc associée à la réduction de la vitesse de corrosion, dans une solution à 3.3% en NaCl (comparée au système de base désaéré). L'effet protecteur du film FeCO₃ semble donc très dépendant de la concentration des ions agressifs Cl⁻.

I-3-Acier ordinaire / NaCl 5g/l, pH=6.54.

I-3-1-Acier ordinaire poli :

La solution de NaCl 5g/l est acidifiée avec HCl, pour avoir le même pH que l'eau déminéralisée (6.54).

Cette solution est un milieu plus corrosif que la solution NaCl de base[97].

1-Evolution du potentiel libre :

La Fig. 13 représente l'évolution du potentiel libre de l'électrode de l'acier ordinaire poli, immergée dans la solution de NaCl 5g/l de pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂. Les courbes E_{lib} dans la solution aérée et désaérée ont pratiquement la même allure. Ces courbes croissent avec le temps puis atteignent un palier bien défini au bout de 5 mn. Cet accroissement est lié à la formation d'une couche recouvrant la surface. Par contre dans la solution saturée en CO₂, la décroissance de la courbe indique une attaque continue de l'acier.

Tableau 11 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier ordinaire poli (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
NaCl 5g/l, pH=6.54	désaérée	-535	5
	aérée	-476	5
	Saturée en CO ₂	-743	15

Le Tableau 11 montre que :

* $E_{lib}(\text{NaCl } 5\text{g/l, pH}=6.54 ; \text{saturée en CO}_2) < E_{lib}(\text{NaCl } 5\text{g/l, pH}=6.54 ; \text{désaérée}) < E_{lib}(\text{NaCl } 5\text{g/l, pH}=6.54 ; \text{aérée})$.

* $t_{stab}(\text{NaCl } 5\text{g/l, pH}=6.54 ; \text{aérée}) = t_{stab}(\text{NaCl } 5\text{g/l, pH}=6.54 ; \text{désaérée}) < t_{stab}(\text{NaCl } 5\text{g/l, pH}=6.54 ; \text{saturée en CO}_2)$.

2-Courbes intensité-potentiel :

les résultats des tests de polarisation de l'acier ordinaire poli dans la solution de NaCl 5g/l de pH=6.54 ; désaérée, aérée et saturée en CO₂ sont représentés par la Fig. 14 et la Fig. 15 .

• Dans la solution désaérée :

La branche cathodique montre un changement de pente, indiquant l'existence de deux réactions de réduction : La première attribuée à la réduction des protons H⁺, la seconde à la réduction de l'eau.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

• Dans la solution aérée :

L'allure de la branche cathodique montre une décroissance continue des densités de courant en fonction du potentiel indiquant l'existence d'une seule réaction de réduction, attribuée à O₂ dissous.

Cette branche exhibe une densité de courant limite (pas très nette) estimée à 0.244 mA.cm⁻², due à la diffusion de O₂ à la surface de l'électrode.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

• **Dans la solution saturée en CO_2 :**

La branche cathodique indique l'existence de deux pentes, ce qui est expliquée par l'existence de deux réactions de réduction, la première est attribuée à celle des protons H^+ , la seconde à celle de H_2CO_3 .

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

* **pH après polarisation :**

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 5.95.

Milieu aéré : 5.49.

Milieu saturé en CO_2 : 3.88.

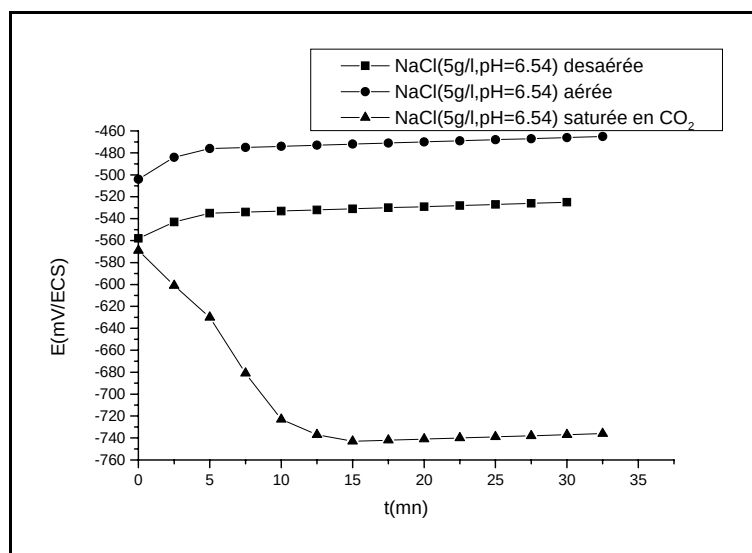


Fig. 13 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire poli dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (déaérée, aérée et saturée en CO₂) .

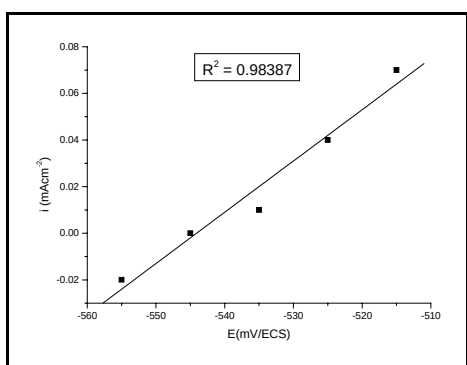


Fig. 14-a : NaCl 5g/l, pH=6.54 déaérée.

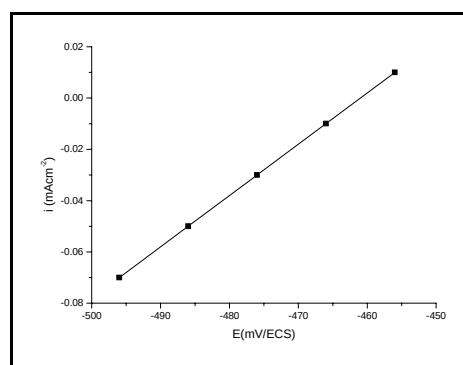


Fig. 14-b : NaCl 5g/l, pH=6.54 aérée.

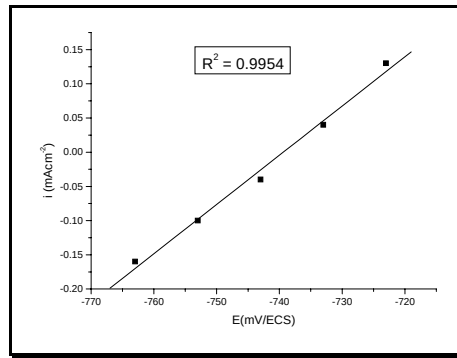


Fig. 14-c : NaCl 5g/l, pH=6.54 saturée en CO₂ .

Fig. 14 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier ordinaire poli dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

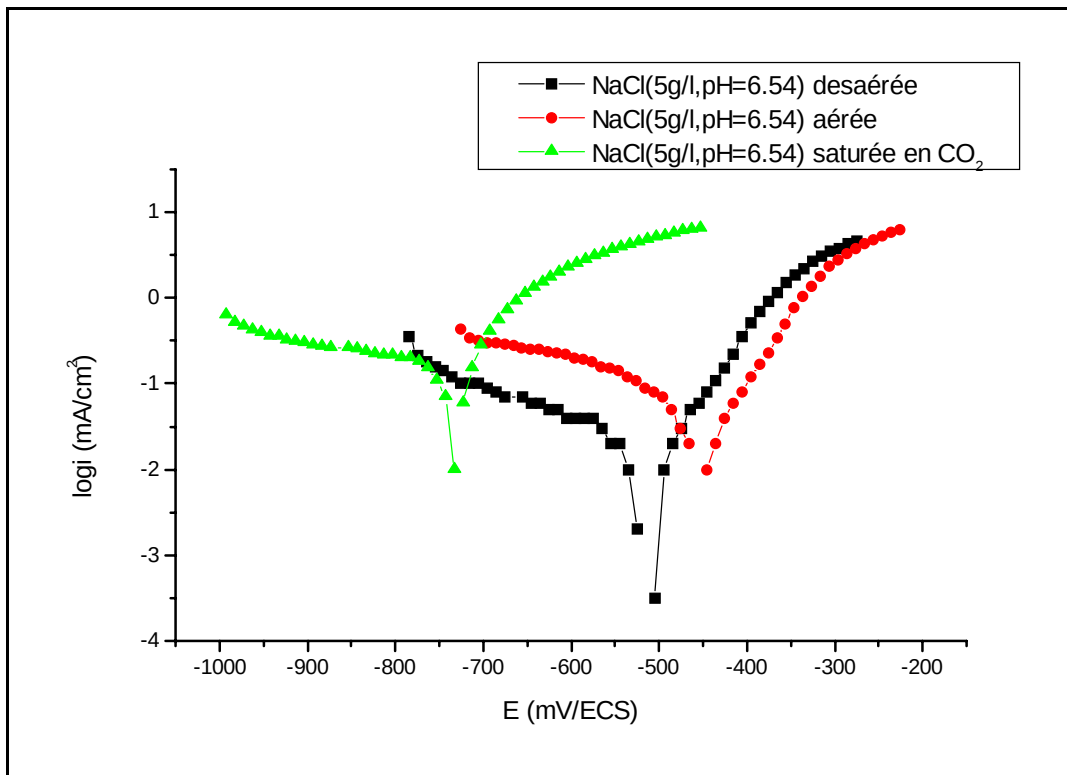


Fig. 15 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier ordinaire poli dans NaCl 5g/l, pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 12.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
NaCl (5g/l, pH = 6.54) desaérée	-515	$2.42 \cdot 10^{-2}$	260	76	454.54
NaCl (5g/l, pH = 6.54) aérée	-456	0.129	600	120	500.00
NaCl (5g/l, pH = 6.54) saturée en CO ₂	-731	0.146	450	78	138.89

Tableau 12: Paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire poli dans la solution de NaCl 5g/l de pH= 6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats obtenus montrent que:

a-Potentiel de corrosion:

Par rapport à la valeur prise dans la solution désaérée (-515mV/ECS), E_{corr} s'anoblit en présence de O₂ (-456 mV/ECS) et se déplace vers une valeur plus négative en présence de CO₂ (-731 mV/ECS). Le CO₂ induit donc un comportement plus anodique pour cet acier que O₂ dans la solution considérée.

b-Densité de courant de corrosion:

Dans la solution désaérée, la valeur de i_{corr} est très faible ($2.42 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) comparée aux deux valeurs prises dans la solution aérée et saturée en CO₂ (0.129 mA.cm⁻² et 0.146 mA.cm⁻² respectivement).

On note cependant que la valeur de i_{corr} en présence de CO₂ est supérieure à la valeur prise en présence d'oxygène.

CO₂ et O₂ augmentent donc la vitesse de corrosion, l'effet du CO₂ étant plus prononcé.

c-Résistance de polarisation

La faible valeur de R_p prise dans la solution saturée en CO₂ (138.89 Ω .cm²) par rapport à celle en présence de O₂ (500 Ω .cm²) vient confirmer que le CO₂ augmente l'agressivité de la solution vis à vis de l'acier .

I-3-2-Acier ordinaire remis :

1-Evolution du potentiel libre :

Les courbes d'évolution du potentiel libre de l'électrode de l'acier ordinaire remis au contact d'une solution de NaCl 5g/l de pH=6.54 , désaérée, aérée et saturée en CO₂ sont représentées dans la Fig. 16.

L'examen de ces courbes montre que le potentiel d'abandon se déplace vers des valeurs plus négatives, indiquant une attaque continue de l'acier avant le palier dans les trois milieux.

Tableau 13 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier ordinaire remis (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
NaCl 5g/l pH=6.54	désaérée	-442	20
	aérée	-381	15
	Saturée en CO ₂	-649	20

Le Tableau 13 montre que :

* E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; saturée en CO₂) < E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; désaérée) < E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; aérée).

* t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; aérée) < t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; désaérée) = t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; saturée en CO₂).

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier ordinaire remis dans la solution de NaCl 5g/l de pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂ sont présentés dans la Fig. 17 et 18 :

• Dans la solution désaérée :

La branche cathodique montre un changement de pente, indiquant l'existence de deux réactions de réduction ; la première attribuée à la réduction des protons H⁺, la seconde à la réduction de l'eau.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

• Dans la solution aérée :

L'allure de la branche cathodique montre une décroissance continue des densités de courant en fonction du potentiel, mettant en évidence l'existence d'une seule réaction de réduction qui est celle de O₂ dissous.

Par ailleurs, cette branche ne permet pas d'observer l'existence d'un palier de diffusion.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

• Dans la solution saturée en CO₂ :

La branche cathodique indique l'existence de deux pentes, ce qui est expliquée par l'existence de deux réactions de réduction, la première est attribuée à celle des protons H⁺, la seconde à celle de H₂CO₃.

La branche anodique montre une dissolution continue du fer.

* pH après polarisation :

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.53.

Milieu aéré : 6.93

Milieu saturé en CO₂ : 6.12.

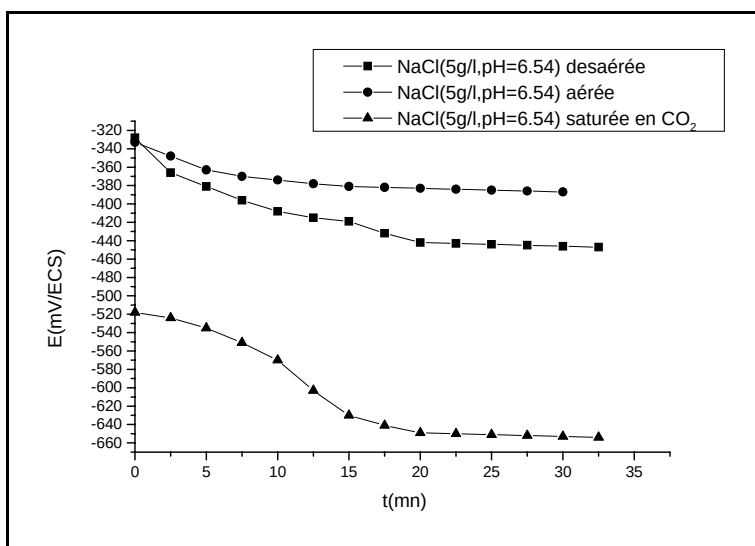


Fig. 16 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire remis dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (déaérée, aérée et saturée en CO₂) .

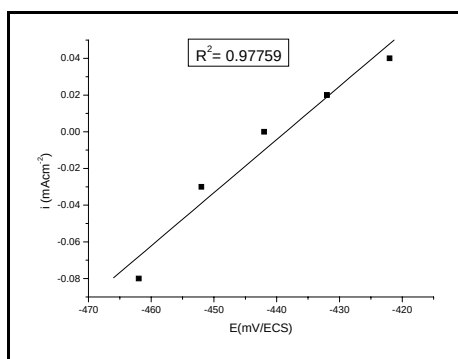


Fig. 17-a : NaCl 5g/l, pH=6.54 déaérée.

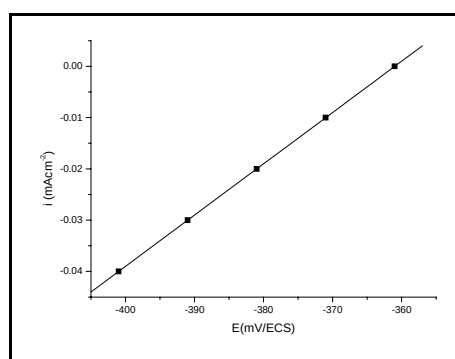
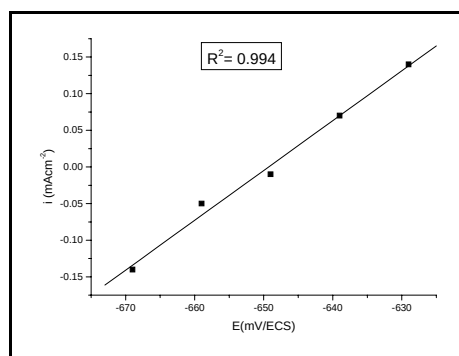


Fig.17-b : NaCl 5g/l, pH=6.54 aérée.



**Fig. 17-c : NaCl 5g/l, pH=6.54
saturée en CO₂ .**

Fig. 17 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier ordinaire remis dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

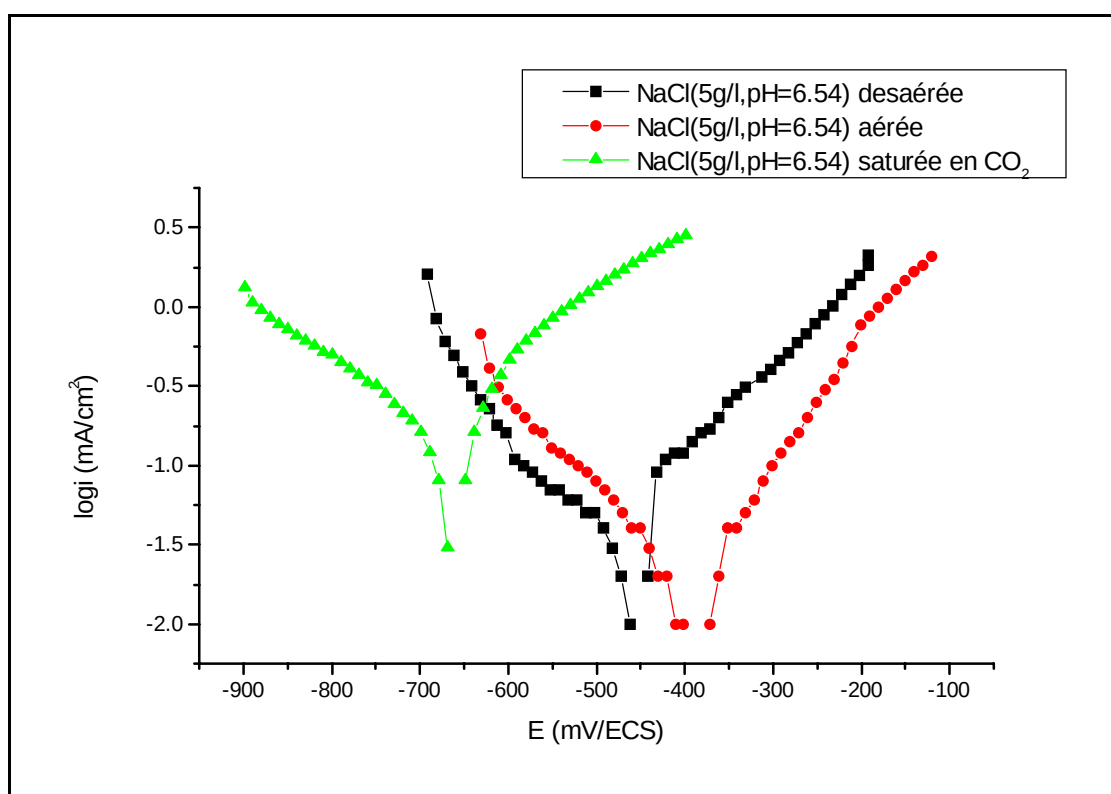


Fig. 18 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier ordinaire Remis dans NaCl 5g/l, pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Les paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 14.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
NaCl (5g/l, pH = 6.54) désaérée	-452	$3.16 \cdot 10^{-2}$	244	157	344.82
NaCl (5g/l, pH = 6.54) aérée	-381	$1.77 \cdot 10^{-2}$	200	126	10^{+3}
NaCl (5g/l, pH = 6.54) saturée en CO ₂	-659	0.146	273	120	147.05

Tableau 14 : Paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire remis dans la solution de NaCl 5g/l de pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les paramètres électrochimiques obtenus montrent que:

a-Potentiel de corrosion:

Si la valeur de E_{corr} prise dans la solution désaérée est de -452 mV/ECS, la présence de O₂ rend le potentiel de corrosion plus noble (-381 mV/ECS), tandis que le CO₂ le déplace vers une valeur plus négative (-659 mV/ECS) d'où un comportement plus anodique en présence du gaz carbonique.

b-Densité de courant de corrosion :

La valeur de i_{corr} dans la solution aérée ($1.77 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) est environ la moitié de la valeur prise dans la solution désaérée ($3.16 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) indiquant l'effet favorable de O₂ .

Dans la solution saturée en CO₂, i_{corr} est multiplié par un facteur d'environ 5 (0.146 mA.cm⁻²) d'où une agressivité supérieure.

c-Résistance de polarisation :

La valeur de R_p prise dans la solution saturée en CO₂ (147.05 Ω .cm²) est très inférieure devant celle de la solution aérée (10^{+3} Ω .cm²), ce qui confirme que la présence de CO₂ accentue la corrosivité de la solution vis à vis de l'acier et que la présence de l'O₂ dans ce cas est favorable.

4-Conclusions :

Cette étude en milieu NaCl 5g/l, de pH=6.54, nous a permis de montrer que :

-Acier ordinaire poli :

O₂ et CO₂ augmentent l'agressivité la solution vis à vis de l'acier.

La corrosion résultante est généralisée avec présence de piqûres.

-Acier ordinaire remis :

O₂ diminue la vitesse de corrosion alors que CO₂ la multiplie par un facteur d'environ 5.

-Effet de la couche passive sur l'acier:

Tableau 15 : Vitesse de corrosion obtenue pour l'acier ordinaire poli et remis dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂), et effet de la couche qui recouvre l'acier.

Milieux		i _{corr} (mA.cm ⁻²) Pour l'acier ordinaire		Effet de la couche
		poli	remis	
NaCl 5g/l pH=6.54	désaérée	2.42 10 ⁻²	3.16 10 ⁻²	-
	aérée	0.129	1.77 10 ⁻²	+
	saturée en CO ₂	0.146	0.146	0

On constate donc un effet très favorable en présence de la couche passive en milieu aéré. La vitesse de corrosion est réduite au 1/7. En milieu désaéré, il y a augmentation de la vitesse de corrosion, donc un effet négatif de la couche passive. En milieu saturé en CO₂ la couche passive n'a aucun effet.

I-4-Acier ordinaire / CH₃COOH, pH=6.54.

I-4-1-Acier ordinaire poli :

Des études réalisées dans les années cinquante [98, 99] avaient révélé la présence, dans les eaux de production, d'espèces organiques principalement acétiques. La question du rôle inhibiteur [100] ou promoteur de la corrosion de ces espèces avait alors été soulevée.

Cependant, si certaines conclusions de l'époque avaient conduit à abandonner ce facteur dans les tentatives de corrélation entre corrosion et condition de production, il apparaît que la présence d'espèces organiques ne peut plus être négligée aujourd'hui.

Cette nouvelle approche de l'étude de la corrosion dans les puits de production de gaz nous a conduit à suivre le comportement de l'acier dans un milieu acide acétique et de tirer des conclusions concernant l'effet de l'oxygène et du dioxyde de carbone sur le comportement des aciers dans ce milieu.

1-Evolution du potentiel libre :

La Fig. 19 illustre la variation du potentiel libre de l'électrode de l'acier ordinaire poli dans la solution d'acide acétique de pH = 6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Un profil décroissant est enregistré aussi bien pour le milieu aéré que désaéré et ce durant 5 mn durant 5 mn, avant la stabilisation du potentiel, indiquant une attaque continue de l'acier avant le palier.

Par contre en milieu saturé en CO₂, l'allure croissante de la courbe pendant les 5 premières minutes, indique qu'un film s'est formé sur la surface de l'acier.

Tableau 16 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier ordinaire poli (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E _{lib} (mV/ECS)	t _{stab} (mn)
CH ₃ COOH pH=6.54	désaérée	-713	5
	aérée	-652	5
	saturée en CO ₂	-681	5

Le Tableau 16 montre que :

* E_{lib} (CH₃COOH, pH=6.54 ; désaérée) < E_{lib} (CH₃COOH, pH=6.54 ; saturée en CO₂) < E_{lib} (CH₃COOH, pH=6.54 ; aérée).

* t_{stab} (CH₃COOH, pH=6.54 ; aérée) = t_{stab} (CH₃COOH, pH=6.54 ; désaérée) = t_{stab} (CH₃COOH, pH=6.54 ; saturée en CO₂).

2-Courbes intensité-potentiel.

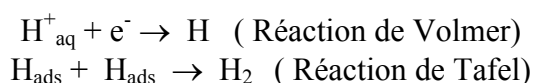
Les résultats des tests de polarisation de l'acier ordinaire poli dans la solution d'acide acétique de pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂) sont présentés dans les Fig. 20 et 21.

• Dans la solution désaérée :

la branche cathodique montre une décroissance de la densité de courant en fonction du potentiel, et l'existence d'une seule pente qui indique l'existence d'une seule réaction de réduction, attribuée à celle des protons .

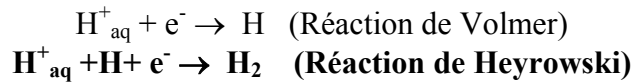
En milieu acide désaéré, les auteurs [101, 102, 103] ont proposé deux mécanismes .

Le premier mécanisme est dit de Volmer-Tafel [102] :



La réaction de Volmer est une réaction de transfert de charge, et la réaction de recombinaison est une réaction chimique pure.

Le deuxième mécanisme, est connu sous le nom de Volmer-Heyrowski [103] :



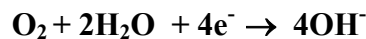
La deuxième étape représente la décharge du proton hydraté sur un site voisin d'un site déjà occupé par un atome d'hydrogène moléculaire. C'est la réaction de recombinaison électrochimique.

L'intervention de l'un ou de l'autre de ces mécanismes, dépend du métal utilisé, de la nature et de la concentration de la solution, de la présence d'intermédiaires adsorbés, en particulier des anions, de la présence d'O₂ et de la gamme de la surtension cathodique concernée [101,102,103] .

La branche anodique montre une variation continue de la densité de courant en fonction du potentiel, synonyme d'une dissolution continue du fer.

- Dans la solution aérée :

l'analyse de la branche cathodique indique l'existence d'une seule pente, donc d'une seule réaction de réduction, attribuée à O₂, selon :



Par ailleurs, la courbe indique l'existence d'une densité de courant limite de diffusion (pas très nette), estimée à 0.348 mAcm⁻² due à la diffusion de l'oxygène vers la surface de l'acier.

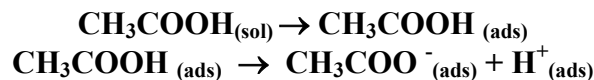
La branche anodique montre une variation continue de la densité de courant en fonction du potentiel, synonyme d'une dissolution continue du fer. La formation de l'hydroxyde ferreux Fe(OH)₂ est très probable, mais n'entraîne aucun effet protecteur.

- Dans la solution saturée en CO₂ :

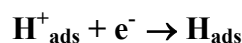
La branche anodique montre un état actif de l'électrode, significatif d'une dissolution continue du fer.

La branche cathodique montre l'existence d'une seule pente, qui peut être attribuée à la réduction des protons H⁺.

Crolet et Bonis [104] indiquent que l'acide acétique peut diffuser vers la surface de l'électrode, et proposent les séquences suivantes:



Ce mécanisme de diffusion proposé, laisse supposer que la présence des ions CH₃COO⁻ contribue à augmenter la quantité de H⁺ à diffuser selon la réaction:



On devait donc s'attendre à l'obtention d'un courant limite dû à la diffusion de ces espèces, ce qui devait entraîner une grande valeur de β_c dans ce milieu.

Or, ce n'est pas le cas (β_c est égale à 343mV/dec en valeur absolue, tableau 17). Ce ci on peut être attribué au facteur purement expérimental, c.a.d que l'effet de la chute ohmique n'a probablement pas été pris en considération.

*** pH après polarisation :**

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.31.

Milieu aéré : 4.71.

Milieu saturé en CO₂ : 5.97.

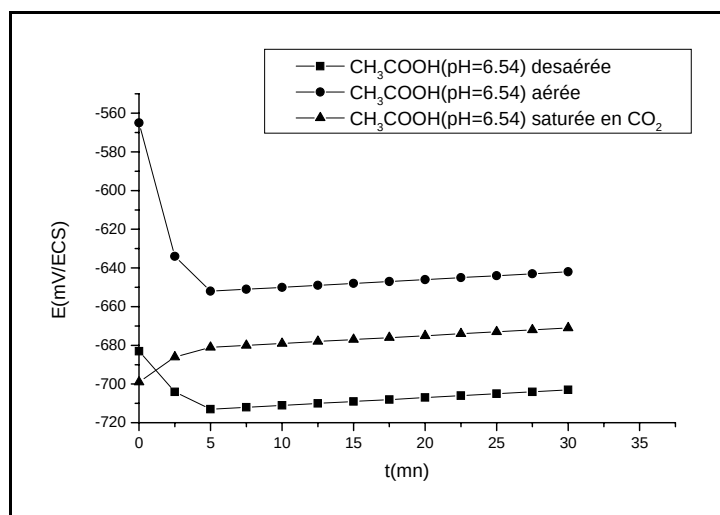


Fig. 19 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire poli dans CH_3COOH , $\text{pH}=6.54$ (désaérée, aérée et saturée en CO_2) .

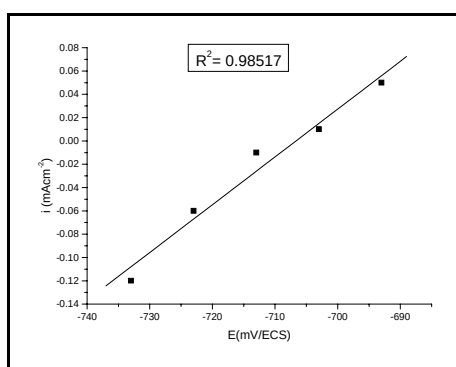


Fig. 20-a : CH_3COOH , $\text{pH}=6.54$ désaérée.

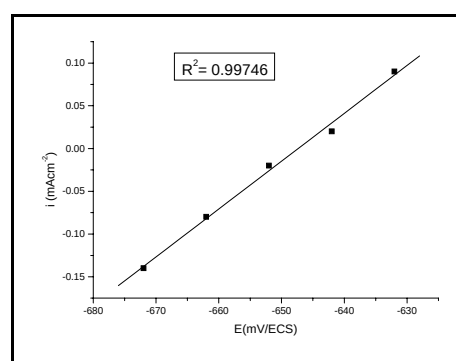


Fig. 20-b : CH_3COOH , $\text{pH}=6.54$ aérée.

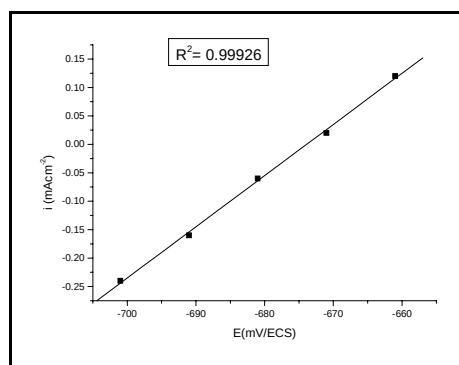


Fig. 20-c : CH₃COOH, pH=6.54
saturée en CO₂ .

Fig. 20 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier ordinaire poli dans CH₃COOH, pH=6.54 (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

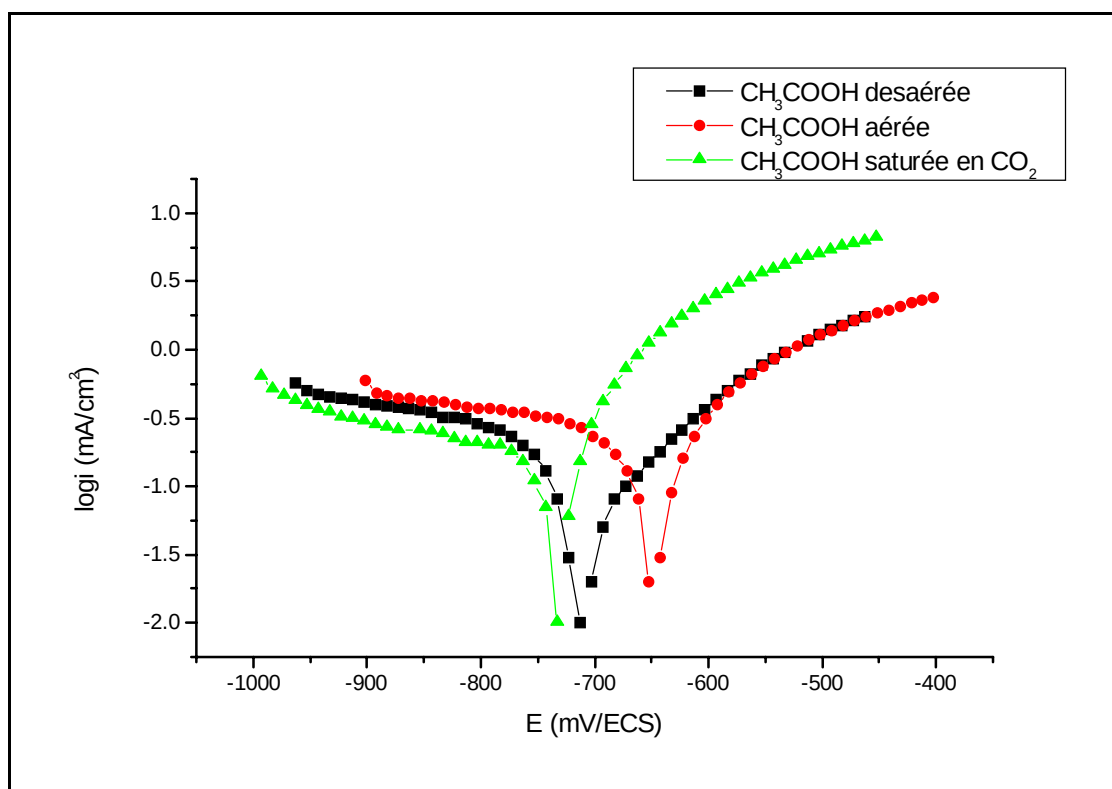


Fig. 21 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier ordinaire poli dans CH₃COOH, pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 17.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
CH ₃ COOH (pH = 6.54) desaérée	-713	0.237	600	267	243.90
CH ₃ COOH (pH = 6.54) aérée	-652	0.261	800	200	178.57
CH ₃ COOH (pH = 6.54) saturée en CO ₂	-681	0.287	343	171	111.11

Tableau 17 : Paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire poli dans la solution de CH₃COOH de pH = 6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les paramètres électrochimiques obtenus montrent que :

a-Potentiel de corrosion:

Le potentiel de corrosion en milieu désaéré est de l'ordre de (-713 mV/ECS). Cependant, en présence de O₂ et de CO₂, E_{corr} semble s'anoblir, la valeur prise en présence de O₂ (-652 mV/ECS) étant plus noble que celle prise en présence de CO₂ (-681 mV/ECS).

b-Densité de courant de corrosion:

Les valeurs de i_{corr} prises dans la solution aérée (0.261 mA.cm⁻²) et dans celle qui est saturée en CO₂ (0.287 mA.cm⁻²) sont toutes deux légèrement supérieures à la valeur de i_{corr} prise dans la solution désaérée (0.237 mA.cm⁻²), indiquant que l'introduction de ces deux éléments dans la solution a légèrement affecté son agressivité vis à vis de l'acier étudié.

On note cependant que même avec une faible influence sur la vitesse de corrosion, l'effet de CO₂ est plus prononcé.

c-Résistance de polarisation:

Les valeurs de R_p prises respectivement en milieu aérée (178.57 Ω .cm²) et saturé en CO₂ (111.11 Ω .cm²) confirment que O₂ et CO₂ ont rendu le milieu légèrement plus agressif, comparé au milieu désaérée où la R_p est de 243.9 Ω .cm².

I-4-2-Acier ordinaire remis :

1-Evolution du potentiel libre :

Les courbes de la Fig. 22 représentent la variation du potentiel libre en fonction du temps, de l'électrode de l'acier ordinaire remis dans la solution d'acide acétique de pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Dans les deux milieux, désaérée et aérée, E_{lib} est constant.

Cependant, pour la solution saturée en CO₂, la décroissance de la courbe indique une attaque continue de l'acier avant le palier.

Tableau 18 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier ordinaire remis (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
H ₂ O	désaérée	-336	5
	aérée	-326	5
	Saturée en CO ₂	-559	10

Le Tableau 18 montre que :

* $E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{saturée en CO}_2) < E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{désaérée}) < E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{aérée})$.

* $t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{aérée}) = t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{désaérée}) < t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{saturée en CO}_2)$.

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier ordinaire remis dans la solution d'acide acétique de pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂) sont présentés dans les Fig. 23 et 24.

• Dans la solution désaérée :

La branche cathodique montre un changement de pente, indiquant l'existence de deux réactions de réduction : la première attribuée à la réduction des protons, la seconde à la réduction de l'eau.

La branche anodique présente :

-Une augmentation de la densité de courant anodique jusqu'à un certain potentiel, appelé potentiel de première passivation : E_{pp} égal à -175 mV/ECS, la densité de courant de passivation i_{pass} , vaut 3.98 mAcm⁻².

-Une légère stabilisation de la densité de courant indiquant une limite de dissolution de l'acier, suivie d'une reaugmentation des densités de courant.

• Dans la solution aérée :

L'allure de la branche cathodique montre une décroissance continue de la densité de courant avec le potentiel, mettant en évidence l'existence d'une seule réaction de réduction qui est celle de O₂ dissous.

Par ailleurs, cette branche ne montre pas l'existence d'un palier de diffusion.

La branche anodique montre une variation moins rapide qu'en milieu désaéré, de la densité de courant en fonction du potentiel, à proximité du potentiel de corrosion, traduisant une grande vitesse de corrosion et un état actif indiquant une dissolution continue du fer.

• Dans la solution saturée en CO₂ :

La branche cathodique montre l'existence d'une seule pente, donc d'une seule réaction de réduction, qu'on attribue à la réduction des protons.

La branche anodique montre un état actif de l'électrode, significatif d'une dissolution continue du fer.

* pH après polarisation :

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.53.

Milieu aéré : 6.93.

Milieu saturé en CO₂ : 6.12.

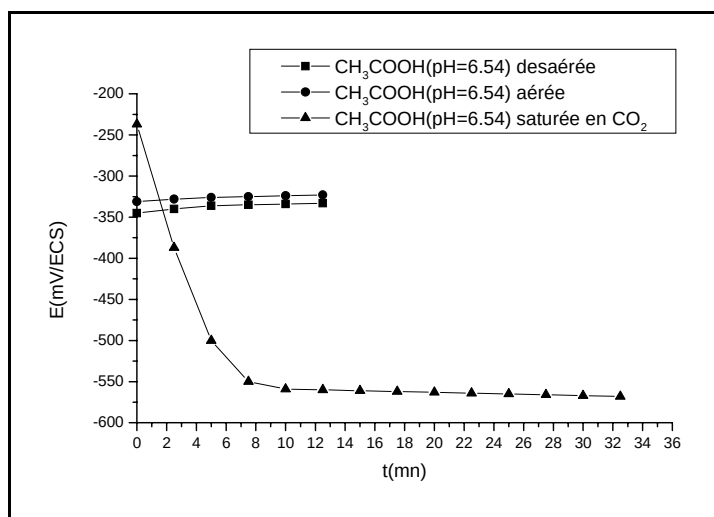


Fig. 22 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier ordinaire remis dans CH₃COOH, pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂) .

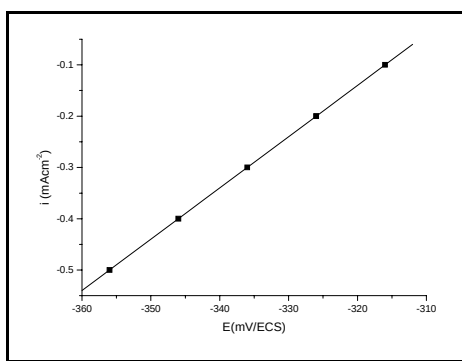


Fig. 23-a : CH₃COOH, pH=6.54 désaérée.

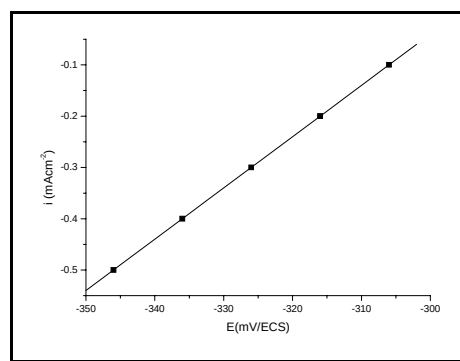


Fig. 23-b : CH₃COOH, pH=6.54 aérée.

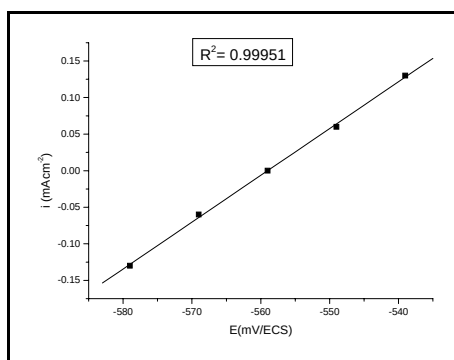


Fig. 23-c : CH_3COOH , pH=6.54
saturée en CO_2 .

Fig. 23 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier ordinaire remis dans CH_3COOH , pH=6.54 (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO_2).

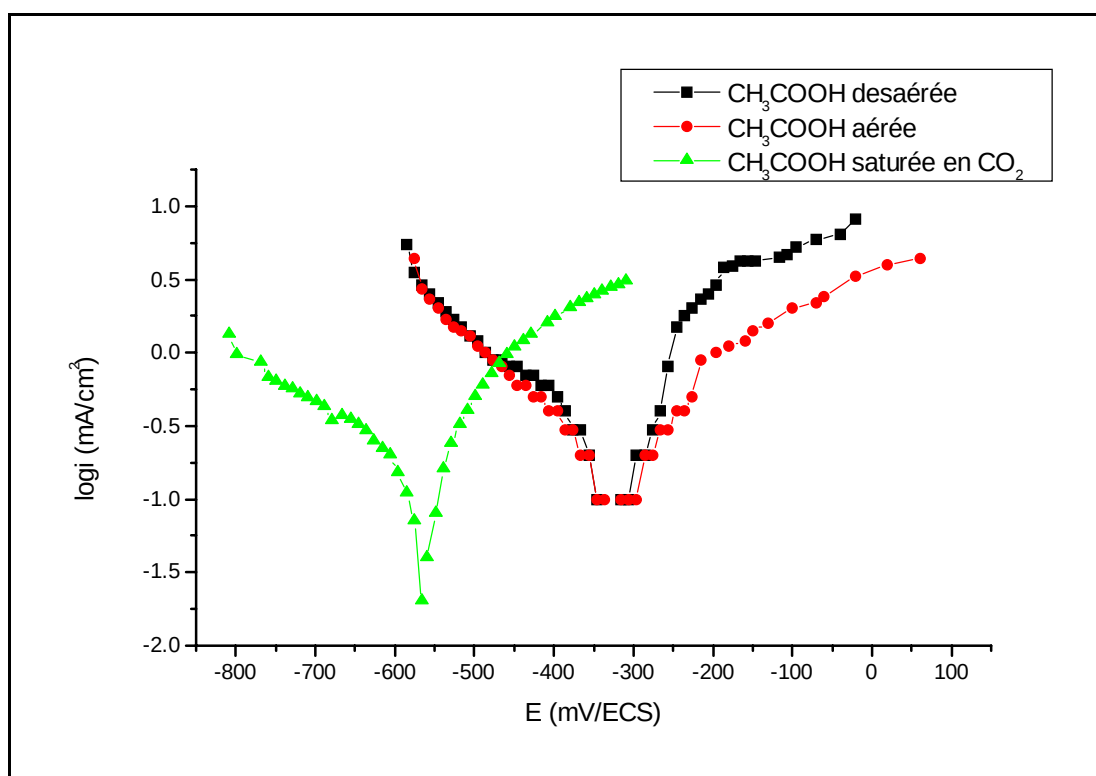


Fig. 24 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier ordinaire remis dans CH_3COOH , pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en C

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 19.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
CH ₃ COOH (pH = 6.54) desaérée	-336	0.341	333	158	100.00
CH ₃ COOH (pH = 6.54) aérée	-326	0.169	206	219	100.00
CH ₃ COOH (pH = 6.54) saturée en CO ₂	-562	0.170	325	130	156.25

Tableau 19 : Paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire remis dans la solution de CH₃COOH de pH = 6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats obtenus montrent que :

a-Potentiel de corrosion:

La valeur de E_{corr} prise dans la solution désaérée est de -336 mV/ECS. Cette valeur s'anoblit légèrement en milieu aéré (-326mV/ECS), et prend une valeur très négative en présence de CO₂ (-562mV/ECS) .

b-Densité de courant de corrosion :

Les valeurs de i_{corr} prises en milieu aéré (0.169 mA.cm⁻²) et en milieu saturé en CO₂ (0.170 mA.cm⁻²), sont très voisines et toutes les deux inférieures à la valeur de i_{corr} prise en milieu désaéré (0.341mAcm⁻²).

La présence de O₂ et de CO₂ a donc diminué l'agressivité de cette solution vis à vis de l'acier .

c-Résistance de polarisation

les valeurs des résistance de polarisation sont en contradiction avec les valeurs des vitesses de corrosion mesurées graphiquement, c'est probablement dû au facteur expérimental.

4-Conclusions :

L'étude menée en milieu acide acétique tamponné à pH=6.54, nous a permis de mettre en evidence:

-Acier ordinaire poli:

O₂ et CO₂ augmentent légèrement l'agressivité de la solution vis à vis de l'acier. Dans ce milieu acide , le type de corrosion le plus probable pour un acier ordinaire est la corrosion généralisée.

Crolet et Bonis [104] l'expliquent par le fait que la présence de CO₂ augmente la vitesse de corrosion dans ce milieu. Les anions et non pas les molécules acides, sont réassociés en acide acétique sous pression de CO₂ , augmentant nettement le pouvoir oxydant des solutions aqueuses et de ce fait accélérant les cinétiques de corrosion des aciers en présence de CO₂.

-Acier ordinaire remis:

O₂ et CO₂ ont un effet favorable, diminuant la vitesse de corrosion.

-Effet de la couche passive sur l'acier:

Tableau 20 :Vitesse de corrosion obtenue pour l'acier ordinaire poli

et remis dans CH₃COOH, pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂), et effet de la couche passive .

Milieux		i _{corr} (mA.cm ⁻²) Pour l'acier ordinaire		Effet de la couche
		poli	remis	
CH ₃ COOH pH=6.54	désaérée	0.237	0.341	-
	aérée	0.261	0.169	+
	saturée en CO ₂	0.287	0.170	+

On constate qu'il ya diminution de la vitesse de corrosion en présence de la couche passive , et ce en milieu aéré et saturé en CO₂.
En milieu désaéré, la vitesse de corrosion augmente d'où un effet négatif.

I-5-Conclusions :

L'étude du comportement de l'acier ordinaire dans quatre milieux différents, à savoir:

- 1- H₂O, pH=6.54.**
- 2- NaCl 5g/l, pH=7.98.**
- 3- NaCl 5g/l, pH=6.54.**
- 4- CH₃COOH, pH=6.54.**

a mis en évidence les résultats suivants :

La comparaison des figures E_{lib} = f(t), pour l'acier ordinaire poli et remis dans les quatre solutions nous a permis de montrer que:

-L'aération est plus favorable à la passivation de l'acier ordinaire poli vis à vis de la corrosion spontanée, et ce dans H₂O, NaCl 5g/l et NaCl 5g/l, pH=6.54.

Pour l'acier ordinaire remis, l'aération n'est favorable a la passivation qu'en solution d'acide acétique de pH=6.54.

-Sachant qu' un métal est d'autant plus anodique (a tendance a se dissoudre facilement) que son potentiel d'abandon E_{lib} est plus négatif, il semble que la présence de CO₂ confère à l'acier ordinaire, poli et remis un comportement plus anodique dans H₂O, NaCl 5g/l et NaCl 5g/l, pH=6.54.

En milieu CH₃COOH de pH=6.54, l'effet de CO₂ vis à vis de la corrosion spontanée est favorable pour l'acier ordinaire poli, alors que l'acier remis présente un comportement anodique.

Le tableau 21 montre par comparaisons le comportement de l'acier ordinaire poli et de l'acier ordinaire remis du point de vue du temps de stabilisation du palier (t_{stab}) pour les quatre milieux d'étude saturés en CO₂.

Solutions saturées en CO ₂	t _{stab} (mn)	
	Acier poli	Acier remis
H ₂ O	10	30
NaCl 5g/l	10	25
NaCl 5g/l, pH=6.54	15	20
CH ₃ COOH, pH=6.54	5	10

Tableau 21 : Valeurs comparatives des t_{stab} pour l'acier ordinaire poli et remis.

Une comparaison des t_{stab} entre l'acier poli et l'acier remis dans le même milieu, montre que les valeurs de t_{stab} pour l'acier remis sont toutes supérieures aux valeurs de t_{stab} pour l'acier poli dans la même solution saturée en CO_2 .

1-Influence de O_2 et de CO_2 sur la vitesse de corrosion :

La présence de O_2 et de CO_2 augmente la valeur de v_1 dans les quatre milieux, comme l'indique le Tableau 22 (v_1 étant la vitesse de corrosion de l'acier ordinaire poli dans la solution désaérée).

Solutions	O_2	CO_2
H_2O pH=6.54	2.v1	74.v1
NaCl 5g/l	12.v1	9.v1
NaCl 5g/l, pH=6.54	5.v1	6.v1
CH_3COOH pH=6.54	1.1 .v1	1.21 .v1

Tableau 22 : Résultats comparatifs des vitesses de corrosion dans les quatre solutions, en présence de O_2 et CO_2 .

On note que O_2 et CO_2 augmentent l'agressivité de ces solutions vis à vis de l'acier. Cependant, en milieu acide acétique de pH=6.54, O_2 et CO_2 augmentent la vitesse de corrosion, mais cette influence n'est pas très significative comparée aux autres solutions.

2-Effet de la couche passive sur l'acier:

La couche passive qui recouvre l'acier ordinaire semble avoir un effet favorable puisque la vitesse de corrosion est réduite quand l'acier n'est pas poli. Ce ci est valable dans les milieux suivants:

- H_2O , saturée en CO_2 .
- NaCl 5g/l, aérée et saturée en CO_2 .
- NaCl 5g/l, de pH=6.54, aérée.
- CH_3COOH , de pH=6.54, aérée et saturée en CO_2 .

3-Effet des ions chlorure :

a-Les ions chlorure ajoutés même à faible concentration sont agressifs, ce qui est en accord avec les travaux précédents [14, 93, 105, 106] .

En effet, la vitesse de corrosion dans l'eau déminéralisée désaérée (égale à $1.99 \cdot 10^{-3} \text{ mAcm}^{-2}$ (Tableau 2)) est inférieure à la vitesse de corrosion dans la solution de NaCl 5g/l, désaérée ($1.77 \cdot 10^{-2} \text{ mAcm}^{-2}$ (Tableau 7)), qui est elle même inférieure à la valeur de la vitesse de corrosion dans la solution de NaCl 5g/l, de pH=6.54 désaérée ($2.42 \cdot 10^{-2} \text{ mAcm}^{-2}$ (Tableau 12)).

La vitesse de corrosion en milieu NaCl 5g/l de pH=6.54 désaérée est la plus grande. Ceci peut être expliqué par le fait que cette solution est acidifiée avec HCl, il y a eu donc ajout d'ions chlorure.

La concentration totale en ions chlorure dans la solution de NaCl 5g/l, pH=6.54, peut être exprimée comme suit :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{totale}} = [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{HCl}}$$

La $[\text{Cl}^-]_{\text{HCl}}$ contribue donc à augmenter la vitesse de corrosion, même si la quantité ajoutée est faible.

4-Effet de la conductivité de la solution:

L'augmentation de la conductivité augmente l'agressivité du milieu.

A titre d'exemple, on donne le tableau suivant qui regroupe des vitesses de corrosion dans trois solutions désaérées :

Solutions	H ₂ O pH=6.54	NaCl 5g/l	NaCl 5g/l, pH=6.54
Conductivité (ms.cm ⁻¹)	0.677	8.35	33.99
i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$1.99 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$2.42 \cdot 10^{-2}$

Tableau 23 : Résultats comparatifs des vitesses de corrosion en fonction des conductivités des solutions.

La faible vitesse de corrosion dans l'eau distillée est expliquée par sa faible conductivité électrique due à la faible dissociation de l'eau [13] .

5-L'acier ordinaire remis a présenté un état de passivation en milieu acide acétique désaéré, dû à la formation d'un film de passivation d'acétate de fer .

5-caracteristiques de la polarisation:

La valeur théorique de la pente anodique β_a pour un processus d'activation pur mettant en jeu deux électrons est égale à 30 mV/dec [107] .

$\beta_a = 2.3 \text{ RT}/\alpha n_a \text{ F}$, n_a étant le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction de dissolution anodique. Dans le cas de l'acier ordinaire, $n_a = 2$ dû à la dissolution du fer en Fe^{2+} , d'où $\beta_a = 0.059/2\alpha$ soit $\beta_a = 0.03/\alpha$. La valeur théorique minimale de la pente β_a est obtenue pour un coefficient de transfert anodique maximale $\alpha = 1$, auquel correspond une valeur de β_a égale à 30 mV/dec).

Les valeurs théoriques de la pente anodique β_a différentes de 30mV/dec peuvent indiquer un processus de polarisation mixte.

D'après les résultats obtenus (tableaux 2, 4, 7, 9, 12, 14, 17 et 19), on remarque que toutes les valeurs de β_a sont supérieures à 30 mV/dec, car en réalité, la réactivité des éléments contenues dans la solution dépend d'un système très complexe faisant intervenir l'adsorption des molécules d'eau à la surface de l'échantillon, formation de couches d'oxydes/hydroxydes ...etc). Néanmoins, l'adsorption massive des ions chlorure facilite la dissolution de l'acier rendant l'électrode plus active. Les valeurs de β_a devraient donc être voisines de 30 mV/dec.

Les valeurs calculées sont différentes de cette valeur. En fait même si l'électrode est redevenue active sous l'effet des ions Cl^- , nous pensons que des phénomènes complexes influent fortement sur les différents paramètres du processus de dissolution et partant sur la valeur de la pente anodique β_a . On

doit cependant noter que bien qu'en milieu chloruré, les valeurs de β_a obtenues (tableaux 7, 9, 12, 14) sont toutes supérieures à 30 mV/dec, ces dernières restent inférieures aux valeurs de β_a calculées dans H_2O et dans CH_3COOH (tableaux 2, 4, 17, 19).

La valeur théorique de la pente cathodique β_c pour un processus d'activation pure est égale à -120 mV/dec [107].

On rappelle que :

$$\beta_c = -2.3 RT / \beta_{n_c} F = -0.059 / \beta_{n_c},$$

n_c étant le nombre d'électrons du processus cathodique qui est déterminé à partir du modèle théorique de Volmer-Tafel [107].

le Tableau 24 regroupe les valeurs des B_c pour l'acier ordinaire poli, dans les quatre solutions aérées.

Solutions aérées	β_c (mV/dec)
H_2O , pH=6.54	-480
NaCl 5g/l	-800
NaCl 5g/l, pH=6.54	-600
CH_3COOH , pH=6.54	-800

Tableau 24 : Pentes cathodiques de Tafel pour l'acier ordinaire poli, dans les quatre solutions aérées.

Le tableau montre que la valeur de B_c est élevée pour les quatre milieux (eau déminéralisée, NaCl 5g/l, NaCl 5g/l de pH=6.54 et CH_3COOH de pH=6.54) aérés.

Les valeurs obtenues sont élevées par rapport à celles qui correspondent à un régime d'activation pure pour lequel B_c est de l'ordre de -120 mV/dec.

Ces résultats sont expliqués par le fait que dans les quatre solutions aérées, les courbes cathodiques présentent des courants limites de diffusion égaux à $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mAcm}^{-2}$ (dans l'eau déminéralisée) 0.354 mAcm^{-2} (dans la solution de NaCl 5g/l) 0.244 mAcm^{-2} (dans la solution de NaCl 5g/l de pH=6.54) et 0.348 mAcm^{-2} (dans la solution de CH_3COOH de pH=6.54). Ce ci laisse supposer que les réactions cathodiques sont sous contrôle de diffusion.

Etant donné que les densités de courant de corrosion dans ces quatre solutions aérées sont respectivement égales à $3.83110^{-3} \text{ mAcm}^{-2}$ (Tableau 2), 0.223 mAcm^{-2} ,

(Tableau), 0.129 mAcm^{-2} (Tableau 12), et 0.261 mAcm^{-2} (Tableau 17), toutes inférieures aux densités de courants limites correspondant, la réaction de corrosion pour l'électrode de l'acier ordinaire est probablement sous contrôle mixte d'activation-diffusion, avec une forte contribution de la diffusion.

Dans le cas de l'acier ordinaire remis, nous remarquons la disparition du palier de diffusion.

En effet, pour les quatre solutions aérées, quand l'acier n'est pas poli, les courbes cathodiques ont montré l'absence du palier de diffusion ce qui laisse supposer que le processus de diffusion est ralenti.

Les valeurs des pentes cathodiques de Tafel représentées dans le Tableau 25 confirment ce résultat.

Solutions aérées	β_c (mV/dec)
H ₂ O, pH=6.54	-318
NaCl 5g/l	-181
NaCl 5g/l, pH=6.54	-200
CH ₃ COOH, pH=6.54	-206

Tableau 25 : Pentes cathodiques de Tafel pour l'acier ordinaire remis, dans les quatre solutions aérées.

On peut donc supposer que la couche qui recouvre l'acier ordinaire, constitue une barrière à la diffusion de l'oxygène vers la surface de l'électrode.

-La valeur de β_c prise dans l'eau déminéralisée aérée dans le cas de l'acier ordinaire poli est égale à -480 mV/dec (Tabl. 24). Cette valeur est inférieure (en valeur absolue) à toutes les autres valeurs de β_c prises dans les autres solutions aérées. Ceci est expliqué par le fait que le film de Fe(OH)_2 formé dans cette eau forme la barrière la plus efficace vis à vis de la diffusion de O_2 et donc la plus protectrice, et ralentie de ce fait la corrosion de l'acier par l'oxygène dans ce milieu. La faible valeur de la densité de courant de corrosion dans l'eau aérée, (égale à $3.831 \cdot 10^{-3} \text{ mAcm}^{-2}$, Tableau 2) confirme ce résultat.

Si on compare ce cas à celui de la solution de NaCl 5g/l aérée, la valeur de β_c dans ce cas est très élevée (en valeur absolue) et est égale à -800 mV/dec (Tableau 24). Ceci a été signalé dans la littérature [108].

-Les valeurs de β_c prises dans les quatre solutions désaérées, semblent être aussi supérieures (en valeur absolue) à -120 mV/dec , correspondant à un régime pur. Un régime mixte d'activation diffusion est donc probable.

Le phénomène de diffusion en l'absence d' O_2 peut être attribué soit :

- à l'existence de trace d' O_2 résultant d'un mauvais dégazage de la solution par l'azote,
- à la diffusion des ions H^+ à la surface de l'électrode.

Chapitre II

Acier inoxydable en milieu neutre et acide.

Un acier inoxydable à 13 % en Cr, a été étudié dans les mêmes conditions que l'acier ordinaire pour comparaison.

II-1-Acier 13%Cr /H₂O.

II-1-1-Acier inoxydable poli dans l'eau déminéralisée (pH=6.54):

1-Evolution du potentiel libre:

Les courbes de la Fig. 1 représentent l'évolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable poli, immergé dans l'eau distillée désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Pour l'eau désaérée et celle saturée en CO₂, le potentiel devient de plus en plus négatif traduisant une attaque continue de l'acier.

Dans l'eau aérée, une augmentation du potentiel en fonction du temps est observée, indiquant la formation d'une couche passive. Dans ce cas le potentiel se stabilise au bout de 10 mn.

Tableau 1 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier inoxydable poli (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E _{lib} (mV/ECS)	t _{stab} (mn)
H ₂ O	désaérée	-447	15
	aérée	-288	10
	saturée en CO ₂	-705	5

Le Tableau. 1 montre que :

* E_{lib} (H₂O saturée en CO₂) < E_{lib} (H₂O désaérée) < E_{lib} (H₂O aérée).

* t_{stab} (H₂O saturée en CO₂) < t_{stab} (H₂O aérée) < t_{stab} (H₂O désaérée).

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier à 13%Cr poli dans l'eau déminéralisée de pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂) sont présentés dans les Fig. 2 et 3.

• Courbes de polarisation anodique:

Les courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques de la Fig. 3, présentent un même profil d'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel.

En effet dans l'eau déminéralisée et dans les trois milieux, les courbes anodiques présentent un accroissement continu de la densité de courant en fonction du potentiel, sans aucun état passif, indiquant une attaque continue de l'acier.

On note cependant, que les densités de courant anodiques dans le cas de l'eau déminéralisée saturée en CO₂ sont plus grandes, indiquant une plus grande vitesse de corrosion par rapport aux deux autres milieux (aéré et désaéré).

*** pH après polarisation :**

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 5.92.

Milieu aéré : 6.29.

Milieu saturé en CO_2 : 4.30

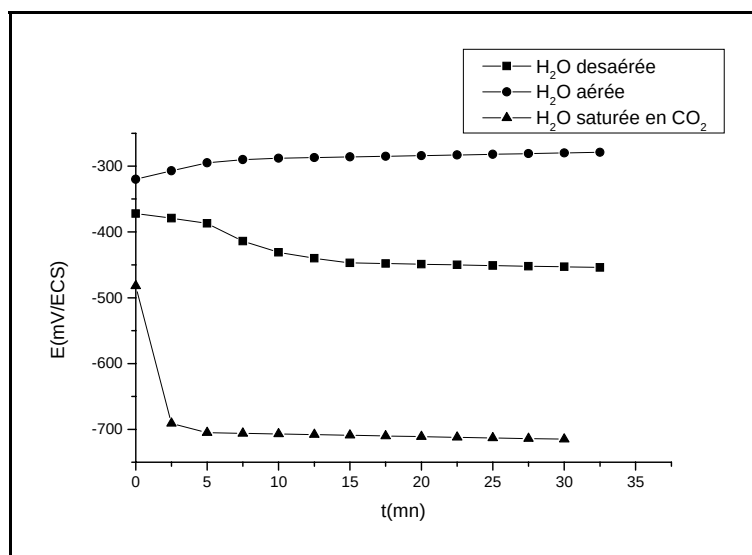


Fig. 1 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier 13%Cr poli dans H₂O (désaérée, aérée et saturée en CO₂) .

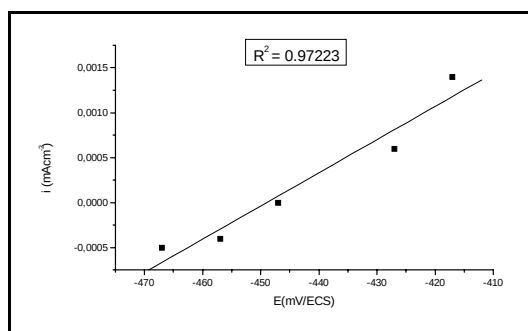


Fig. 2-a : H₂O désaérée .

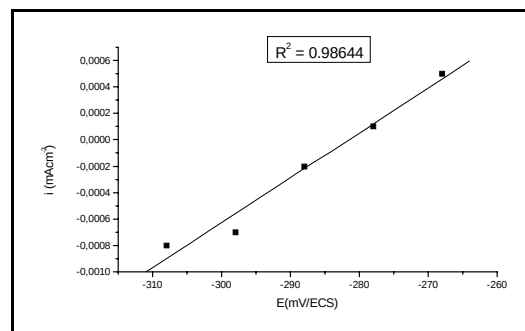


Fig. 2-b : H₂O aérée.

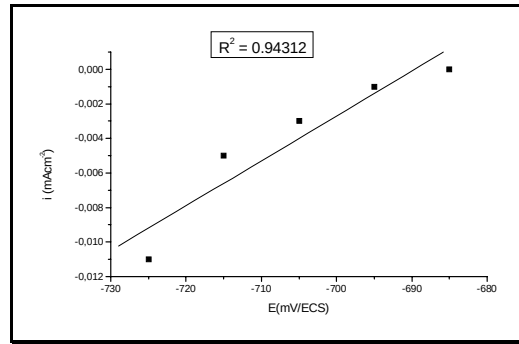


Fig. 2-c : H₂O saturée en CO₂ .

Fig. 2 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier 13%Cr poli dans H₂O (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

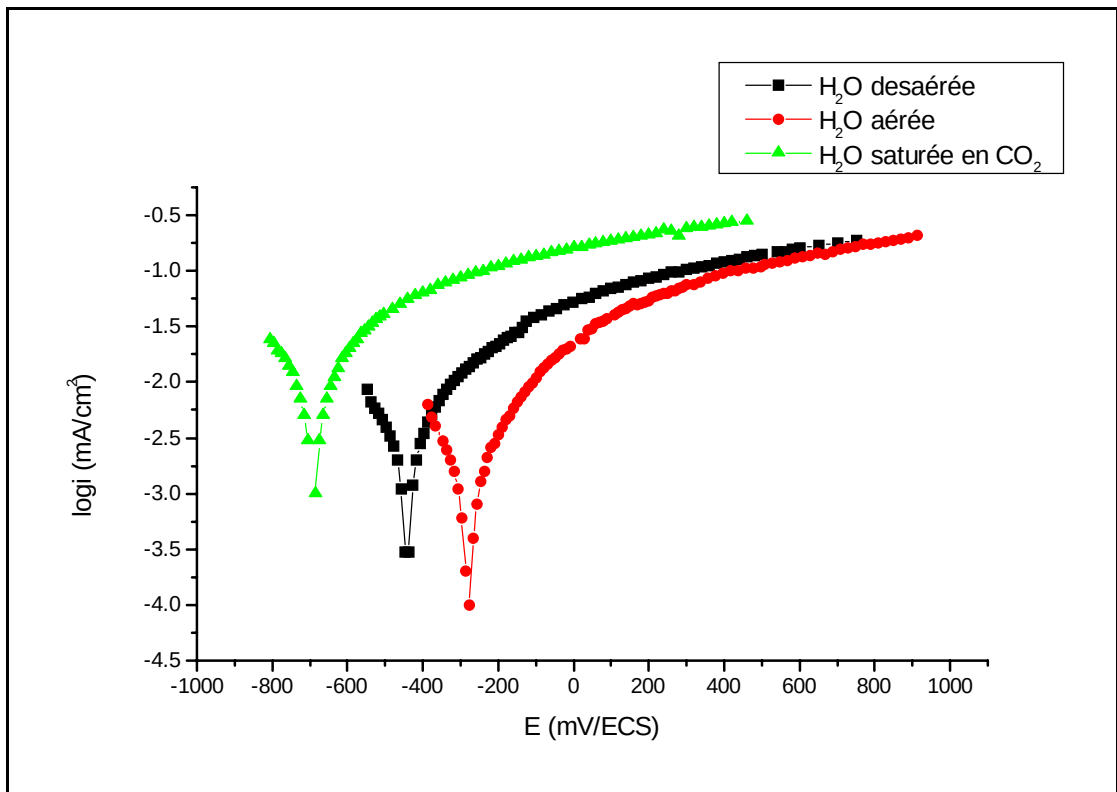


Fig. 3 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier 13%Cr poli dans l'eau distillée, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 2.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
H ₂ O désaérée	-442	$1.23 \cdot 10^{-3}$	157	129	$2.7 \cdot 10^{+4}$
H ₂ O aérée	-280	$8.79 \cdot 10^{-4}$	180	180	$2.94 \cdot 10^{+4}$
H ₂ O saturée en CO ₂	-691	$6.18 \cdot 10^{-3}$	240	266	$3.84 \cdot 10^{+3}$

Tableau 2 : Paramètres électrochimiques de l'acier 13%Cr poli dans l'eau déminéralisée, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

L'examen du tableau nous permet de faire les comparaisons suivantes :

a-Potentiel de corrosion:

Le potentiel de corrosion dans l'eau désaérée est de -442 mV/ECS. La présence de O₂ fait anoblir E_{corr} , et la valeur est de -280 mV/ECS, alors que le potentiel de l'eau saturée par CO₂ est plus négative et est égale à -691 mV/ECS.

b-Densité de courant de corrosion:

La valeur de i_{corr} prise dans l'eau aérée ($8.79 \cdot 10^{-4}$ mA.cm⁻²) est inférieure à celle prise dans l'eau désaérée ($1.23 \cdot 10^{-3}$ mA.cm⁻²). O₂ a donc fait diminuer l'agressivité de l'eau vis à vis de l'acier, contrairement au CO₂ qui semble multiplier la valeur de i_{corr} par un facteur de 5 ($6.18 \cdot 10^{-3}$ mA.cm⁻²), et donc augmenter l'agressivité de l'eau déminéralisée vis à vis de l'acier.

c-Résistance de polarisation:

Les valeurs de R_p confirment que l'eau saturée en CO₂ est la plus corrosive. En effet, par rapport à la valeur de la R_p prise dans l'eau désaérée ($2.7 \cdot 10^{+4}$ Ω .cm²), la R_p diminue fortement en présence de CO₂ ($3.84 \cdot 10^{+3}$ Ω .cm²) mais augmente légèrement en présence de O₂ ($2.94 \cdot 10^{+4}$ Ω .cm²).

II-1-2-Acier 13%Cr remis dans l'eau déminéralisée (pH=6.54).

1-Evolution du potentiel libre:

Les courbes de la Fig. 4 représentent l'évolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable remis, immergé dans l'eau distillée (désaérée, aérée et saturée en CO₂). En milieu aéré, le potentiel accuse une très légère baisse, puis augmente de nouveau et se stabilise au bout de 5 mn, indiquant une attaque de l'acier suivie d'une passivation. Par contre, en milieu désaéré et saturé en CO₂, une décroissance rapide du potentiel en fonction du temps est notée. Ceci traduit une attaque de l'acier avant le palier qui se stabilise en un temps plus lent qu'en milieu aéré.

Tableau 3 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier inoxydable remis (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
H ₂ O	désaérée	-521	15
	aérée	-450	5
	saturée en CO ₂	-446	30

Le Tableau 3 montre que :

* $E_{lib} (H_2O \text{ désaérée}) < E_{lib} (H_2O \text{ aérée}) < E_{lib} (H_2O \text{ saturée en } CO_2)$.

* $t_{stab} (H_2O \text{ aérée}) < t_{stab} (H_2O \text{ désaérée}) < t_{stab} (H_2O \text{ saturée en } CO_2)$.

2-Courbes intensité-potentiel

Les résultats des tests de polarisation de l'acier inoxydable remis dans l'eau déminéralisée de pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂) sont présentés dans les Fig. 5 et 6.

- Courbes de polarisation anodique:

La Fig. 6 représente les courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques. On constate que les branches anodiques ne présentent aucun état passif, mais uniquement un état actif de l'électrode traduisant une attaque continue de l'acier dans les trois milieux.

* pH après polarisation :

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.36.

Milieu aéré : 6.52.

Milieu saturé en CO₂ : 6.91.

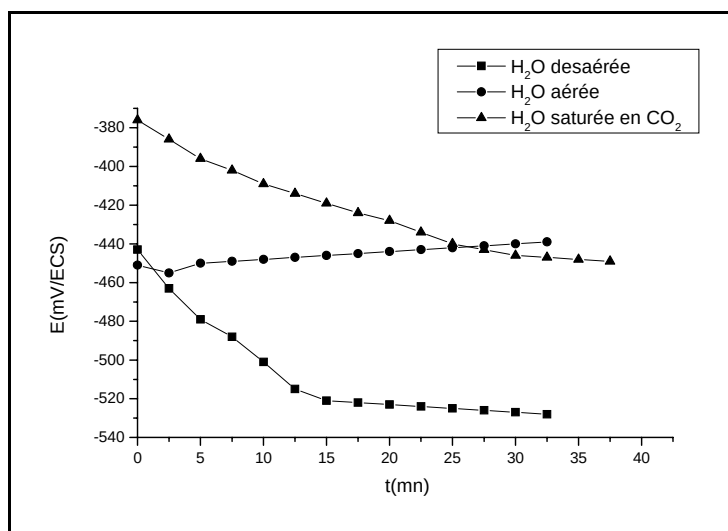


Fig. 4 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable remis dans H_2O (désaérée, aérée et saturée en CO_2) .

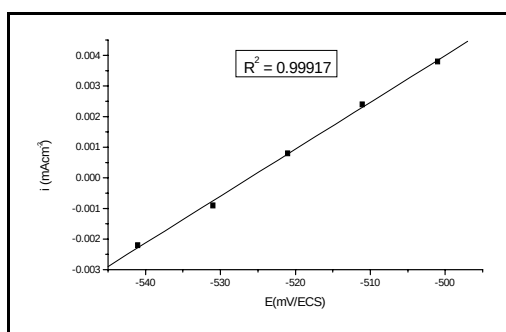


Fig. 5-a : H_2O désaérée .

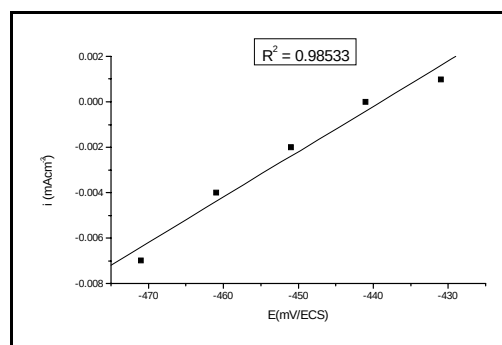


Fig. 5-b : H_2O aérée .

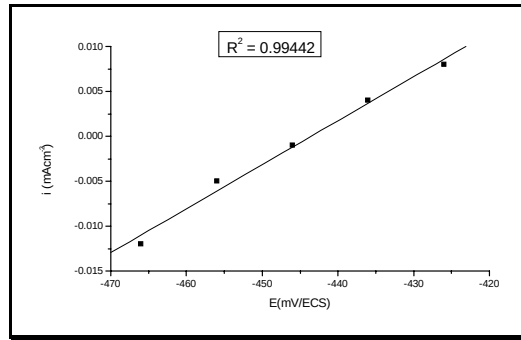


Fig. 5-c : H₂O saturée en CO₂.

Fig. 5 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier inoxydable remis dans H₂O (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

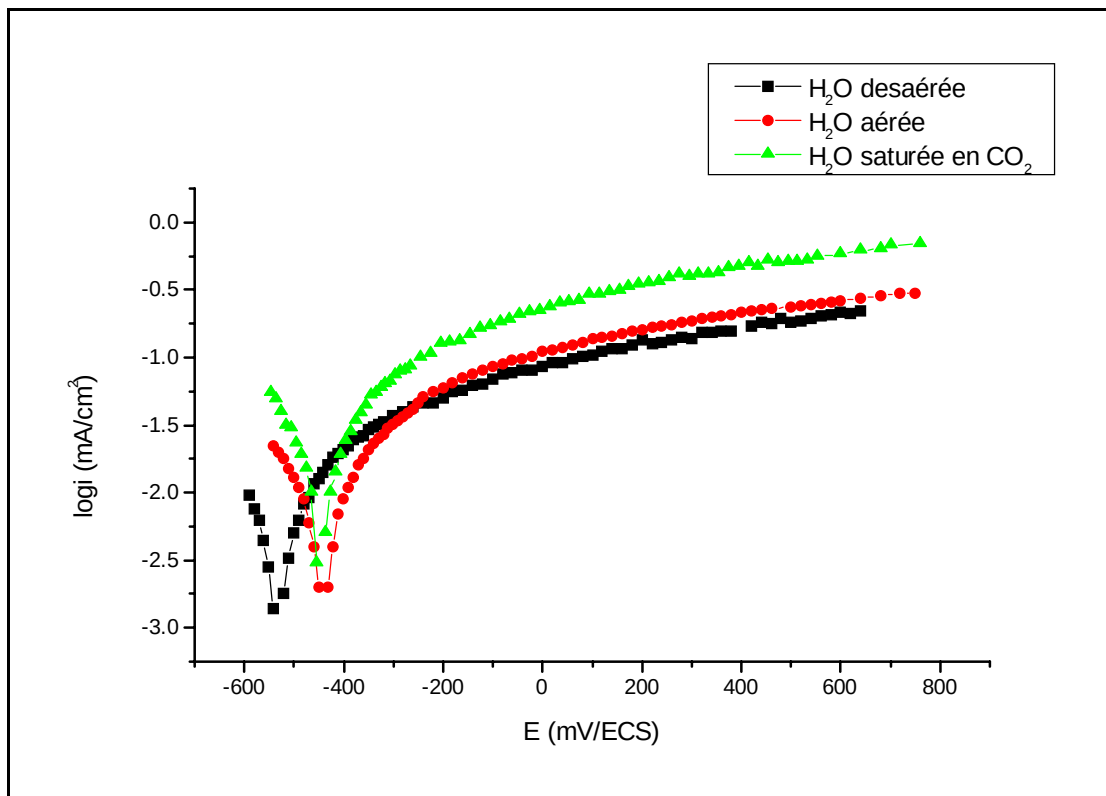


Fig. 6 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier inoxydable remis dans l'eau distillée, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 4.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
H ₂ O déaérée	-531	$3.51 \cdot 10^{-3}$	137	129	$6.53 \cdot 10^{+3}$
H ₂ O aérée	-444	$1.17 \cdot 10^{-2}$	350	311	$5 \cdot 10^{+3}$
H ₂ O saturée en CO ₂	-446	$1.3 \cdot 10^{-2}$	185	162	$2.04 \cdot 10^{+3}$

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable remis dans l'eau déminéralisée, déaérée, aérée et saturée en CO₂.

L'examen du tableau nous permet de faire les comparaisons suivantes :

a-Potentiel de corrosion:

Par rapport à la valeur de E_{corr} prise dans l'eau déaérée (-531 mV/ECS), O₂ et CO₂ anoblissent le potentiel de corrosion. Les valeurs prises sont respectivement ;
- 444 mV/ECS dans l'eau aérée et - 446 mV/ECS dans l'eau saturée par CO₂.

b-Densité de courant de corrosion:

La densité de courant de corrosion de l'acier immergé dans les milieux aéré et saturé en CO₂ vaut respectivement $1.17 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻² et $1.3 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻², alors que la valeur prise dans l'eau déaérée est inférieure ($3.51 \cdot 10^{-3}$ mA.cm⁻²).

L'eau déaérée représente donc un milieu de faible agressivité par rapport aux deux autres milieux.

c-Résistance de polarisation:

Les valeurs des R_p prises dans l'eau aérée et dans celle saturée en CO₂, (respectivement $5 \cdot 10^{+3}$ Ω .cm² et $2.04 \cdot 10^{+3}$ Ω .cm²) inférieures à celle prise dans l'eau déaérée ($6.53 \cdot 10^{+3}$ Ω .cm²) confirment que O₂ et CO₂ rendent l'eau plus corrosive et que l'acier est plus attaqué en présence de CO₂.

II-2-Acier inoxydable / NaCl (pH = 7.12) .

II-2-1-Acier inoxydable poli :

1-Evolution du potentiel libre:

Les courbes de la variation du potentiel libre en fonction du temps pour l'électrode de l'acier inoxydable poli au contact d'une solution de NaCl 5g/l , désaérée, aérée et saturée en CO₂, sont représentées à la Fig. 7.

Les courbes montrent une décroissance continue du potentiel avant le palier, et ce dans les trois milieux . On note cependant, qu'en milieu saturé en CO₂, la décroissance du potentiel est plus rapide .

Il s'agit d'une attaque de l'acier par la solution agressive, avant le palier, qui est atteint au bout de 10 mn pour les trois milieux.

Tableau 5 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier inoxydable poli (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
NaCl 5g/l	désaérée	-518	10
	aérée	-481	10
	Saturée en CO ₂	-727	10

Le Tableau 5 montre que :

* $E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l saturée en CO}_2\text{)} < E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l désaérée)} < E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l aérée)}$.

* $t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l désaérée)} = t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l aérée)} = t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l saturée en CO}_2\text{)}$.

2-Courbes intensité-potentiel

Les résultats des tests de polarisation de l'acier inoxydable poli dans la solution de NaCl (désaérée, aérée et saturée en CO₂) sont présentés dans les Fig. 8 et 9.

• Courbes de polarisation anodique:

La Fig. 9 montre que les trois branches anodiques présentent un accroissement continu de la densité de courant en fonction du potentiel, et ce dans les trois milieux , indiquant une attaque continue de l'acier sans apparition d'aucun état passif.

- Pour des potentiels < -100 mV/ECS, la présence de CO₂ dans la solution déplace la courbe de polarisation anodique vers des densités de courant plus grandes comparé aux deux autres milieux indiquant une plus grande vitesse de corrosion.

- Pour des potentiels ≥ -100 mV/ECS , les trois courbes anodiques suivent qualitativement la même évolution de la densité de courant en fonction du potentiel.

Pour les trois milieux, des piqûrations macroscopiques sont visibles .

* en milieu **NaCl 5g/l, désaéré**, le phénomène de piqûration est interprété par le fait que les ions Cl⁻ incorporés font accroître la diffusion des ions métalliques à la surface, et génèrent des positions métalliques vacantes à l'interface métal/film d'oxydes [109] .

* en milieu **NaCl 5g/l, aéré** les piqûrations sont dues à l'échange entre les ions Cl⁻ et les positions non occupées par O²⁻ [109]. Cet échange qui entraîne des défauts en oxygène (semi conducteur type n) donne des films sensibles aux piqûres [110, 111].

* La grande vitesse de corrosion en milieu **NaCl 5g/l, saturé en CO₂** est expliquée par le fait que la réaction anodique est accélérée par l'instabilité du film de passivation d'oxyde-hydroxyde de chrome, Cr-Fe-O-H , car l'augmentation de la P_{CO₂} diminue la valeur du pH de la solution [21] .

*** pH après polarisation :**

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.03.

Milieu aéré : 6.16.

Milieu saturé en CO₂ : 5.50.

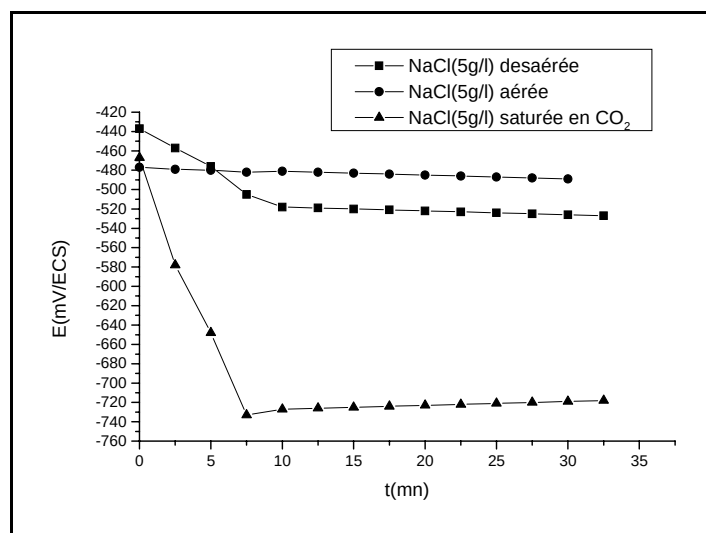


Fig. 7 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable poli dans NaCl 5g/l (désaérée, aérée et saturée en CO₂) .

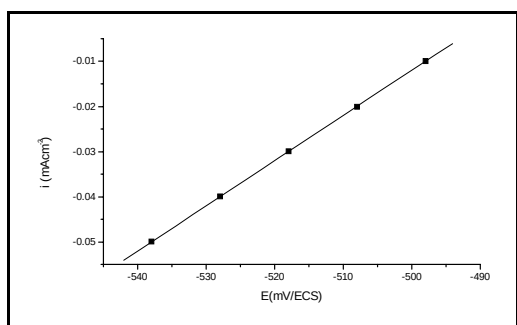


Fig. 8-a : NaCl 5g/l désaérée .

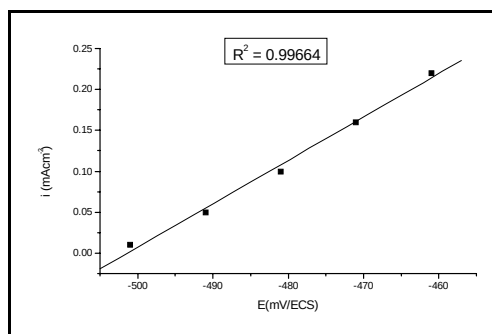


Fig. 8-b : NaCl 5g/l aérée .

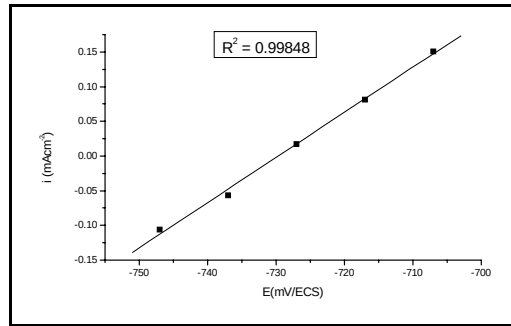


Fig. 8-c : NaCl 5g/l saturée en CO₂ .

Fig. 8 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier inoxydable poli dans NaCl 5g/l (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

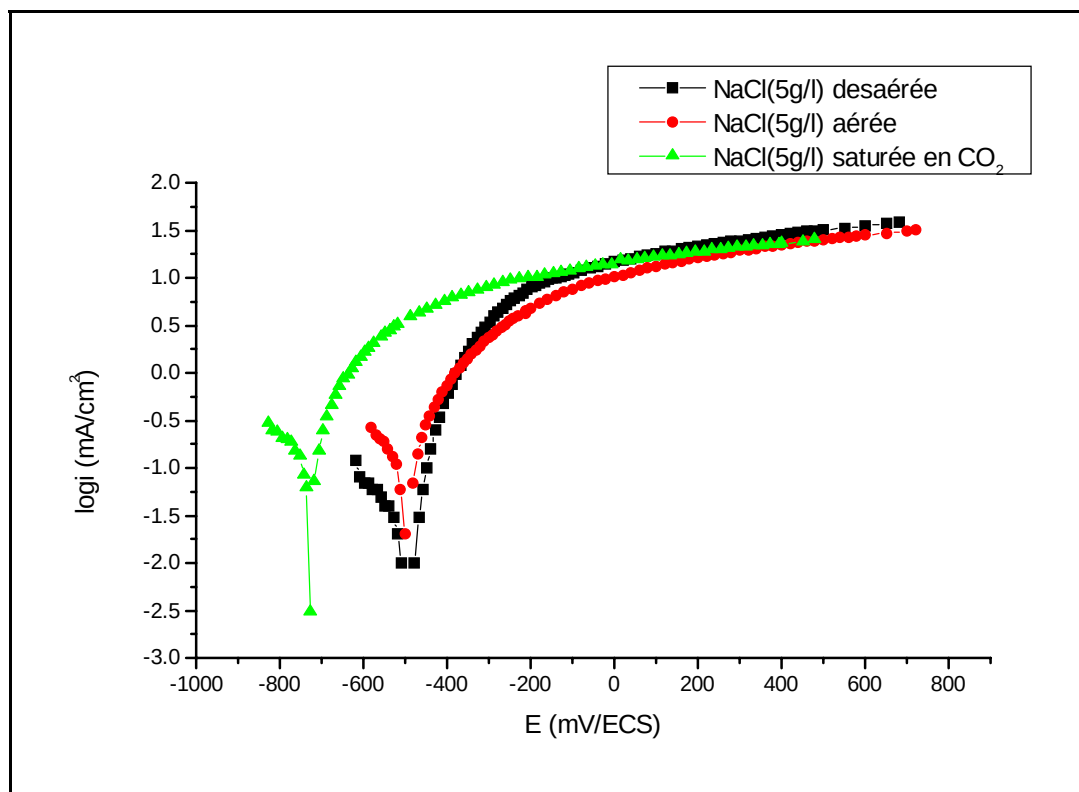


Fig. 9 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier inoxydable poli dans NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau. 6.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
NaCl(5g/l) desaérée	-494	$2.15 \cdot 10^{-2}$	228	84	1000
NaCl(5g/l) aérée	-491	$7.74 \cdot 10^{-2}$	180	112	188.67
NaCl(5g/l) saturée en CO ₂	-726	0.135	300	115	153.60

Tableau 6 : Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable poli dans la solution de NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats obtenus nous permettent de faire les constatations suivantes:

a-Potentiel de corrosion:

Par rapport à E_{corr} pris dans la solution désaérée (-494 mV/ECS), la valeur semble s'anoblir très légèrement en présence de O₂ (-491 mV/ECS).

Par contre dans la solution saturée en CO₂, E_{corr} est nettement plus négatif (-726 mV/ECS).

b-Densité de courant de corrosion :

Si la présence de O₂ ($i_{\text{corr}} = 7.74 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) multiplie la vitesse de corrosion prise dans la solution désaérée ($i_{\text{corr}} = 2.15 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) par un facteur d'environ 4, la présence de CO₂ le multiplie par un facteur de 6 ($i_{\text{corr}} = 0.135$ mA.cm⁻²).

L'agressivité de la solution est donc plus accentuée par la présence de CO₂ que par la présence de O₂.

c-Résistance de polarisation:

Les valeurs des R_p viennent confirmer que la solution aérée et celle saturée en CO₂ sont devenues plus agressives par la présence de ces deux gaz par rapport à la solution désaérée où la R_p est de $10^{+3} \Omega$.cm² .

La R_p de la solution saturée en CO₂ (153.6Ω .cm²) étant inférieure à celle en présence de O₂, (188.67Ω .cm²) confirme que la solution est plus agressive en présence de CO₂ qu'en présence d'O₂.

II-2-2-Acier inoxydable remis :

1-Evolution du potentiel libre:

La Fig. 10 regroupe les courbes $E_{\text{lib}} = f(t)$ de l'électrode de l'acier inoxydable remis dans la solution de NaCl 5g/l , désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Tous les profils montrent une attaque continue de l'acier dans les trois milieux puisque le potentiel libre évolue vers des valeurs de plus en plus négatives, avant de se stabiliser.

Tableau 7 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier

**inoxydable remis (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que
le temps de stabilisation (t_{stab}).**

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
NaCl 5g/l	désaérée	-491	20
	aérée	-441	20
	Saturée en CO_2	-489	40

Le Tableau 7 montre que :

* $E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l désaérée)} < E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l saturée en } CO_2 \text{)} < E_{lib} \text{ (NaCl 5g/l aérée)}$.

* $t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l désaérée)} = t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l aérée)} < t_{stab} \text{ (NaCl 5g/l saturée en } CO_2 \text{)}$.

2-Courbes intensité-potentiel

Les résultats des tests de polarisation de l'acier inoxydable remis dans la solution de NaCl (désaérée, aérée et saturée en CO_2) sont présentés dans les Fig. 11 et 12.

• Courbes de polarisation anodique:

On constate que les trois branches anodiques présentent un accroissement continue des densités de courant en fonction du potentiel. L'acier est donc attaqué par la solution dans les trois milieux, et ne subit aucune passivation .

* pH après polarisation :

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.26.

Milieu aéré : 6.14.

Milieu saturé en CO_2 : 4.19

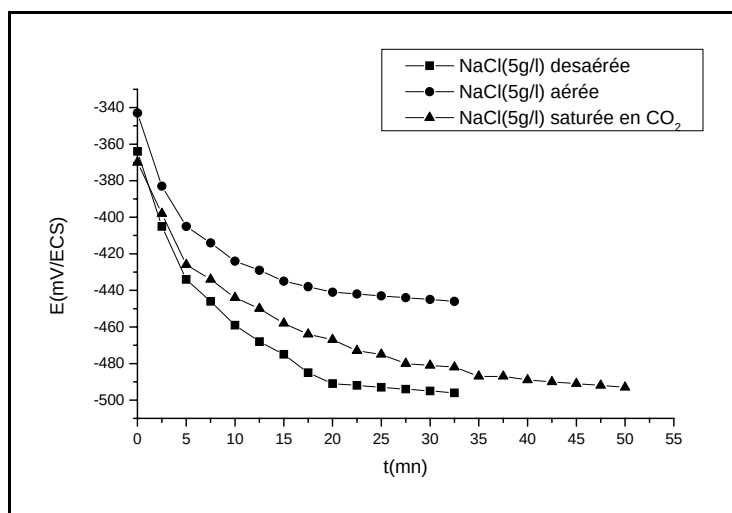


Fig. 10 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable remis dans NaCl 5g/l (désaérée, aérée et saturée en CO_2).

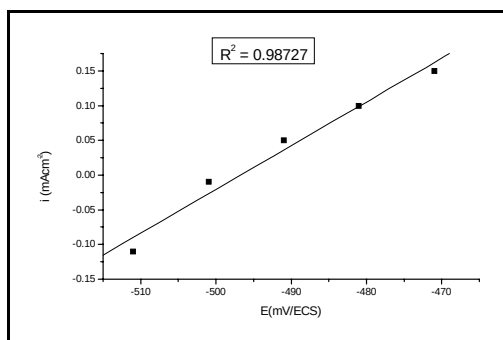


Fig. 11-a : NaCl 5g/l désaérée .

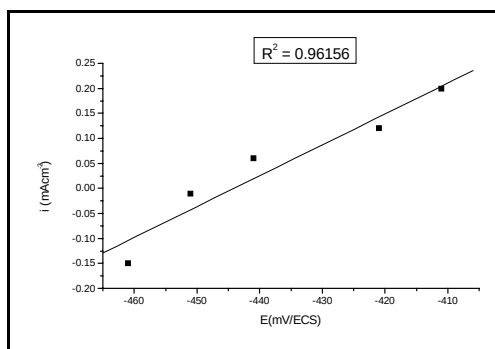


Fig. 11-b : NaCl 5g/l aérée .

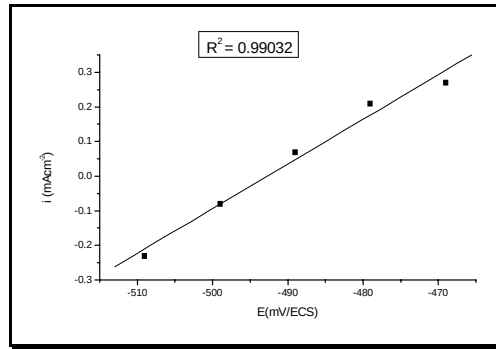


Fig. 11-c : NaCl 5g/l saturée en CO₂ .

Fig. 11 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier inoxydable remis dans NaCl 5g/l (a- désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

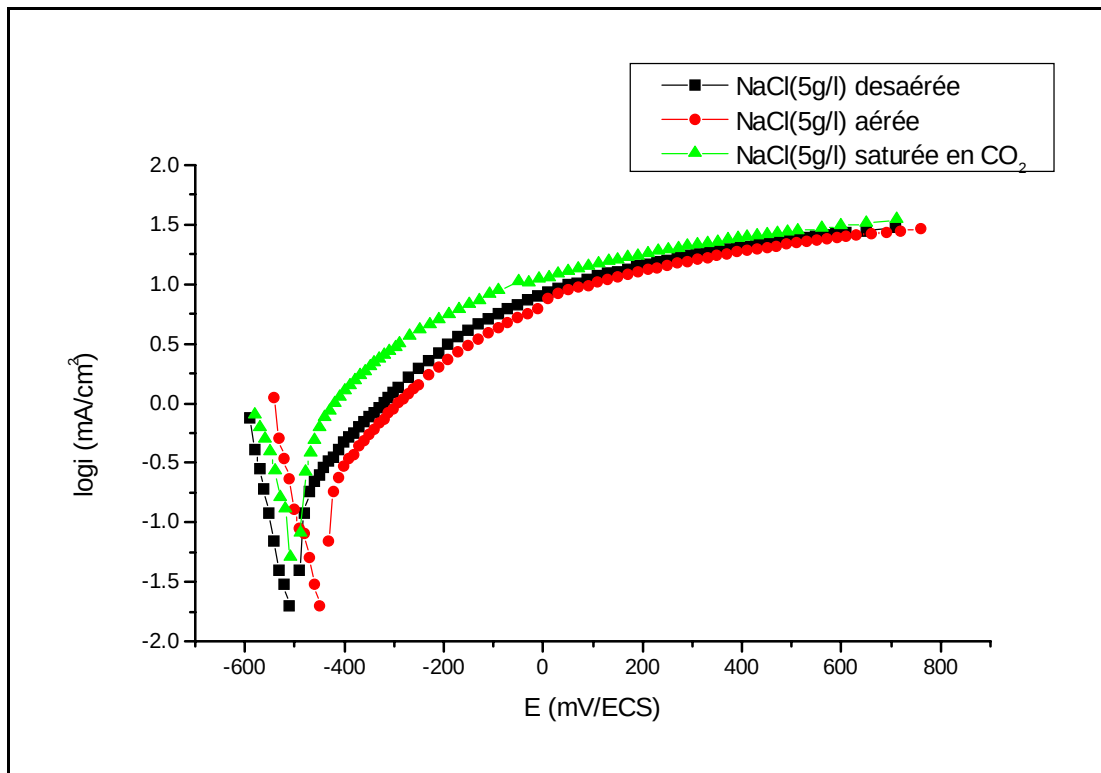


Fig. 12 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier inoxydable remis dans NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 8.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
NaCl(5g/l) desaérée	-501	$2.51 \cdot 10^{-2}$	64	48	158.73
NaCl(5g/l) aérée	-441	$1.77 \cdot 10^{-2}$	57	32	162.07
NaCl(5g/l) aturée en CO ₂	-499	0.158	125	111	77.51

Tableau 8 : Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable remis dans la solution de NaCl 5g/l, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats obtenus montrent que :

a-Potentiel de corrosion:

Par rapport à la valeur de E_{corr} prise dans la solution désaérée (-501 mV/ECS), E_{corr} s'anoblit en présence de O₂ (-441 mV/ECS) et de CO₂ (-499 mV/ECS).

La valeur de E_{corr} prise dans la solution saturée en CO₂ est très voisine de celle prise dans la solution désaérée.

b-Densité de courant de corrosion:

La valeur de i_{corr} prise dans la solution saturée en CO₂ (0.158 mA.cm⁻²), très grande devant celle prise dans la solution désaérée ($2.51 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²), montre clairement que CO₂ augmente l'agressivité de la solution vis à vis de l'acier.

O₂ semble avoir un effet favorable, son introduction ayant fait diminuer la vitesse de corrosion ($1.77 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²).

c-Résistance de polarisation:

La faible valeur de la R_p prise dans la solution saturée en CO₂ (77.51 Ω .cm²) confirme que ce milieu est plus agressif comparé à la solution désaérée (158.73 Ω .cm²).

La plus grande valeur de la R_p prise en présence de O₂ (162.07 Ω .cm²) vient confirmer que ce milieu est le moins agressif.

II-3-Acier inoxydable / NaCl, pH=6.54.

II-3-1-Acier inoxydable poli :

1-Evolution du potentiel libre:

La Fig. 13 représente l'évolution du potentiel libre de l'électrode de l'acier inoxydable poli immergée dans la solution de NaCl 5g/l, de pH = 6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂), en fonction du temps.

La courbe représentative de la solution aérée, indique une évolution du potentiel vers des valeurs de plus en plus positives indiquant la formation d'une couche passive.

La décroissance observée dans le cas de la solution saturée en CO₂, indique une attaque continue de l'acier avant le palier.

En milieu désaéré, l'allure de la courbe diffère. Une augmentation du potentiel en fonction du temps est observée, suivie d'une diminution du potentiel, puis d'une stabilisation au bout de 30 mn. Une couche passive se développe avant de céder à l'attaque.

Tableau 9 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier inoxydable poli (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
NaCl 5g/l pH=6.54	désaérée	-666	30
	aérée	-493	5
	Saturée en CO ₂	-719	10

Le Tableau 9 montre que :

* E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; saturée en CO₂) < E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; désaérée) < E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; aérée).

* t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; aérée) < t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; saturée en CO₂) < t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; désaérée).

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier inoxydable poli dans la solution de NaCl 5g/l, de pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂) sont présentés dans les Fig. 14 et 15.

• Courbes de polarisation anodique:

L'accroissement continu des densités de courant en fonction du potentiel (Fig. 15), pour les trois branches anodiques indique d'une attaque continue de l'acier par la solution et ce, dans les trois milieux, sans aucun état passif.

On note cependant que pour des potentiels < 0 mV/ECS, la courbe anodique dans le cas de la solution saturée en CO₂ est déplacée vers de grandes densité de courant indiquant une plus grande vitesse de corrosion.

Pour des potentiels ≥ 0 mV/ECS, les trois courbes anodiques suivent qualitativement la même évolution .

* pH après polarisation :

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 5.52.

Milieu aéré : 6.13.

Milieu saturé en CO₂ : 6.14.

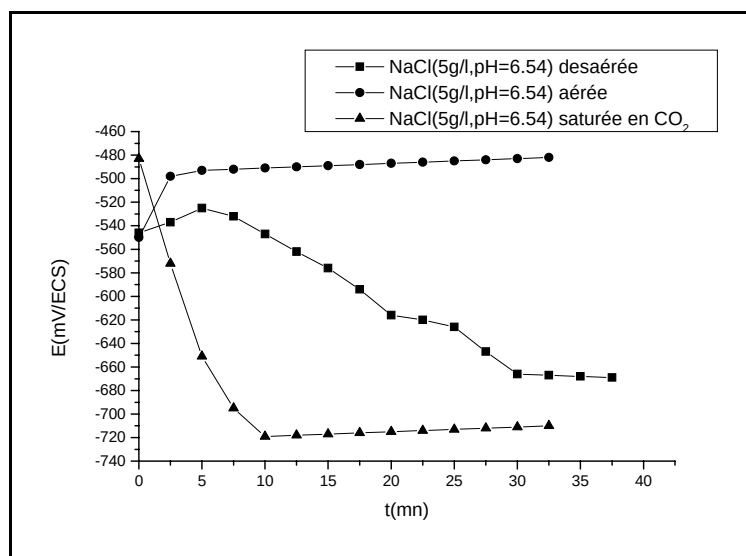


Fig. 13 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable poli dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂) .

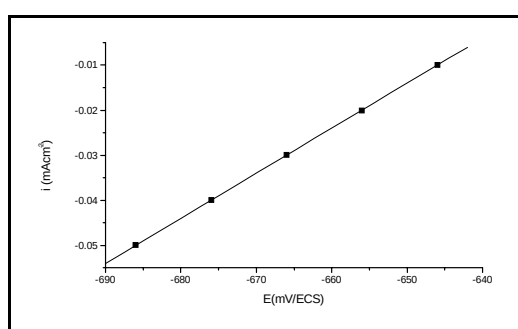


Fig. 14-a : NaCl 5g/l, pH=6.54 désaérée.

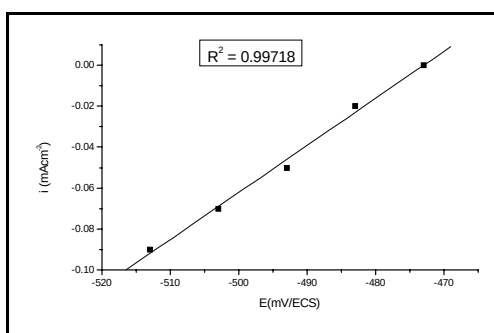
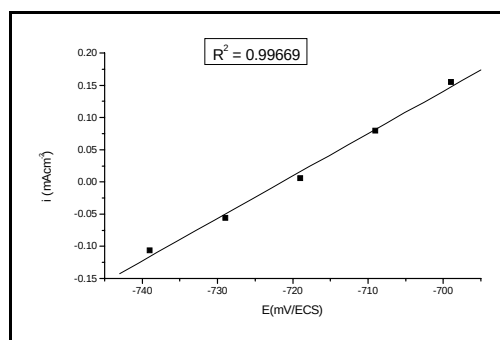


Fig. 14-b : NaCl 5g/l, pH=6.54 aérée.



**Fig. 14-c : NaCl 5g/l, pH=6.54
saturée en CO₂ .**

Fig. 14 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier inoxydable poli dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

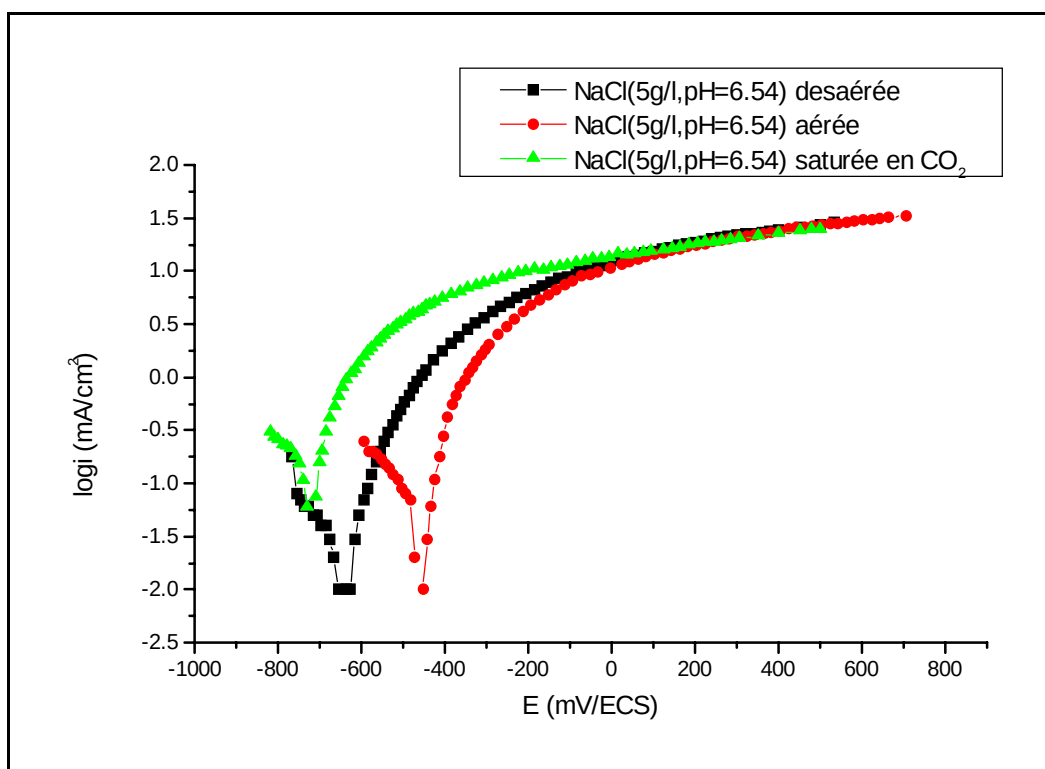


Fig. 15 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier inoxydable poli dans NaCl 5g/l, pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 10.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
NaCl (5g/l,pH=6.54) déaérée	-646	$2.37 \cdot 10^{-2}$	225	90	1000
NaCl (5g/l,pH=6.54) aérée	-643	$4.21 \cdot 10^{-2}$	177	80	434.78
NaCl (5g/l,pH=6.54) saturée en CO ₂	-719	0.177	342	96	151.97

Tableau 10 : Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable poli dans la solution de NaCl 5g/l, de pH=6.54, déaérée, aérée et saturée en CO₂.

Le tableau ci-dessus montre que :

a-Potentiel de corrosion:

La valeur de E_{corr} prise dans la solution déaérée est de – 646 mV/ECS. Par contre, il a été observé un anoblissement du potentiel de corrosion dans la solution en présence d'oxygène (-643 mV/ECS) et un déplacement vers une valeur plus négative en présence de CO₂ (-719 mV/ECS).

b-Densité de courant de corrosion:

La présence de O₂ et de CO₂ contribue à augmenter l'agressivité de la solution, mais pas de la même manière.

En effet, si la présence de O₂ a environ doublé, la présence de CO₂ a multiplié i_{corr} par un facteur d'environ 4 (0.177 mA.cm⁻²) .

L'agressivité est donc plus prononcée en présence de CO₂ .

c-Résistance de polarisation:

Les valeurs des R_p confirment que la solution saturée en CO₂ ($R_p = 151.97 \Omega \cdot \text{cm}^2$) est la plus agressive vis à vis de cet acier, par rapport à la solution aérée ($R_p = 434.78 \Omega \cdot \text{cm}^2$), puisque la R_p en présence de CO₂ est inférieure à celle en présence de O₂. Le milieu déaéré est le moins agressif.

II-3-2-Acier inoxydable remis .

1-Evolution du potentiel libre:

Les courbes de la variation du potentiel libre en fonction du temps pour l'électrode de l'acier inoxydable remis au contact d'une solution de NaCl 5g/l de pH=6.54, déaérée, aérée et saturée en CO₂ , sont représentées à la Fig. 16.

Tous les profils montrent une attaque continue de l'acier dans les trois milieux, puisque le potentiel libre évolue vers des valeurs de plus en plus négatives, avant de se stabiliser.

Tableau 11 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier

**inoxydable remis (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que
le temps de stabilisation (t_{stab}).**

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
NaCl 5g/l pH=6.54	désaérée	-510	30
	aérée	-489	25
	Saturée en CO ₂	-545	40

Le Tableau 11 montre que :

* E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; saturée en CO₂) < E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; désaérée) < E_{lib} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; aérée).

* t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; aérée) < t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; désaérée) < t_{stab} (NaCl 5g/l, pH=6.54 ; saturée en CO₂).

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier inoxydable remis dans la solution de NaCl 5g/l, de pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO₂) sont présentés dans les Fig. 17 et 18.

3-Courbes de polarisation anodique:

La Fig. 18 montre que quelque soit le milieu, c.a.d désaéré, aéré ou saturé en CO₂ , l'acier est attaqué sans aucune passivation puisque les branches anodiques indiquent un accroissement continu de la densité de courant en fonction du potentiel.

* pH après polarisation :

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.44.

Milieu aéré : 6.71.

Milieu saturé en CO₂ : 4.92

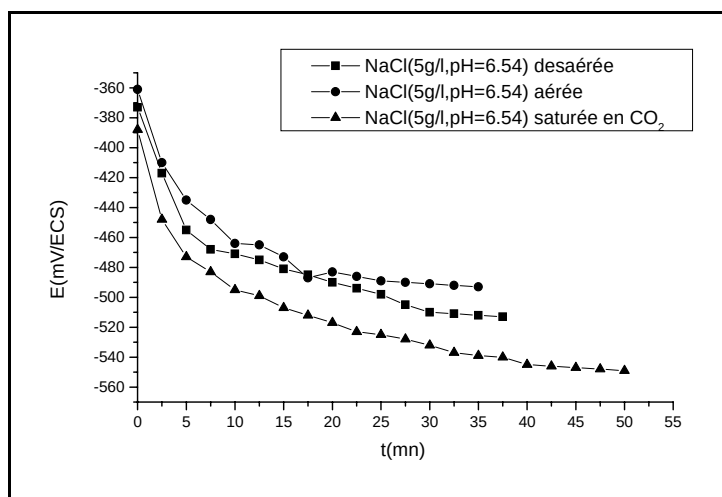


Fig. 16 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable remis dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO_2).

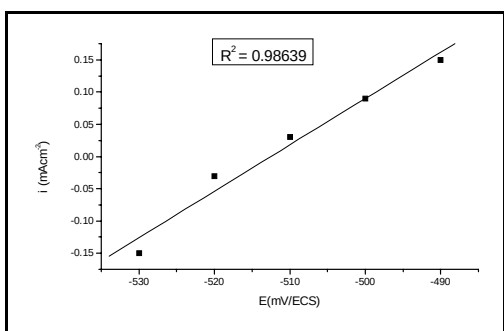


Fig. 17-a : NaCl 5g/l, pH=6.54 désaérée.

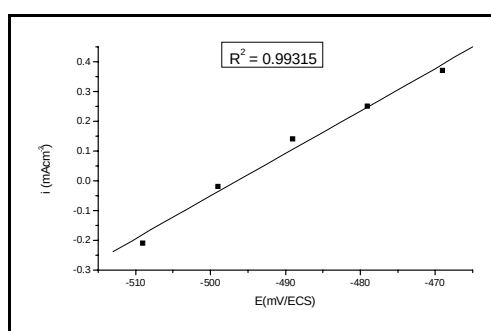


Fig.17-b : NaCl 5g/l, pH=6.54 aérée.

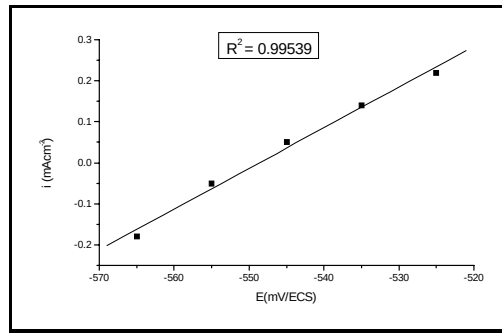


Fig. 17-c : NaCl 5g/l, pH=6.54
saturée en CO₂ .

Fig. 17 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier inoxydable remis dans NaCl 5g/l, pH=6.54 (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO₂).

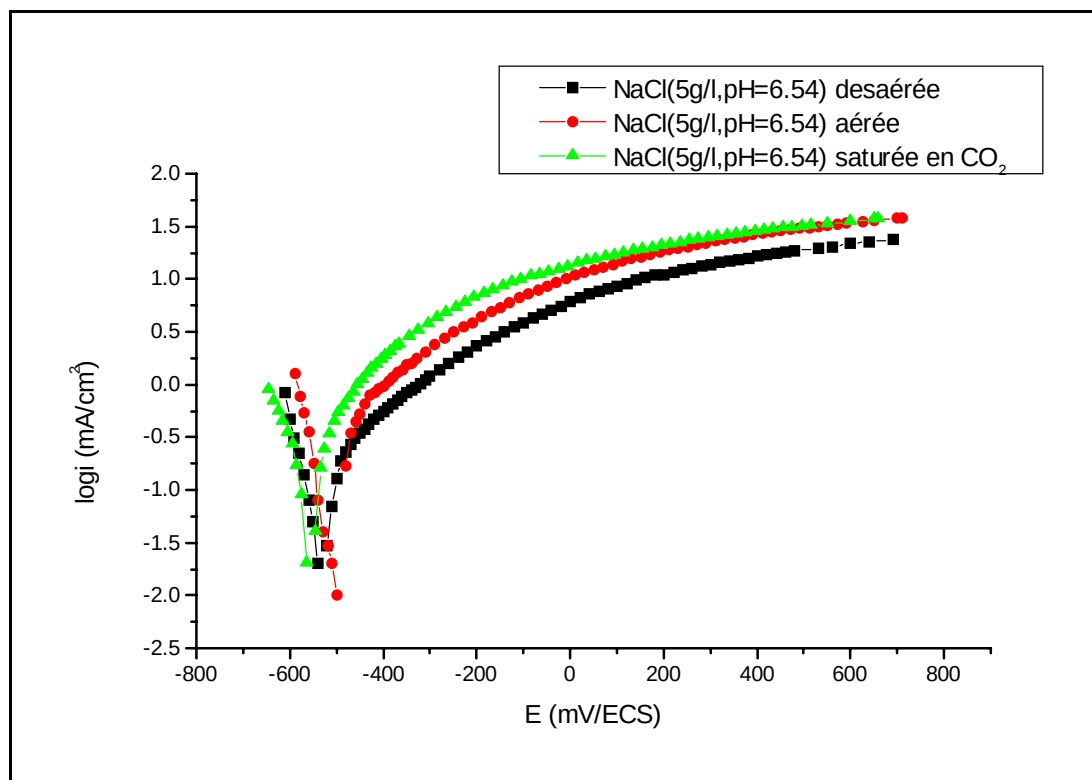


Fig. 18 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier inoxydable Remis dans NaCl 5g/l, pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 12.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
NaCl (5g/l,pH=6.54) désaérée	-530	$2.81 \cdot 10^{-2}$	57	36	138.88
NaCl (5g/l,pH=6.54) aérée	-489	$3.16 \cdot 10^{-2}$	59	28	69.93
NaCl (5g/l,pH=6.54) saturée en CO ₂	-555	0.189	128	138	101.01

Tableau 12 : Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable remis dans la solution de NaCl 5g/l, de pH = 6.54 ; désaérée, aérée et saturée en CO₂.

D'après ces résultats :

a-Potentiel de corrosion:

Le potentiel de corrosion mesuré dans la solution désaérée est de -530 mV/ECS. Dans la solution saturée en CO₂ le potentiel libre est plus négatif (-555 mV/ECS) , par contre le potentiel s'anoblit en solution aérée. Il est égal à -489 mV/ECS.

b-Densité de courant de corrosion:

Les valeurs de i_{corr} prises dans la solution aérée ($3.16 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) et dans celle qui est saturée en CO₂ (0.189 mA.cm⁻²) sont toutes les deux supérieures à celle prise en milieu désaéré ($2.81 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) traduisant une agressivité plus importante en présence de O₂ et de CO₂.

L'agressivité en présence de CO₂ est plus prononcée qu'en présence de O₂.

c-Résistance de polarisation :

Les valeurs des R_p confirment que la solution saturée en CO₂ ($R_p = 101.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et la solution aérée ($R_p = 69.93 \Omega \cdot \text{cm}^2$) sont plus agressives que la solution désaérée où la valeur de la R_p est la plus grande ($138.88 \Omega \cdot \text{cm}^2$) .

II-4- Acier inoxydable/CH₃COOH, pH=6.54.

II-4-1-Acier inoxydable poli :

1-Evolution du potentiel libre :

La Fig. 19 illustre la variation du potentiel libre de l'électrode de l'acier inoxydable poli dans la solution d'acide acétique de pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les courbes montrent une évolution du potentiel libre, dans les trois milieux vers des valeurs de plus en plus négatives, indiquant une attaque continue de l'acier avant le palier.

Tableau : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier inoxydable poli (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
CH ₃ COOH PH=6.54	désaérée	-726	10
	aérée	-651	10
	saturée en CO ₂	-675	5

Le Tableau 13 montre que :

* $E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{désaérée}) < E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{saturée en CO}_2) < E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{aérée})$.

* $t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{saturée en CO}_2) < t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{aérée}) = t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{désaérée})$.

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier inoxydable poli dans la solution d'acide acétique de pH=6.54 sont présentés dans les Fig. 20 et 21.

• Courbes de polarisation anodique:

Les courbes de la Fig. 21, font apparaître deux types d'allure de la branche anodique: Dans le cas de la solution d'acide acétique aérée et de la solution désaérée, les branches anodiques mettent en évidence une dissolution active de l'acier suivie d'une diminution des densités de courants et enfin, un palier relatif à une limite de dissolution de l'acier.

Dans la solution d'acide acétique aérée, le palier s'étend sur 400 mV.

Dans la solution d'acide acétique désaérée, le palier s'étend sur 353 mV.

Dans le cas de la solution d'acide acétique saturée en CO₂, la courbe anodique ne présente aucun état de passivation, mais au contraire, un état actif traduisant une attaque continue de l'acier inoxydable dans ce milieu.

* pH après polarisation :

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.55.

Milieu aéré : 6.68.

Milieu saturé en CO₂ : 6.19.

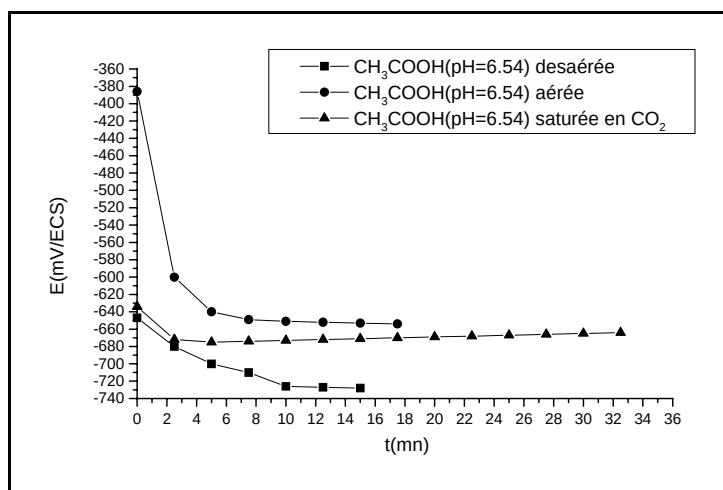


Fig. 19 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable poli dans CH_3COOH , pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO_2) .

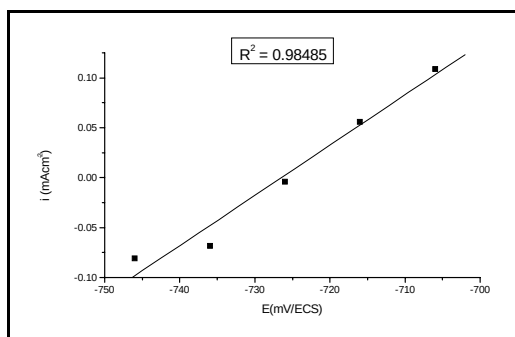


Fig. 20-a : CH_3COOH , pH=6.54 désaérée.

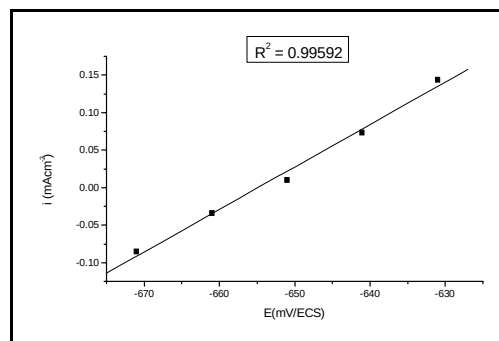


Fig. 20-b : CH_3COOH , pH=6.54 aérée.

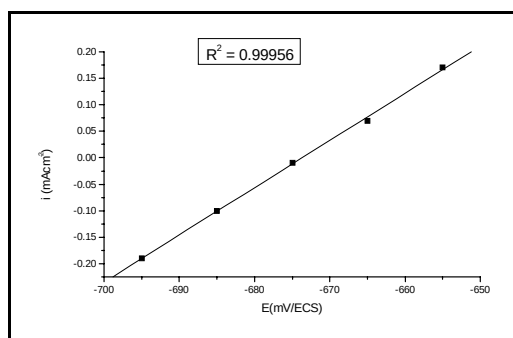


Fig. 20-c : CH_3COOH , pH=6.54
saturée en CO_2 .

Fig. 20 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier inoxydable poli dans CH_3COOH , pH=6.54 (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO_2).

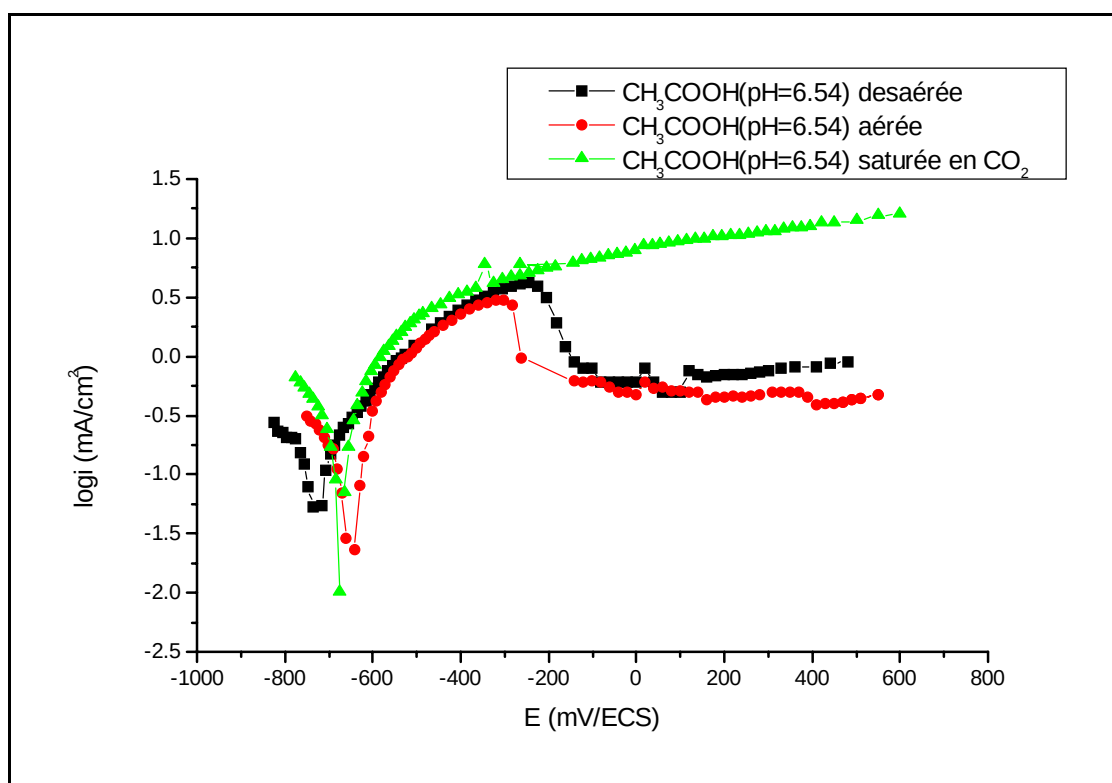


Fig. 21 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier inoxydable poli dans CH_3COOH , pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO_2 .

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 14.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ω .cm ²)
CH ₃ COOH (pH=6.54) désaérée	-727	0.135	333	250	198.41
CH ₃ COOH (pH=6.54) aérée	-654	0.117	280	127	176.67
CH ₃ COOH (pH=6.54) saturée en CO ₂	-674	0.189	180	120	112.35

Tableau 14: Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable poli dans la solution de CH₃COOH, de pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats obtenus montrent que :

a-Potentiel de corrosion:

La présence de O₂ et de CO₂ dans la solution fait anoblir la valeur du potentiel de corrosion.

En effet, les deux valeurs de E_{corr} prises respectivement en présence de O₂ (-654 mV/ECS) et de CO₂ (-674 mV/ECS) sont moins négatives par rapport à la valeur prise dans la solution désaérée (-727 mV/ECS).

b-Densité de courant de corrosion:

La présence de O₂ diminue l'agressivité de la solution, puisque la vitesse de corrosion mesurée en sa présence (0.117 mA.cm⁻²) est inférieure à celle prise dans la solution désaérée (0.135 mA.cm⁻²).

Cependant, la présence de CO₂ ne semble pas être favorable. Une augmentation de la vitesse de corrosion est notée (0.189 mA.cm⁻²) et donc une agressivité plus prononcée.

c-Résistance de polarisation:

La faible valeur de R_p prise dans la solution saturée en CO₂ (112.35 Ω .cm²) par rapport aux deux autres valeurs prises dans les solutions aérée (176.67 Ω .cm²) et désaérée (198.41 Ω .cm²), vient confirmer que cette solution est la plus agressive vis à vis de l'acier inoxydable.

II-4-2-Acier inoxydable remis:

1-Evolution du potentiel libre :

Les courbes de la Fig. 22 représentent la variation du potentiel libre de l'électrode de l'acier inoxydable remis dans la solution d'acide acétique de pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Dans les trois milieux le potentiel évolue vers des valeurs de plus en plus négatives, indiquant une attaque continue de l'acier, et ce avant le palier.

Tableau 15 : Valeurs des potentiels stationnaires libres de l'acier inoxydable remis (E_{lib}) dans trois milieux, ainsi que le temps de stabilisation (t_{stab}).

Milieux		E_{lib} (mV/ECS)	t_{stab} (mn)
CH ₃ COOH PH=6.54	désaérée	-513	40
	aérée	-378	30
	saturée en CO ₂	-514	35

Le Tableau 15 montre que :

* $E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{saturée en CO}_2) < E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{désaérée}) < E_{lib}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{aérée})$.

* $t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{aérée}) < t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{saturée en CO}_2) = t_{stab}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{pH}=6.54 ; \text{désaérée})$.

2-Courbes intensité-potentiel :

Les résultats des tests de polarisation de l'acier inoxydable remis dans la solution d'acide acétique de pH=6.54 sont présentés dans les Fig. 23 et 24.

• Courbes de polarisation anodique:

Les courbes anodiques dans le cas de la solution d'acide acétique aérée et de la solution désaérée indiquent un accroissement continue de la densité de courant en fonction du potentiel, synonyme d'une attaque continue de l'acier dans ces deux milieux.

La présence de CO₂ dans la solution d'acide acétique fait modifier l'allure de la courbe anodique . En effet, on constate que les densités de courant augmentent, mais au delà d'un certain potentiel ($E = -255$ mV/ECS), les densités de courant diminuent laissant place à un palier s'étalant sur 261 mV.

* pH après polarisation :

A la fin de chaque polarisation, les pH ont été mesurés dans chaque milieu, et les valeurs sont comme suit :

Milieu désaéré : 6.52.

Milieu aéré : 6.37.

Milieu saturé en CO₂ : 6.20.

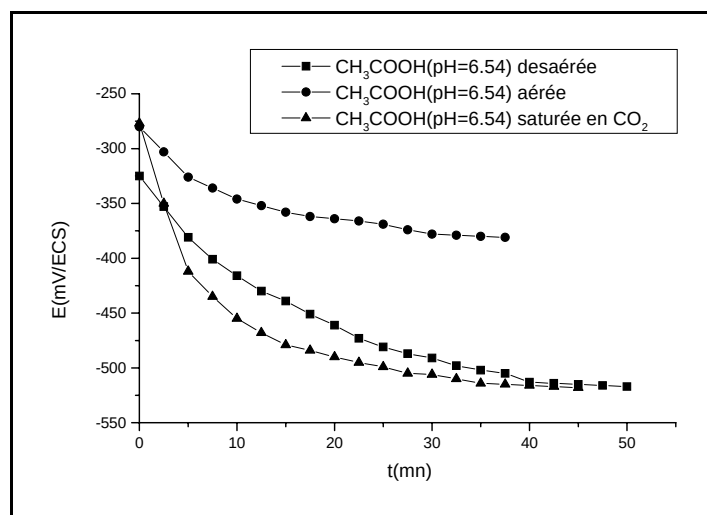


Fig. 22 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'acier inoxydable remis dans CH_3COOH , pH=6.54 (désaérée, aérée et saturée en CO_2).

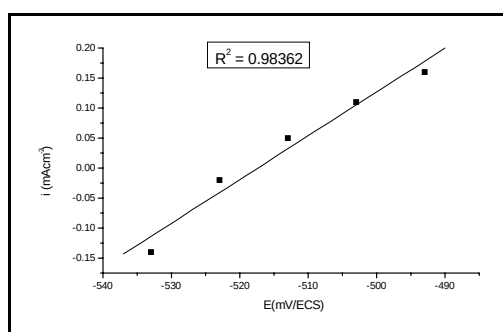


Fig. 23-a : CH_3COOH , pH=6.54 désaérée.

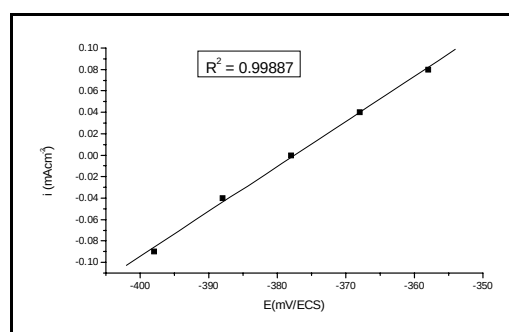
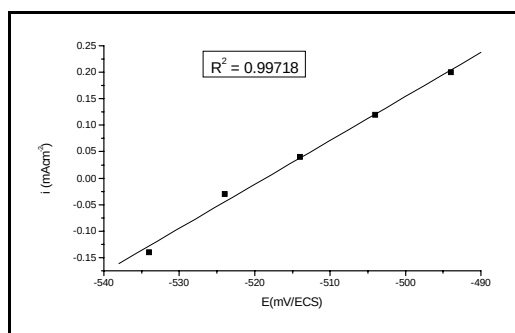


Fig. 23-b : CH_3COOH , pH=6.54 aérée.



**Fig. 23-c : CH_3COOH , pH=6.54
saturée en CO_2 .**

Fig. 23 : Courbes de polarisation linéaire de l'acier inoxydable remis dans CH_3COOH , pH=6.54 (a-désaérée, b-aérée, c-saturée en CO_2).

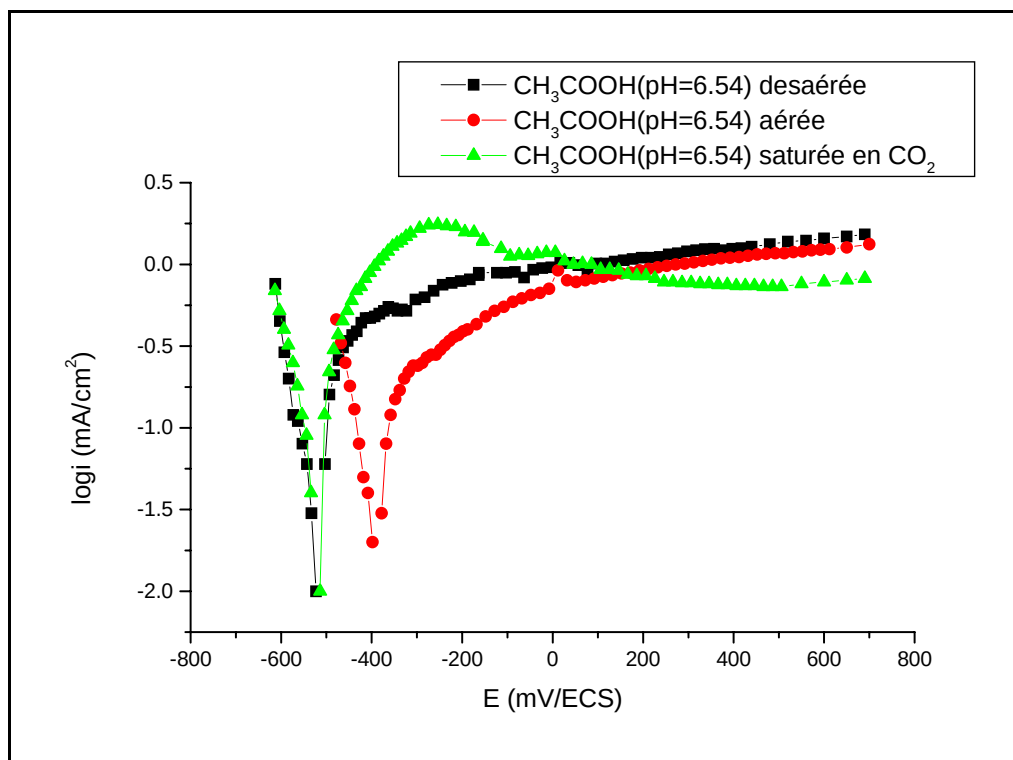


Fig. 24 : Courbes semi-logarithmiques de polarisation de l'acier inoxydable remis dans CH_3COOH , pH=6.54, désaérée, aérée et saturée en CO_2 .

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques relatifs aux trois milieux sont regroupés dans le Tableau 16.

Milieux	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
CH ₃ COOH (pH=6.54) desaérée	-513	$1.93 \cdot 10^{-2}$	58	40	136.98
CH ₃ COOH (pH=6.54) aérée	-388	$3.41 \cdot 10^{-2}$	91	93	238.09
CH ₃ COOH (pH=6.54) saturée en CO ₂	-524	$6.10 \cdot 10^{-2}$	82	66	120.48

Tableau 16: Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable remis dans la solution de CH₃COOH, de pH= 6.54 ; désaérée, aérée et saturée en CO₂.

Les résultats montrent que :

a-Potentiel de corrosion:

Les potentiels de corrosion dans la solution désaérée ($E_{\text{corr}} = -513$ mV/ECS) et dans la solution saturée en CO₂ ($E_{\text{corr}} = -524$ mV/ECS) présentent une légère différence : $\Delta E = 11$ mV. Par contre la solution aérée montre un anoblissement du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -388$ mV/ECS) et présente un écart de potentiel de 125 mV par rapport au potentiel de corrosion mesuré dans la solution désaérée.

b-Densité de courant de corrosion:

Les valeurs de i_{corr} prises respectivement dans le cas de la solution aérée ($3.41 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) et de la solution saturée en CO₂ ($6.10 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) sont supérieures à la valeur de i_{corr} prise dans la solution désaérée ($1.93 \cdot 10^{-2}$ mA.cm⁻²) traduisant donc une agressivité plus importante en présence de O₂ et de CO₂. L'action de CO₂ est plus prononcée.

c-Résistance de polarisation :

La faible valeur de R_p prise dans la solution saturée en CO₂ (120.48 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) confirme que cette solution est plus agressive par rapport à la solution désaérée ($R_p = 136.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

En milieu aéré, la valeur de R_p est en contradiction avec celle de i_{corr} , c'est probablement dû au facteur expérimentale.

II-5-Conclusion :

le tableau 17 montre le comportement comparatif de l'acier inoxydable poli et de l'acier inoxydable remis du point de vue du temps de stabilisation du palier (t_{stab}) dans différents milieux électrolytiques.

Solutions saturées en CO ₂	$t_{\text{stab}}(\text{mn})$	
	Acier poli	Acier remis
H ₂ O	5	30

NaCl 5g/l, pH=7.12	10	40
NaCl 5g/l, pH=6.54	10	40
CH₃COOH, pH=6.54	5	35

Tableau 17 : Valeurs comparatives des t_{stab} pour l'acier inoxydable poli et remis.

Une comparaison des t_{stab} entre l'acier poli et l'acier remis dans H₂O, NaCl 5g/l, NaCl 5g/l de pH=6.54 et CH₃COOH de pH=6.54 montre que les valeurs de t_{stab} pour l'acier remis sont toutes supérieures aux valeurs de t_{stab} pour l'acier poli dans la même solution saturée en CO₂.

Nous pouvons donc conclure que ces quatre solutions saturées en CO₂ confèrent à l'acier inoxydable poli un comportement plus réversible. La corrosion spontanée en milieu CO₂ est lente à se produire sur l'acier remis. Cet effet provient probablement de la couche passive qui recouvre l'acier .

1-Influence de O₂ et de CO₂ sur la vitesse de corrosion :

La présence de O₂ et de CO₂ influe sur la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable poli dans la solution désaérée, comme le montre le Tableau 18.

solutions	O₂	CO₂
H₂O, pH=6.54	v1/1.39	5.v1
NaCl 5g/l pH=7.12	4.v1	6.v1
NaCl 5g/lpH=6.54	2.v1	7.v1
CH₃COOH, pH=6.54	v1/1.15	1.4.v1

Tableau 18: Résultats comparatifs des vitesses de corrosion dans les quatre solutions, en présence de O₂ et CO₂.

On conclut donc que :

- O₂ réduit la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable poli en milieu eau déminéralisée et acide acétique, et accélère le corrosion en milieu chloruré.
- Quelque soit le milieux, CO₂ accélère la corrosion.
- Pour l'acier inoxydable remis, O₂ augmente la vitesse de corrosion dans toutes les solutions sauf dans NaCl 5g/l où sa présence réduit l'agressivité du milieu. Le CO₂ est un accélérateur de corrosion dans les quatre milieux.

2-Effet de la couche passive sur l'acier:

Afin de mettre en évidence l'effet de la couche passive sur l'acier, nous avons regroupé dans le Tableau 19, les valeurs des vitesses de corrosion pour l'acier inoxydable poli et remis relatives aux quatre milieux d'étude.

Milieux		i_{corr} (mA.cm ⁻²)		Effet de la couche passive
		Acier inoxydable poli	Acier inoxydable remis	
H ₂ O	désaérée	1.23 10 ⁻³	3.51 10 ⁻³	-

PH=6.54	aérée	$8.79 \cdot 10^{-4}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$	-
	saturée en CO ₂	$6.18 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	-
NaCl 5g/l PH=7.12	désaérée	$2.15 \cdot 10^{-2}$	$2.51 \cdot 10^{-2}$	-
	aérée	$7.74 \cdot 10^{-2}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	+
	saturée en CO ₂	0.135	0.158	-
NaCl 5g/l pH=6.54	désaérée	$2.37 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-2}$	-
	aérée	$4.21 \cdot 10^{-2}$	$3.16 \cdot 10^{-2}$	+
	saturée en CO ₂	0.177	0.189	-
CH ₃ COOH PH=6.54	désaérée	0.135	$1.93 \cdot 10^{-2}$	+
	aérée	0.117	$3.41 \cdot 10^{-2}$	+
	saturée en CO ₂	0.189	$6.1 \cdot 10^{-2}$	+

Tableau 19: Valeur comparatives des vitesses de corrosion de l'acier inoxydable poli et remis dans les quatre solutions d'étude (désaérées, aérées et saturées en CO₂) et effet de la couche passive sur l'acier.

Le tableau 19 indique clairement que :

- Dans l'eau distillée, la couche passive n'a joué aucun rôle pour freiner la corrosion.
- Dans la solution de NaCl 5g/l aérée, un effet favorable est remarqué et la vitesse de corrosion est réduite au 1/4.
- Dans la solution de NaCl 5g/l de pH=6.54 aérée, l'effet de la couche passive est favorable puisque on remarque une diminution de la vitesse de corrosion.
- Dans la solution d'acide acétique, l'effet favorable de la couche passive subsiste dans les trois milieux.

Le potentiel de corrosion mesuré dans la solution de NaCl 5g/l de pH=6.54, désaérée est égale à -646 mV/ECS (Tableau 10). Cette valeur est inférieure à celle mesurée dans la solution de NaCl 5g/l désaérée qui vaut -494 mV/ECS (Tableau 6), en bon accord avec les résultats de la littérature[97].

-Comme pour l'acier ordinaire, les vitesses de corrosion mesurées pour cet acier inoxydable, en milieu chloruré (NaCl 5g/l et NaCl 5g/l de pH= 6.54, sont supérieures à celles mesurées dans H₂O indiquant qu'une augmentation de la conductivité du milieu est suivie d'une augmentation des densités de courant de corrosion donc de l'agressivité du milieu.

Chapitre III

Corrosion de l'acier ordinaire et de l'acier 13% en Cr en présence de H₂S.

Les solutions aqueuses qui contiennent H₂S peuvent provoquer des corrosions généralisées, par piqûres et dépôts. Elles peuvent aussi provoquer des phénomènes de cloques et fissurations liés à la présence d'hydrogène atomique dans le métal. Les causes de ces corrosions sont généralement dues aux inclusions de sulfure de Manganèse dans les aciers.

Différentes solutions ont été utilisées pour étudier le rôle de H₂S et les ions chlorures Cl⁻ :

-Solution de NaCl 20 g/l (avec et sans H₂S (1 bar)) .

-Eau déminéralisée, acidifiée avec de l'acide acétique (avec et sans H₂S (1bar)) .

III-1-Acier ordinaire:

Les courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans les différents milieux sont représentées dans les figures 1, 2 et 3. Ces courbes ont été tracées avec une vitesse de balayage de 10 mV/mn. La courbe de polarisation relative à P_(H₂S) =0.01 bar a été réalisée par M^r HANNANI, cette courbe est donnée à titre de comparaison.

1-En présence de H₂S sous pression 1 bar:

Les résistances de polarisation et les constantes de Tafel anodique (Ba) et cathodique (Bc) ont été calculées et consignées dans le tableau 1.

Après examen de la surface, nous avons remarqué que les échantillons d'acier ordinaire présentent une corrosion généralisée avec quelques cloques (photo N° 1).

Les produits de corrosion sont de couleur noirâtre. Nous avons observé que la quantité de produit de corrosion formée augmente avec le temps d'immersion.

Les analyses par DRX des dépôts obtenus montrent qu'ils sont vraisemblablement formés de différentes compositions de sulfure de fer (Fig. 4, 5 et. 6).

2-En présence de H₂S 1 bar et de NaCl 20g/l :

Les échantillons d'acier ordinaire plongés dans une solution de NaCl 20g/l et en présence de H₂S à la pression de 1 bar montrent une forte corrosion avec des dépôts noirâtres qui recouvrent toute la surface. Nous avons remarqué que les dépôts formés à la surface de l'échantillon sont friables et non adhérents.

La surface des échantillons présente des corrosions généralisées (ou uniformes) et quelques piqûres profondes.

Les analyses par DRX montrent que les produits de corrosion sont formés de mélanges de sulfure de fer (Fig. 7).

-En présence de l'eau déminéralisée désaérée sans H₂S, le potentiel libre est plus négatif en présence de H₂S que dans une solution sans H₂S, la différence étant de l'ordre de 85 mV.

3-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire sont regroupés dans le tableau 1.

milieux	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	E_{corr} (mV/(Ag/AgCl))
H ₂ O + H ₂ S 1 bar	660	112	220	-690
NaCl 20 g/l + H ₂ S 1 bar	340	63	170	-650
H ₂ O Sans H ₂ S	740	110	180	-605
NaCl 20 g/l Sans H ₂ S	690	58	184	-620

Tableau 1 : paramètres électrochimiques de l'acier ordinaire.

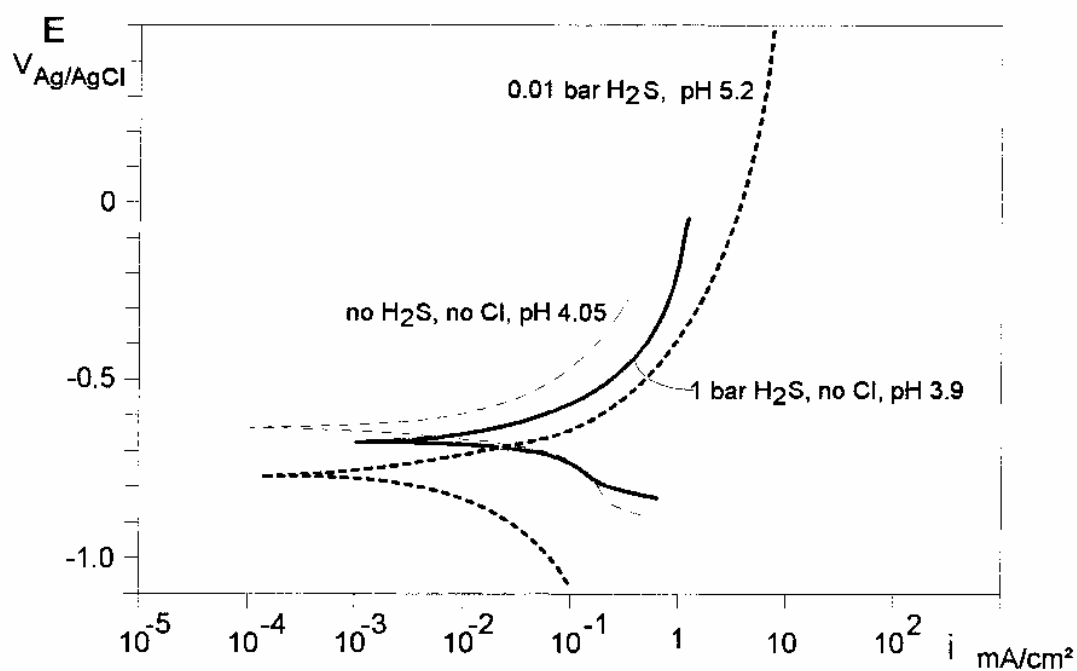


Fig. 1 : Courbes de polarisation de l'acier ordinaire sous différentes pressions de H_2S sans chlorures.

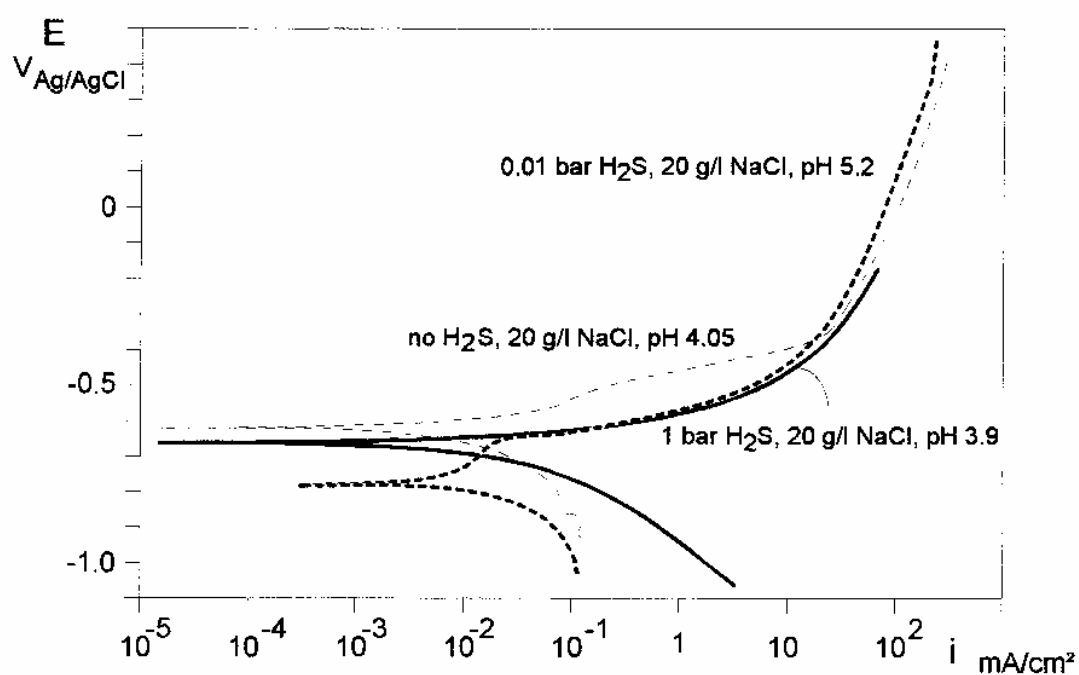


Fig. 2 : Courbes de polarisation de l'acier ordinaire sous différentes pressions de H_2S dans NaCl 20g/l.

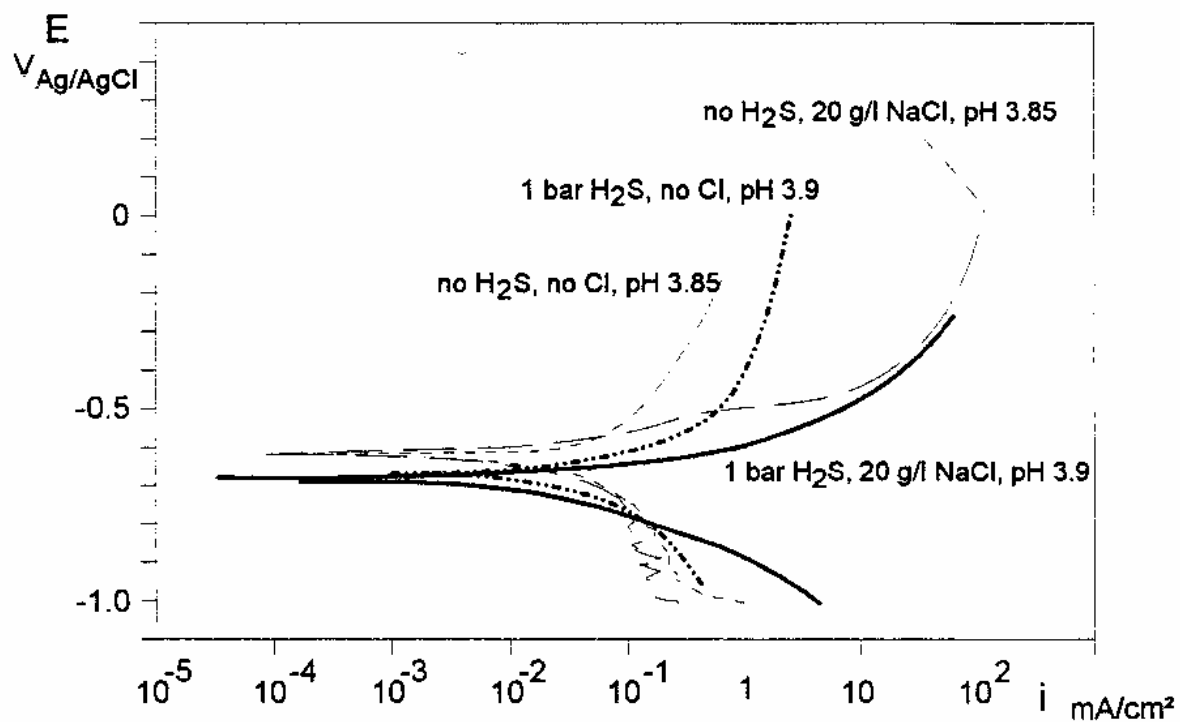


Fig. 3: Courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans différentes solutions.

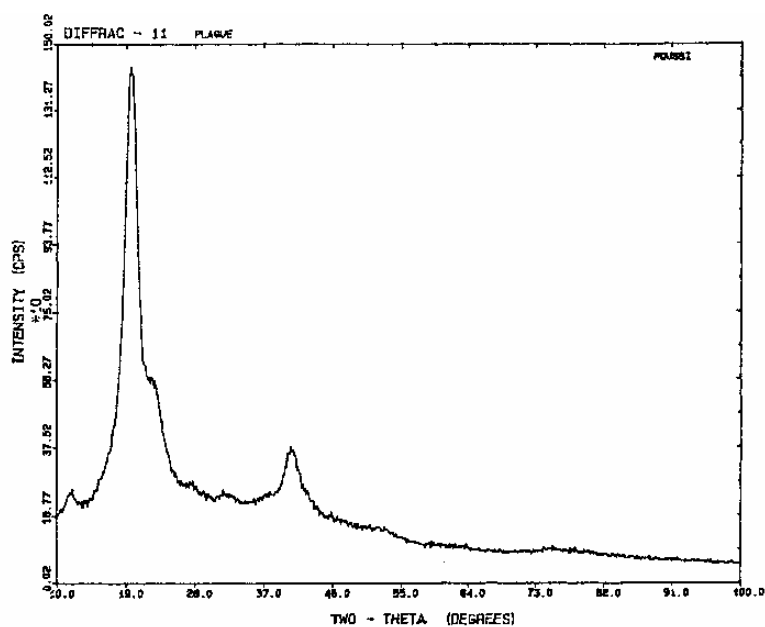


Fig. 4 : Spectre de diffraction de rayons X des dépôts formés sur l'acier ordinaire immergé dans une solution de H_2S 1 bar pendant 24 h d'immersion.

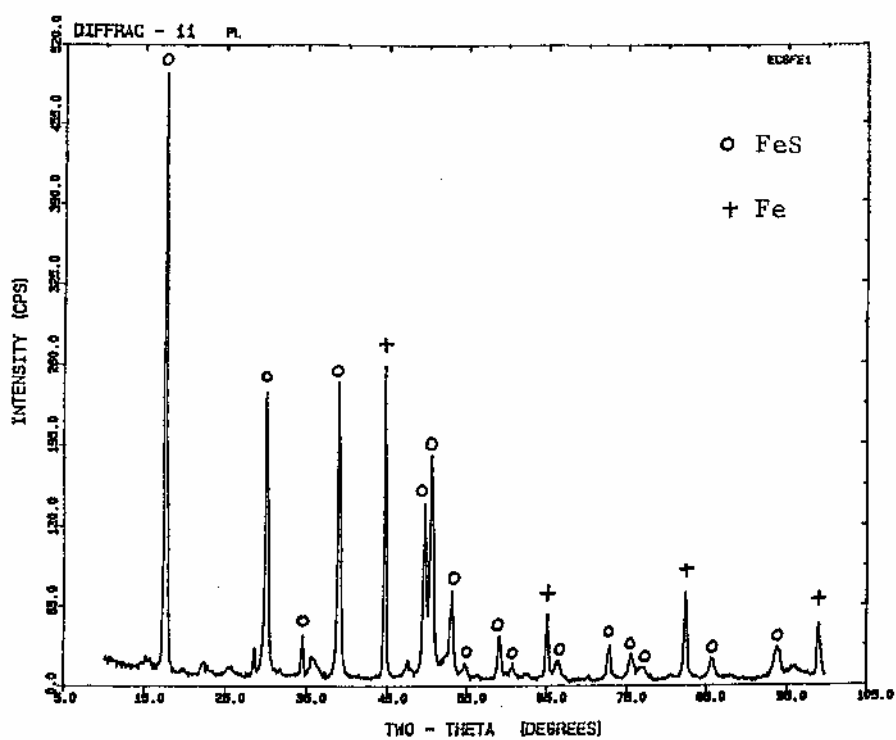


Fig. 5 : Spectre de diffraction de rayons X des dépôts cristallisés formés sur l'acier ordinaire à $P_{H_2S} = 1$ bar après $t > 200$ h.

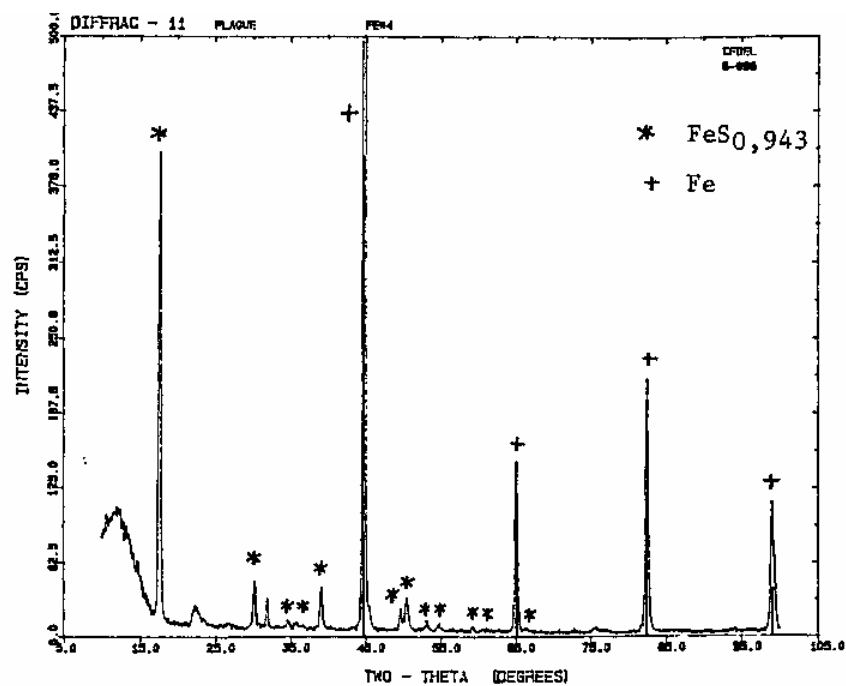


Fig. 6: Spectre de diffraction de rayons X des dépôts cristallisés formés sur l'acier ordinaire dans une solution de H_2S 1 bar ($t=120\text{h}$).

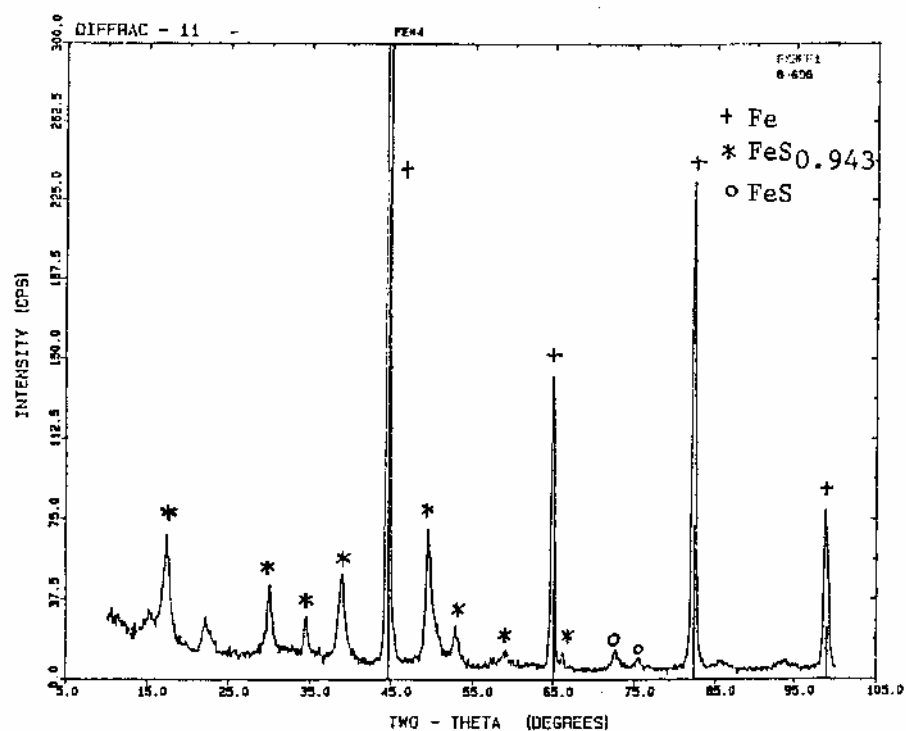


Fig. 7 : Spectres de diffraction des rayons X des dépôts de corrosion formés sur l'acier ordinaire dans une solution de $(\text{H}_2\text{S} + \text{NaCl})$, $t = 120 \text{ h}$.



Photo 1 : Surface de l'acier ordinaire dans une solution contenant H_2S à la pression de 1 bar.

III-2-Acier à 13 % en Cr:

Les courbes de polarisation de l'acier à 13 % en Cr dans les différentes solutions sont représentées à la Fig.8.

1-En présence de H₂S 1 bar .

Les valeurs du potentiel libre de l'acier à 13 % en Cr sont légèrement plus négatives que celles de l'acier ordinaire . La différence n'excède pas 100 mV.

L'acier à 13 % en Cr présente une corrosion par piqûres (photo N°2). Les produits de corrosion sont friables et non adhérents.

Les analyses par DRX montrent la coexistence de plusieurs phases (Fig. 9).

2-En présence d'une solution de NaCl 20 g/l :

Des piqûres profondes sont constatées (photo N° 3).

3-En présence d'une solution de NaCl 20 g/l et H₂S à la pression de 1 bar.

La surface de l'acier se recouvre de produit de corrosion de couleur brunâtre en particulier à la périphérie des piqûres. Ces dernières sont profondes et remplies de produit de corrosion (photo N°4).

4-En présence d'eau déminéralisée désaérée sans H₂S :

Nous avons remarqué que le potentiel libre est inférieur à 230 mV en présence de H₂S par rapport à une solution ne contenant pas H₂S.

5-Paramètres électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques de l'acier à 13 % Cr sont regroupés dans le tableau 2. Le tableau 3 regroupe les valeurs comparatives des vitesses de corrosion des deux aciers.

milieux	R _p (Ω.cm ²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	E _{corr} (mV/(Ag/AgCl))
H ₂ O + H ₂ S 1bar	580	150	190	-750
NaCl 20 g/l + H ₂ S 1bar	298	95	147	-680
H ₂ O Sans H ₂ S	10520	129	122	-498
NaCl 20 g/l Sans H ₂ S	4150	130	135	-550

Tableau 2 : paramètres électrochimiques de l'acier à 13% enCr.

solutions	Vitesse de corrosion (mg/dm ² .j)	
	Acier ordinaire	Acier à 13 % Cr
H ₂ O+H ₂ S 1 bar	12	2
H ₂ S 1 bar + NaCl 20 g/l	95	98
NaCl 20 g/l (sans H ₂ S)	72	36

Tableau 3: Vitesse de corrosion de l'acier à 13 % Cr et de l'acier ordinaire.dans différentes solutions.

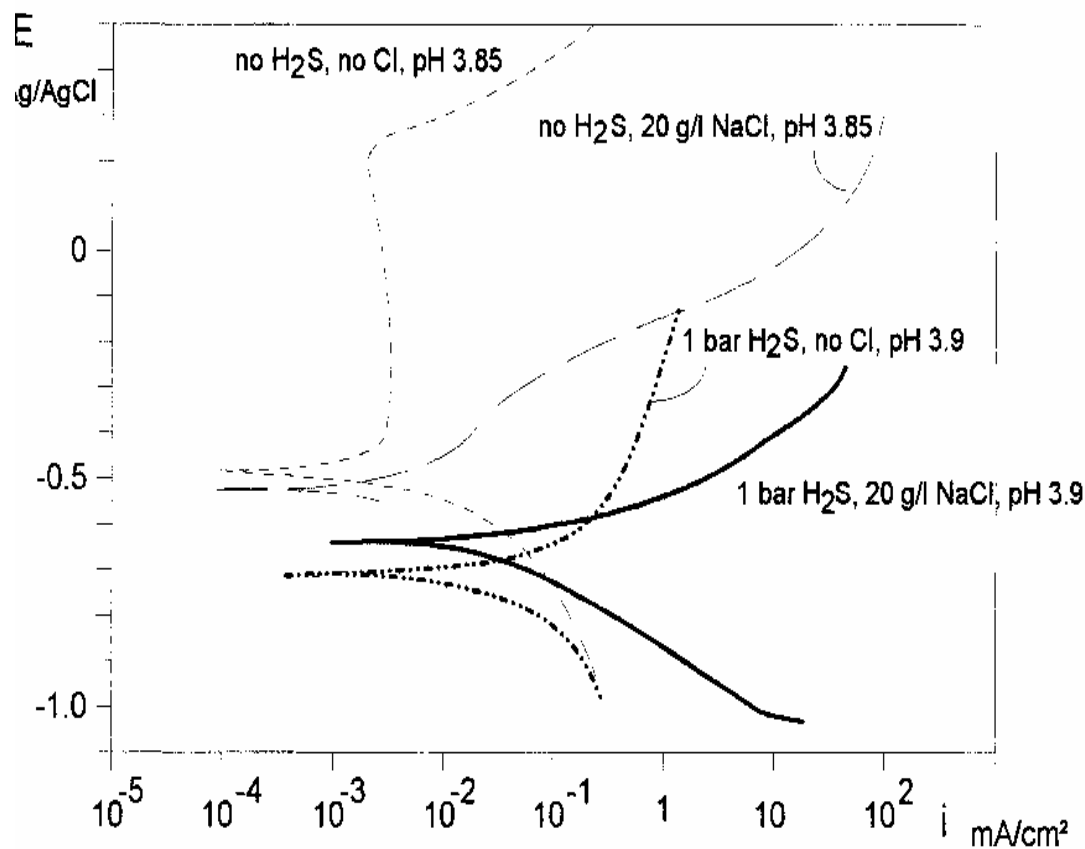


Fig. 8 : Courbes de polarisation de l'acier à 13 % Cr dans différentes solutions.

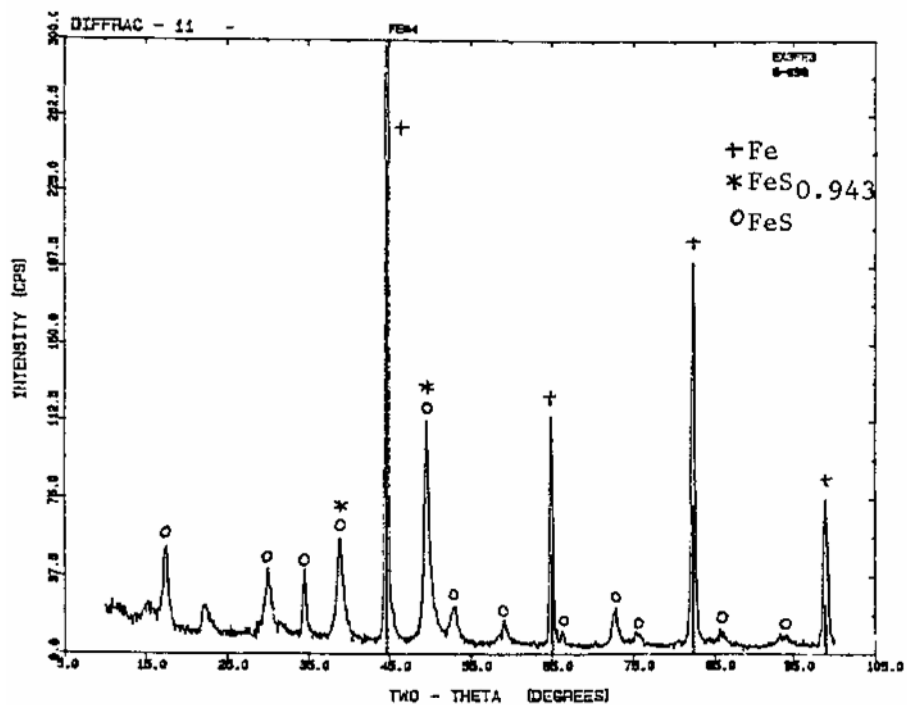


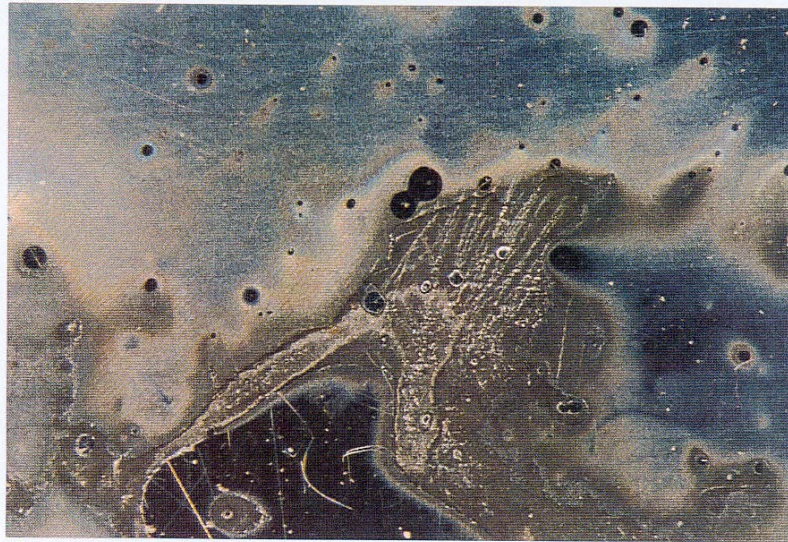
Fig. 9: Spectres de diffraction des rayons X des dépôts formés sur l'acier à 13 % Cr (FeS) dans une solution de H₂S 1 bar, t = 300 h.



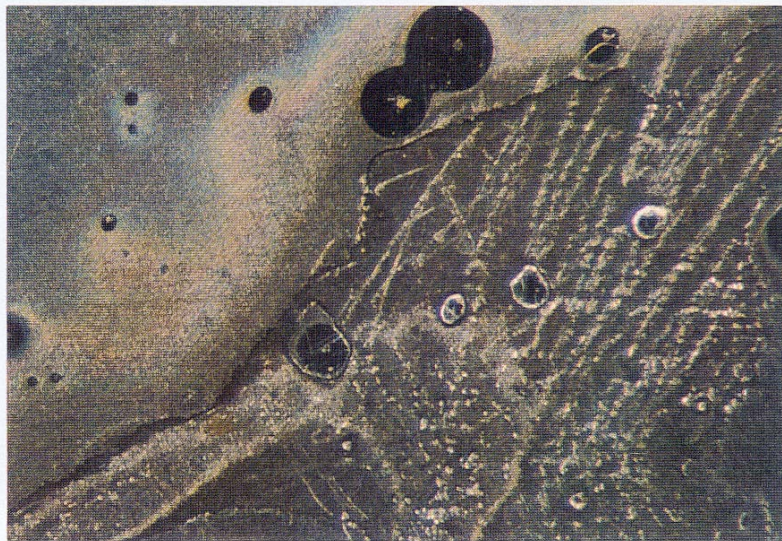
Photo N° 2 : Surface de l'acier à 13% Cr dans une solution contenant H₂S à la pression de 1 bar.



Photo N°3 : Corrosion par piqûres de l'acier à 13% Cr dans une solution NaCl 20g/l.



1 mm



1mm

Photo N° 4 : Surface de l'acier à 13% Cr présente une corrosion généralisée et par piqûres dans une solution NaCl 20g/l en présence de H₂S à la pression de 1 bar.

III-3-Conclusions:

Les potentiels libres de l'acier ordinaire dans des solution de H_2S sont bas. Les analyses par DRX et microscopie électronique MEB ont montré la formation de plusieurs phases de sulfure de fer, non protectrices.

L'augmentation du potentiel libre au cours du temps s'explique par la présence de sulfures de fer qui sont conducteurs, offrant ainsi à la réaction cathodique une surface de plus en plus grande.

Une diminution du pH favorise une corrosion accrue.

Les potentiels de l'acier à 13 % Cr sont généralement bas, ils sont nettement plus bas que dans les milieux sans H_2S (au même pH).

La corrosion en milieu H_2S est localisée (par piqûres), que ce soit en l'absence ou en présence de chlorures.

Conclusion générale

Le comportement à la corrosion d'un acier ordinaire et à 13%Cr , en présence de O₂, CO₂ et H₂S a été étudié dans différents milieux à savoir :

- Eau distillée (pH = 6.54).
- Une solution de chlorure de sodium, 5g/l (pH = 7.12) .
- Une solution de chlorure de sodium 5g/l, acidifiée avec HCl pour avoir un pH = 6.54.
- Une solution d'acide acétique, pH = 6.54.
- Une solution de chlorure de sodium, 20 g/l .
- Une eau distillée, acidifiée avec de l'acide acétique.

La caractérisation électrochimique était basée essentiellement sur le tracé des courbes de polarisation potentiostatique et potentiodynamique.

Les résultats obtenus dans le cas de l'étude du comportement électrochimique de l'acier ordinaire dans les différents milieux , en présence de O₂ et de CO₂ montrent que :

- Pour l'acier poli, la présence de O₂ conduit à un anoblissement du potentiel de corrosion E_{corr}. La présence de CO₂ dont la fonction est d'abaisser le pH, fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, sauf dans la solution d'acide acétique où E_{corr} semble s'annoblir.
- Les gaz O₂ et CO₂ sont des accélérateurs de corrosion, ils augmentent l'agressivité du milieu vis à vis de l'acier ordinaire poli.
- Pour l'acier ordinaire remis, la présence de O₂ fait diminuer la vitesse de corrosion, sauf dans la solution de NaCl 5g/l où la corrosion est accentuée. CO₂ diminue la vitesse de corrosion dans l'eau distillée et dans la solution d'acide acétique. Sa présence en milieu chloruré accentue considérablement la corrosion.

-La couche passive qui recouvre l'acier possède un effet favorable en contribuant à diminuer la vitesse de corrosion. Son effet positif a été noté dans les solutions suivantes :

***H₂O saturée en CO₂.**

***NaCl 5g/l aérée et saturée en CO₂.**

***NaCl 5g/l, pH=6.54 aérée.**

***CH₃COOH, pH=6.54 aéré et saturé en CO₂.**

-L'analyse des pentes cathodique de Tafel dans les différents milieux aérés nous a montré que la réaction de corrosion pour l'électrode de l'acier ordinaire poli est sous contrôle mixte d'activation-diffusion avec une forte contribution de la diffusion. Le processus de diffusion est ralenti quand l'acier n'est pas poli.

Une étude du comportement de l'acier inoxydable à 13 % Cr a été menée en présence de O₂ et de CO₂.

Les résultats obtenus montrent que :

- Pour l'acier inoxydable poli, la présence de O₂ déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles.

La présence de CO_2 déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, sauf dans la solution d'acide acétique où E_{corr} est devenue plus noble.

-Pour l'acier inoxydable poli, la présence de O_2 fait diminuer la vitesse de corrosion dans l'eau distillée et dans la solution d'acide acétique, alors qu'il l'accroît en milieu chloruré.

CO_2 est un accélérateur de corrosion dans les différents milieux.

-Pour l'acier inoxydable remis, O_2 augmente la vitesse de corrosion sauf dans la solution de NaCl 5g/l où la corrosion est réduite.

CO_2 accélère la corrosion dans les différentes solutions.

-La couche passive qui recouvre l'acier a montré un effet favorable, et ce dans les milieux suivants :

* NaCl 5g/l aéré.

* NaCl 5g/l, $\text{pH}=6.54$ aéré.

* CH_3COOH , $\text{pH}=6.54$ désaéré, aéré et saturé en CO_2 .

-L'augmentation de la conductivité du milieu est suivie d'une augmentation des densités de courant de corrosion donc de l'agressivité du milieu vis à vis de l'acier.

-Les acides organiques sont classés parmi les acides de faibles agressivité vis à vis des aciers. Ceci est dû à leurs faibles dissociations en solution. Notre étude a démontré que l'acide acétique est agressif au pH étudié.

-Les deux aciers ne présentent aucune passivation en milieu chloruré. Les ions Cl^- ajoutés mêmes à faibles concentration sont agressifs.

-La couche passive qui recouvre l'acier (composée de produits de corrosion, matières organiques, impuretés accrochées à la surface de l'acier...etc) a présenté une certaine efficacité puisqu'en sa présence, la vitesse de corrosion est réduite dans les différents milieux. Cette couche passive a pour effet de freiner le phénomène de corrosion.

Cependant la justification ne sera pas très évidente car il s'agit d'un système complexe.

Néanmoins, l'étude de la corrosion en présence d'une telle couche simulée aux conditions réelles existant dans les systèmes de production des hydrocarbures et du gaz, nous laisse penser qu'une première corrosion (laissant derrière elle des produits de corrosion, tels que des matières organiques ou grasses accrochées à la surface d'un acier donné) pourra jouer le rôle d'inhibiteur de corrosion.

-L'étude du comportement des aciers ordinaire et à 13 % Cr dans des solutions d'eau déminéralisée (acidifiée avec de l'acide acétique) et de NaCl 20g/l, en présence et en l'absence de H_2S (1 bar) a montré des corrosions généralisées, et par piqûres de ces deux aciers.

L'introduction de H_2S en solution accélère la corrosion. Cet effet est grandement accentué quand des ions chlorures sont présents.

La comparaison de tous ces résultats, nous montre que l'utilisation d'un acier inoxydable à 13 % en Cr, est relativement favorable puisque les vitesses de corrosion pour cet acier sont toutes inférieures à celles mesurées pour l'acier ordinaire.

L'utilisation d'un acier inoxydable à haute teneur en Chrome donnera probablement de meilleurs résultats, étant donnée que l'augmentation de la concentration en Cr élargie le domaine de passivité et diminue le courant de corrosion à l'état actif.

Enfin, il est à remarquer que ce travail a été effectué à température ambiante et sous pression atmosphérique. Ces conditions expérimentales ne tiennent pas compte de l'effet de la température et la pression. Dans les systèmes de production des hydrocarbures et du gaz, la température et la pression au fond des puits sont très élevées. Il est donc intéressant d'étudier

le comportement de ces aciers à haute température et à haute pression , et d'effectuer des analyses par des méthodes physiques d'analyse de surface (RX, MEB, ESCA, Auger).

REFERENCES

- [1]: Christian Fiaud (inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière). 2^{ème} école maghrébine de corrosion, Sidi Fredj (1993).
- [2]: A. ROJEY. Le gaz naturel (production-traitement-transport) (1994).
- [3]: C. de. Waard, U.Lotz, D. E. Molliams. Corrosion 47, 976-985 (1991).
- [4]: C. A.Palacios, J. R. Shadley. Corrosion 47, 122-127 (1991).
- [5]: M.B.Kermani et L.M.Smith (CO₂ Corrosion in oil and gaz production . European Federation of Corrosion Publication n°23) (1997).
- [6] : O.Hambli (corrosion par CO₂ des équipements du circuit de production de gaz naturel à haute pression), 2^{ème} école maghrébine de corrosion, Sidi Fredj (1993).
- [7]: A.Ferradji (corrosion des installations du champ de Rhourde - Nouss) 2^{ème} école maghrébine de corrosion, Sidi Fredj (1993).
- [8]: O.Lahodny – Sarc. European Federation of Corrosion Publications, n°11, corrosion inhibitors. Page 104-120 (1994).
- [9]: Sonatrach (Division des hydrocarbures) synthèse sur la corrosion à Alrar, le 11 juin (1987).
- [10]: C.de.Waard and D.E.Milliams. Carbonic acid corrosion of steel, corrosion, 31,131 (1975).
- [11]: C.de.Waard and U.Lotz. Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel, corrosion 93, paper 69, NACE, Houston (1993).
- [12]: C.de.Waard and U.Lotz, prediction of CO₂ corrosion of carbon steel, EFC Publication Number 13, Published by the Institute of Materials, London (1994).
- [13]: D.DjelLas (corrosion dans l'industrie des hydrocarbures). 2^{ème} école maghrébine de corrosion, Sidi Fredj (1993).
- [14]: Eric Vrignaud. La détérioration des canalisations(1998).
- [15]: Andrzej Wieckowski, Edward Ghali. Electrochemica acta, vol 28, n°11 page 1627-1633 (1983).
- [16]: A. Wieckowski, E. Ghali, M. Szklarczyk and J. Sobkowski. Electrochem.
- [17]: G.Schmitt, B. Rothmann. Werkstoff Korros. 28, 816 (1977).
- [18]: R. Bouras (corrosion par CO₂ sur une unité de traitement de gaz naturel) 2^{ème} école maghrébine de corrosion, Sidi Fredj (1993).
- [19]: M. Copin, journées techniques d'Alger (protection anticorrosion des canalisations en tubes d'acier) (1984).
- [20]: C.J.Cron and G.A.J.Martin. Petrol Technology, 1033. (1983).
- [21]: J. L. Crolet, M.R. Bonis. Corrosion, vol 39, page 39-45 n°2 (1983).
- [22]: G. Nezzal Thèse docteur ingénieur faculté d'Alger (1972).
- [23]: J.L. Mora-Mendoza, S. Turgoose, Corrosion science, vol 44, page 1223-1246 (2002).
- [24]: G. I. Ogundele, W. E. White. Corrosion 42, 71-78 (1986).
- [25]: M. S. A. Al-Sayed, Ph. D. Thesis, UMIST (1989).
- [26]: K. Videm, A. Dugstad, Mts. Perf. 28, 46-50 (1989).
- [27]: A. Dugstad. Corrosion' 92, paper N°14, USA (1992).

- [28]: I. e. Newton, R. H. Kausler (Eds), NACE T-1-3, PP163-166 (1984).
- [29]: M. L. Johnson, M. B. Thomson. Corrosion' 91, NACE, USA, Paper 268 (1991).
- [30]: E. W. J. Van Humik, B. F. M. Pots, E. L. J. A Corrosion' 96, NACE, USA, paper 6 (1996).
- [31]: Jeans-Louis Crolet et Gerard Beranger .Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages. M150 page 1-21 techniques de l'ingénieur (1998).
- [32]: A. Dubois-Salmon .Chimie de l'état solide . Edition MASSON, Paris New York Barcelone Milan (1978).
- [33]: Anne-Marie Brass, Jacques Chêne et Lionel Coudreuse. Fragilisation des aciers par l'hydrogène mécanismes. M 176. Techniques de l'ingénieur (2000).
- [34]: P. Zoltowski .Electochimica Acta, vol 44, page 4415-4429 (1999).
- [35]: Paul Pascal .Traité de chimie minérale. Tome IX (1933).
- [36]: L. M. Dvoracek .Corrosion, vol 32, n°2, page 64-68 (1976).
- [37]: H. C. Lin, T. M. Ouyang . Corrosion science vol 44, page 2013-2026 (2002).
- [38]: Asahi Kawashima. Corrosion vol 32, n°8, page 321-331 (1976).
- [39]: Z.Szklarska-Smialowska. Pitting Corrosion of metals. (1986).
- [40]: L.J.Antropov and V.F.Panasenko, Itogi Nawgii Tekhniki, Ser; Korziyai Zashchita, ot Korrozii, V4, 46 (1974).
- [41]: André. Desertret. Les aciers inoxydables 2^{ème} école maghrébine de corrosion, Sidi Fredj (1993).
- [42]: Ernest. K. Banks, Jack Winnick. Journal of applied electrochemistry, vol 16, n°4, page 583-590 (1986).
- [43]: R. Gee Z.Y. Chen. . Corrosion Science vil 37, n°12, page 2003-2011 (1995).
- [44]: I.L. Rosenfeld, Inhibitori Korozii, Khimija, Moscow, 307, (1977).
- [45]: Z.A.Iofa, Zashch. Metallov, 6,491 (1970).
- [46]: S. szklarska-Smialowska and E. Lunarska, Werkstoffe und. Korrosion, 32, 478 (1981).
- [47]: J.Morlet, corrosion et anti corrosion, vol 6, page 127-131 (1958).
- [48]: H.H.Uhlig, the corrosion Handbook (1963).
- [49]: H.F. Ayedi. La biocorrosion. 2^{ème} école maghrébine de corrosion, Sidi Fredj (1993).
- [50]: Jean Dhers. Usures, Avaries, corrosion (1978).
- [51]: J.A. Hardy et J.L. Bown .Corrosion, vol 40, n°12, page 650-654 (1984).
- [52]: R.A. Gummow, P.Eng. Journal of atmospheric and solar-terrestrial physics (Article in press), (2002).
- [53]: I. Gurrappa . Journal of alloys and compounds 339, page 241-247 (2002).
- [54]: K. Masamura, S. Hashizume, J.Sael and I. Matsushima. Corrosion vol 43, n°6, pp359-365 (1987).
- [55]: A. Ikeda, S. Mukai, M.Ueda. Corrosion, vol 41, n°4, page 185-192 (1985).
- [56]: A.I.A Sphahani. . Corrosion, vol37, n°6, page 327-334 (1981).
- [57]: A.Ikeda, S.Mukai, Tetsu-to-Hagene, S4186 (1982).
- [58]: R.D. Kane, M. Watkins, D.F. Jacobs and G.L. Hancock .Corrosion vol 33, n°9, page 309-320 (1977).
- [59]: Yuiki Yoshino and Akihiko Ikegaya. Corrosion vol 41, n°2, page 105-113 (1985).
- [60]: P.B.V. Narayan, J.W. Anderegg and O.D. Carlson .Corrosion, vol 39, n°6, pp 236-240 (1983).
- [61]: A.John Sedriks. Corrosion of stainless steels. Edition : INCO research and Development center, New York (1979).
- [62]: G. Riedel, C. Voigt, H. Werner, K.P. Erkel and M.Gunzel. Corrosion science, vol 27, n°6, pp 533-544 (1987).
- [63]: N. Aourass. 5^{ème} Congrès de la sac université de Béjaia 11-13 Mai (1999).

- [64]: G.S. Eklund. J. Electrochem. Soc. 123,170 (1976).
- [65]: G. Wranglen, corrosion science 14, 331 (1974).
- [66]: M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik, A.Szumner. Corrosion science 9, 123 (1969).
- [67]: J. Stewart and D.E. Williams, corrosion science 33, 457 (1992).
- [68]: J.O. Park, S. Matsch, and H. Bohni. Journal of the Electrochemical society, 149 (2) B34-B39 (2002).
- [69]: E.A. Abd .El. Meguid, N.A. Mahmoud, S.S. Abd.El. Rehim. Materials chemistry and physics 63, 67-74 (2000).
- [70]: W.R. Cieslak, and D.J. Duquette. Corrosion, vol 40, n°10, page 545-549 (1984).
- [71]: T.P. Hoar. Corrosion science vol 7, page 341 (1967).
- [72]: T. Shibata and T. Takeyama. Corrosion vol 33, n°7, page 243-251 (1977).
- [73]: V. Mitrovic-Scepanovic, B. Mac Dougall and M.J. Graham. Corrosion science vol 27,n°3, page 239-247 (1987).
- [74]: Précis de corrosion. Jean-Jacques Lamoureux . Edition Beauchemin Itée (1994).
- [75]: R.M. Latanision and J.T. Fouri. Corrosion, vol 33, n°10, page 345-346 (1977).
- [76]: G.M. Florianovich, R.M. Lazorenko-Manevich. Electrochemica acta, vol42, n°5, page 879-885 (1997)
- [77]: J.Bernard, A.Michel, J.Philibert et J.Talbot.Metallurgie Générale (1969).
- [78]: N. Ghimouz morphologie de la corrosion. 2^{ème} école maghrébine de corrosion, Si34-di Fredj (1993).
- [79] : Marcel POURBAIX, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions. First English Edition 1966, Pergamon press Ltd.
- [80] : Proceeding of an International Symposium, Corrosion Science and Engineering. Rapports Techniques. Cebelcor, vol157 RT 297 novembre 1989.
- [81]: J. Besson et J. Guiton, Manipulation d'électrochimie . Edition MASSON et C^{ie} (1972).
- [82]: A. Pourbaix. Corrosion. V27 N°11, P 449-454 (1971).
- [83]: M. Stern. J of Electrochem. Soc. 102, 11, P 609-616 (1955).
- [84]: D. M. Drazic, C. s. Hao; Electrochem. Acta, V27 N°10, P 1409 (1982).
- [85]: N. Sato. Corrosion Science, V31, P 1-19 (1990).
- [86]: G. I. Ogundele, W.E.White. Corrosion, 42, 2, page 71-78 (1986).
- [87]: G. I. Ogundele, W.E.White. Microstrut. Sci, 13, page 379-405 (1986).
- [88]: M. Meziane ; thèse de magister, USTHB (1989).
- [89]: T. Bezghiche; thèse de magister, USTHB (1996).
- [90]: S. B. Lalvani, G. Zhang. Corrosion Science, V37, N°10, P 1567-1582 (1995).
- [91]: H. C. Kuo, D. Landout. Corros. Sci, 19 page 915 (1976).
- [92]: H. Uhlig. Corrosion et protection (1970).
- [93]: Z .Szklarska Smialowska. Corrosion Science Vol 18, P 97-101 (1978).
- [94]: W. F. Rogers, J. A. Rowe. Jr Proc. 4th World Petroleum Congress, HOUSTON, Texas, Section II/G, paper 3, page 479-499 (1955).
- [95]: M. S. A. Al-Sayed. Ph. D. Thesis, UMIST (1989).
- [96]: L. G. S. Gray, B. G. Anderson, M. J. Danysh, P. G. Tremaine. Corrosion 90, NACE, USA, paper 40 (1990).
- [97]: R. Bandy et Van Rooyen. Corrosion V39, N°6 (1983).
- [98]: P. L. Menaul ; Oil and Gaz. J, 46, 27, page 80-81 (1944).
- [99]: H. E. Waldrip; Corrosion, 4, 12, page 611-617 (1948).
- [100]: N. Hackerrman, D. A. Schoc; Ind and Eng Chem, 39, 7, page 863 (1947).
- [101]: K. J. Vetter. Electrochemical-Kinetics P156, Academic Press. LONDON (1967).
- [102]: T. Erdey. Bruz, M. Volmer, Z. Physic. Chem, 150 A, P 203 (1930).

- [103]: J. Heyrowski, Rec. Trav. Chim (Pays bas), N°46 page 582 (1927).
- [104]: J. L. Crolet, M. Bonis. Métaux, Corrosion, Industrie, 685, page 282-294 (1982).
- [105]: K. Satoh, K. Yamamoto, N. KAGAWA. Corrosion/83, paper 56, NACE, HOUSTON, Texas (1983).
- [106]: T. Bezhiche, F. Kermiche (5^{ème} congrès de la Sac, université de Bejaia, 11-13 Mai (1999).
- [107]: J.O.M.Bockris et A.K.N.Reddy. Modern Electrochemistry, vol 2, Aplenum Rosetta, Edition PLENUM PRESS, New-york (1973).
- [108]: Herbert. H. Uhlig. Corrosion and Corrosion Control (1971).
- [109]: C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald J. Electrochem. Soc, 128, 1187-1194 (1981).
- [110]: G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza, S. Torchio. Corros. Sci, V12, P 495 (1972).
- [111]: G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Brunoro, G. P. Bolognesi. Thin Solid Films, V13, P131 (1972).

