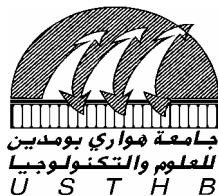


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCH SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARI BOUMEDIENE»
FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

en **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie des Matériaux**

Par

Nabila CHERMAT Ep. AOURASSE

Sujet

**ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDIFICATION SUR LA
CORROSION DES TUBINGS A 13 % CHROME (Cr) ET DE SON
INHIBITION**

Soutenue le 10/09/2008, devant le jury composé de :

F. HELLAL	Professeur, E.N.P.	Président
R. KESRI	Professeur, U.S.T.H.B	Directeur de Thèse
M. KERKAR	Professeur, Université de BEJAIA	Examineur
A. BENCHETTARA	Professeur, U.S.T.H.B	Examineur
N. BOUTAREK	Maître de Conférences, U.S.T.H.B	Examineur
L. AMARA	Maître de Conférences, U.S.T.H.B	Examineur



À ma mère et mon père pour leur amour et leur soutien tout au long de ces années.

À mon mari Malek pour m'avoir donné la force et le courage de relever ce défi.

À mes enfants Amine, Anis et Aymen, qui m'ont donné beaucoup de joie.

À Fazia et Abdelkrim, pour leur présence et leur aide inconditionnelles.

À ma sœur Fatma Zohra, son mari Lazhar ainsi que leurs enfants Yasmine, Besma et Borhane pour leur soutien indéfectible.

À mes frères et sœurs, ainsi qu'à toute la parenté.

À mes beaux parents.

À ma belle famille.

À tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale, équipe Métallurgie Structurale, de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, sous la Direction du Professeur R. KESRI.

Les caractérisations métallographiques et électrochimiques ont été réalisées au Centre de Recherche et Développement de Sonatrach.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur R. KESRI, pour les précieux conseils qu'elle a su me prodiguer, notamment la disponibilité et la patience dont elle a fait preuve à mon égard, qui ne se sont jamais démenties tout au long de ces années. Sans ses encouragements et ses recommandations, ce travail n'aurait pas pu voir le jour.

Qu'il me soit également permis d'exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur F. HELLAL, Professeur à l'ENP, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

A M. KERKAR, Professeur de l'Université de Bejaia, Monsieur A. BENCHETTARA, Professeur à l'USTHB, Madame N. BOUTAREK, Maître de Conférences à l'USTHB et Madame L. AMARA, Maître de Conférences à l'USTHB, je tiens à exprimer mes plus respectueux remerciements, pour avoir voulu accepter d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs observations. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude.

Que Monsieur M. KARA soit également vivement remercié pour sa contribution dans la caractérisation électrochimique du tubing à 13% Cr, ainsi que Madame

F. ABDOUN, Traductrice au CRD et Monsieur A. ABDOUN, Spécialiste en Information Scientifique et Technique au CRD, pour leurs aides précieuses et judicieuses.

Je serai impardonnable de ne pas faire part de ma profonde reconnaissance à Monsieur E. GHALI, Professeur à l'Université Laval de Québec (Canada), pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et mis à ma disposition tous les moyens pour actualiser la recherche bibliographique. Je tiens également à le remercier pour m'avoir fait bénéficier de ses précieux conseils.

J'adresse mes remerciements à Monsieur R. SIACI, Directeur du Centre de Recherche et Développement de Sonatrach de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail.

J'adresse également mes remerciements aux collègues de la Direction Traitements des Hydrocarbures, de la Direction de la Recherche et du Département Technique (Atelier Mécanique) ainsi qu'à l'ensemble du personnel qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à assurer mes amis (es) Louise, Sabrina, Fatiha, Abdelkrim, Fatiha, Malika, Ghania et Kaddour de ma profonde affection, pour leur encouragements et leur soutien moral. Qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance.

Je ne saurais terminer ces lignes de remerciements sans citer mon beau frère LAZHAR, ma famille, ma belle famille pour leur soutien moral et, plus particulièrement, mon mari et mon fils Mohamed Amine pour les nombreux sacrifices qu'ils ont dû consentir pour m'encourager à mener à bien ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale

Pages

Chapitre I

I. GENERALITES

I.1.	Aciers inoxydables martensitiques	7
I.1.1.	Caractéristiques et propriétés des aciers inoxydables martensitiques	8
I.1.2.	Effet de la composition chimique sur les caractéristiques et les propriétés des aciers inoxydables martensitiques	8
I.1.3.	Effet des éléments d'alliages sur les caractéristiques et les propriétés des aciers inoxydables martensitiques	11
I.1.4.	Influence des traitements thermiques sur les propriétés des aciers inoxydables martensitiques	20
I.2.	Comportement à la corrosion des aciers inoxydables martensitiques	21
I.2.1	Effet des inclusions sur la résistance à la corrosion	22
I.2.2.	Effet de la composition chimique et des traitements thermiques sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables martensitiques	23
I.2.3.	Corrosion des aciers inoxydables en milieux aqueux	26
I.2.4.	Comportement anodique des aciers inoxydables	27
I.2.5.	Effet de Cl^- sur le comportement à la passivation	29
I.2.6.	Influence des éléments d'alliages sur la passivation des aciers inoxydables martensitiques exposés à des solutions de HCl	30
I.2.7.	Rôle des cations métalliques sur la résistance à la corrosion en présence de HCl	31
I.2.8.	Influence de HCl sur la corrosion par piqûres des aciers inoxydables martensitiques	32
I.3.	Protection contre la corrosion des aciers inoxydables martensitiques	33
I.3.1	Inhibition de la corrosion acide des aciers inoxydables martensitiques	35
I.3.2.	Mécanisme d'inhibition de la corrosion acide	37

Chapitre II

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1.	Techniques de caractérisation et d'analyse	39
II.1.1.	Spectroscopie de fluorescence de rayons X	39
II.1.2.	Analyseur de carbone	40
II.1.3.	Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB)	40
II.1.4.	Spectrométrie d'absorption atomique	41
II.1.5.	Essais mécaniques	41
II.2	Techniques électrochimiques	42
II.2.1.	Mesures de potentiel de corrosion à l'abandon	42
II.2.2.	Potentiocinétique	42

II.2.3.	Tracé des droites de Tafel	44
II.2.4.	Tracé des courbes de résistance de polarisation linéaire	44
II.2.5.	Conduite des mesures électrochimiques	45
II.3.	Tests d'immersion	47
II.3.1.	Préparation des échantillons	47
II.3.2.	Dispositif expérimental	47
II.3.3.	Conduite des tests d'immersion	47

Chapitre III

III. CARACTERISATION METALLURGIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DU TUBING A 13% Cr

III.1.	Caractérisation métallurgique	49
III.1.1	Introduction	49
III.1.2	Résultats et discussions	50
III.1.2.1.	Compositions chimiques	50
III.1.2.2.	Microstructures	53
III.1.2.3	Caractéristiques mécaniques	53
III.2.	Caractérisation électrochimique	55
III.2.1.	Introduction	55
III.2.2.	Résultats et discussions	56
III.2.2.1.	Evolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps	56
III.2.2.2.	Résistance de polarisation linéaire	58
III.2.2.3.	Effet des éléments chimiques sur la vitesse de corrosion	58
III.2.3.	Conclusion	64

Chapitre IV :

IV. ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DU TUBING A 13% Cr

IV.1.	Introduction	67
IV.2.	Résultats et discussions	67
IV.2.1.	Caractérisation électrochimique du tubing à 13% Cr exposé à HCl	67
IV.2.1.1.	Evolution du potentiel de corrosion à l'abandon	67
IV.2.1.2.	Comportement potentiodynamique	69
IV.2.1.3.	Caractéristiques électrochimiques	71
IV.2.1.4.	Comportement potentiocyclique	72
IV.2.2.	Effet des éléments chimiques sur le comportement à la corrosion du tubing à 13% Cr	75
IV.2.2.1.	Caractérisation des électrodes corrodées	76
IV.2.2.2.	Détermination de la nature des produits de corrosion	79
IV.2.2.3.	Comportement potentiodynamique dans une solution à 0.1N HCl	81
IV.2.3	Etude pondérale du tubing à 13% Cr	83
IV.2.3.1.	Effet du temps d'exposition sur les pertes en poids	83
IV.2.3.2.	Effet de la concentration en HCl sur les pertes en poids	84
IV.2.3.3.	Examen morphologique de la surface des coupons de corrosion	85
IV.2.3.4.	Caractérisation des piqûres superficielles	86
IV.3.	Conclusion	90

Chapitre V

V. ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION

V.1.	Introduction	94
V.2.	Résultats et discussions	94
V.2.1.	Caractéristiques électrochimiques	94
V.2.2.	Effet de la concentration en HCl sur l'inhibiteur de corrosion	98
V.2.3.	Effet de la concentration en inhibiteur de corrosion sur le potentiel	101
V.2.4.	Effet de la concentration en HCl sur la densité de courant de corrosion	105
V.2.5.	Effet de la concentration en HCl sur les taux d'inhibition	106
V.3.	Conclusion	110
CONCLUSION GENERALE		111
BIBLIOGRAPHIE		115

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Au cours du dernier quart de siècle, le champ d'utilisation des aciers inoxydables s'est sensiblement élargi, suite aux investigations menées par les industriels et les chercheurs. Ces derniers ont amélioré les techniques de fabrication et ont développé les méthodes de recherche en laboratoire, qui ont contribué à mieux cerner le phénomène de la corrosion et à mettre au point de nouvelles nuances répondant à des exigences de plus en plus sévères et strictes.

Les progrès les plus significatifs enregistrés à ce niveau, concernent essentiellement les aspects liés à l'élaboration, à la coulée, à la transformation à chaud, aux méthodes modernes de l'examen de la structure et aux techniques électrochimiques relatives à l'étude de la corrosion [1].

Les progrès accomplis dans l'élaboration ont permis le développement de nuances moins nobles, en substitution aux nuances plus coûteuses. Parmi les nuances les plus courantes, nous citons celle des aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr. Cette nuance est destinée, en particulier, à l'industrie pétrolière et a pour avantage de résoudre un certain nombre de problèmes liés à la corrosion par CO₂. Depuis quelques années, cette nuance a évolué vers des compositions améliorées contenant, en général, une faible teneur en carbone, du nickel et de l'azote [2-6]. Cette modification au niveau de la composition chimique a eu pour effet d'améliorer la résistance à la corrosion. Son élaboration a exigé une grande précision dans la composition chimique et le dosage correspondant.

Les aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr ont été introduits dans les champs algériens de production des hydrocarbures, en raison de la complexité des conditions d'emploi et de l'agressivité de l'environnement. En effet, ces tubings sont utilisés dans des puits producteurs de gaz, à une profondeur comprise entre 2000 et 3800 mètres, et

sont soumis d'une part, à une température en surface entre 40 et 50°C et entre 100 et 140°C en profondeur et, d'autre part, à une pression de 200 à 420 kg/cm² et à un environnement de gaz carbonique dont la concentration molaire varie entre 0.6% et 8%.

Dans l'un des champs de production de gaz de Rhoude-Nouss (Ouargla), les tubings en acier au carbone ont été déclassés car considérés comme non performants. Leur durée de vie a été réduite de dix ans à six mois. L'action destructive de la corrosion a provoqué, dans de nombreux cas, l'arrêt de la production, générant des pertes considérables.

Le problème de corrosion détecté au niveau de ces puits producteurs du gaz est du type localisé. Il est attribué, principalement, à la présence de l'agent chimique corrosif: le dioxyde de carbone [7]. La solution préconisée pour ce type de problème est le recours systématique à l'emploi des tubings en acier inoxydable à 13% Cr, tout en tenant compte, bien entendu du rapport qualité /prix.

De nombreux travaux ont montré que cet acier possède une meilleure résistance à la corrosion par CO₂ par rapport au tubing en acier au carbone [8-12]. Néanmoins, ce type d'acier est sensible non seulement à la corrosion par piqûres en présence de Cl⁻, mais aussi à la fragilisation par hydrogène d'où des travaux de recherche sont menés pour améliorer et développer ses performances [13-17]. Cependant, la préoccupation majeure de l'industriel exploitant réside au niveau du problème de la corrosion par HCl du produit importé. Ce dernier est exposé au HCl, lors des opérations de stimulation par acidification des puits afin de restaurer la production et ce, en dépit de la pratique quotidienne qui recourt à l'injection des inhibiteurs de corrosion pour protéger les équipements [18-23].

L'objet de notre étude se rapporte notamment au problème de corrosion des tubings commerciaux à 13% Cr destinés aux champs de production de gaz de Rhoude-Nouss, et

dont l'acquisition est faite auprès d'un fournisseur japonais. Certains lots de ces tubings ont subi une corrosion avant même leur utilisation et que les conséquences qui en découlent lors de l'exploitation et de la maintenance des puits n'ont pas pu être cernées.

Bien que des études d'expertise et de contre expertise, réalisées à la fois par le fournisseur [24,25] et par le Centre de Recherche et Développement de Sonatrach [26], étaient unanimes à admettre que le produit était conforme par sa composition chimique et ses propriétés mécaniques selon la spécification américaine (API5CT) [27] prévu pour la conclusion de l'achat, il n'en demeure pas moins qu'une corrosion à la base a été observée sur le produit.

Compte tenu de cette non conformité, nous avons entrepris des travaux d'investigation pour étudier les caractéristiques métallurgiques, les propriétés mécaniques ainsi que le comportement à la corrosion de ce produit importé, avec et sans protection.

Le présent travail est structuré autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre présente un rappel sur l'état actuel des connaissances dans le domaine des aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales, qui ont servi pour mener à bien ce travail. Il s'agit des techniques de caractérisation, d'analyse, des techniques électrochimiques et des tests d'immersion.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la caractérisation du tubing à 13% Cr. La finalité de ce chapitre est d'établir une analyse comparée des propriétés métallurgiques, mécaniques et électrochimiques opérée sur trois coulées identifiées par les lots A, B et C issus de ce produit importé.

Le quatrième chapitre présente l'étude du comportement à la corrosion du tubing à 13% Cr. Ce chapitre comporte trois parties. La première partie porte sur la caractérisation électrochimique du lot A du tubing à 13% Cr en utilisant les cinq concentrations en HCl (6, 7.5, 9, 12 et 15%), qui sont les plus usitées dans les traitements de stimulation par acidification des puits producteurs de gaz. La finalité de cette partie est de déterminer l'influence de HCl sur les caractéristiques électrochimiques de façon à mieux appréhender la compréhension de ce phénomène de corrosion acide. La seconde partie présente une tentative d'étudier l'effet des éléments chimiques contenus dans cet alliage sur la résistance à la corrosion. La troisième partie présente une étude pondérale qui a permis d'établir une image quantitative et qualitative du comportement à la corrosion du tubing commercial.

Le cinquième chapitre présente l'étude de l'effet de HCl sur l'inhibition de la corrosion par rajout d'inhibiteur de corrosion. Dans ce chapitre, nous rapportons les investigations menées sur un inhibiteur de corrosion commercial jugé le plus performant, en référence aux rapports techniques établis par des laboratoires étrangers [21, 22]. Ces investigations comportent le tracé des courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion et le tracé des courbes de résistance de polarisation linéaire. Le but attendu est de déterminer l'effet de HCl sur les caractéristiques électrochimiques et sur les taux d'inhibition de la corrosion.

L'intérêt du présent travail est que nous avons contribué à identifier l'origine de la corrosion et la cause de la qualité non constante du tubing commercial à 13% Cr, acquis auprès d'un fournisseur japonais. Aussi, nous avons tenté de déterminer l'effet de HCl sur le comportement à la corrosion de ce produit importé sans et avec protection.

CHAPITRE I

GENERALITES

Chapitre I**I. GENERALITES****I-1. ACIERS INOXYDABLES MARTENSITIQUES**

Les aciers inoxydables martensitiques sont recherchés pour des applications spéciales, à cause de leur résistance à la corrosion et de leurs propriétés mécaniques spécifiques qui se caractérisent par une résistance à l'abrasion et une bonne résistance à la fatigue. Parmi les familles d'aciers relevant de cette classe, nous citons les aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr, qui sont le plus souvent utilisés dans la production des hydrocarbures. Les tubings constituent l'une d'elles, et sont les plus recommandés pour des applications nécessitant un compromis entre la résistance à la corrosion par dioxyde de carbone (CO₂) et les propriétés mécaniques à des températures inférieures à 150°C [6].

Le développement de cette nuance d'acier est lié à deux propriétés fondamentales [28]. Il s'agit des hautes caractéristiques mécaniques obtenues par des traitements thermiques généralement simples et la résistance à la corrosion.

Actuellement, des améliorations notables sont apportées à la nuance conventionnelle, particulièrement au niveau de la composition chimique, des traitements thermiques, et des procédés d'élaboration. Ces améliorations ont permis d'obtenir une résistance à la corrosion supérieure à celle de l'acier conventionnel à 13% Cr, se rapprochant ainsi, des nuances austénitiques classiques 18Cr-10Ni ou de la 18Cr-12Ni-Mo et de celle des aciers duplex présentant le même niveau de contraintes [11].

I-1-1. Caractéristiques et propriétés des aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques sont essentiellement formés de Fe-Cr-C avec un taux en chrome compris entre 10 et 18% Cr pour des teneurs en carbone inférieures ou égales à 0.2% en poids. La balance entre le chrome et le carbone assure une structure austénitique à haute température qui peut se transformer en une structure martensitique à des températures de refroidissement bien définies [29-33].

Les aciers inoxydables martensitiques font partie de la famille des alliages ferreux contenant 70 à 80% de fer. Ce sont des matériaux durs et peu fragiles, autrement dit, ils présentent un bon compromis entre dureté/ténacité/rigidité. La résistance à la rupture de ces aciers est de 400 à 2000 MPa ; la résistance au choc est bonne, le module d'élasticité est de 210 GPa. Ces propriétés découlent pour une large part de leur composition à base de fer et qui se trouvent amplifiées par l'existence d'une structure martensitique, adoucie par la présence du nickel [28].

I-1-2. Effet de la composition chimique sur les caractéristiques et les propriétés des aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables sont des alliages à base de fer, à température ambiante de 20°C, le fer non allié est constitué de fer cubique centré ou « Fe_α », qui se transforme en fer cubique à face centrée « Fe_γ » à 906°C. Les aciers à base de fer α correspondent à des aciers ferritiques; les aciers à base de fer γ sont austénitiques.

La composition chimique est considérée comme l'un des paramètres déterminants sur la structure métallurgique des aciers inoxydables ; elle est, en général, constituée d'une variété de combinaisons d'éléments chimiques appelés éléments d'alliages. Il existe des éléments chimiques qui influencent plus ou moins la structure de l'acier ; certains

favorisent le maintien du Fe_α , par contre d'autres jouent le rôle de stabilisateurs de Fe_γ . C'est pourquoi, la sélection de ces éléments est déterminante sur l'état structural.

Associé à un choix judicieux de traitement thermique, la structure pourrait recouvrer ses caractéristiques mécaniques optimales. C'est aussi l'état structural qui détermine, dans une certaine mesure, les propriétés physiques et la résistance à la corrosion [32, 33, 35]. C'est pourquoi, il est déterminant de connaître l'effet des éléments d'alliages non seulement sur la structure de l'acier inoxydable selon leur nature et leur quantité mais aussi, sur la tenue à la corrosion dans différents milieux.

Confrontés à une réalité complexe due à la présence de n éléments chimiques dans les alliages industriels, il a été retenu le principe de séparer les éléments chimiques constituant la composition chimique d'un alliage donné en deux groupes:

- Groupe d'éléments α -gènes qui favorisent le maintien du Fe_α , de structure cubique centrée. Ce groupe contient le Cr, Si, Al, Mo, Ti, W et V.
- Groupe d'éléments γ -gènes qui stabilisent le fer γ de structure cubique à face centrée. Ce groupe comporte le Ni, C, Mn, Cu et Co.

Cette approche basée sur l'idée de partage des éléments chimiques, menée entre α -gènes et γ -gènes, permet d'analyser l'effet de ces éléments sur les transformations de constituants structuraux. Le pouvoir γ -gène ou α -gène n'est pas identique pour les éléments chimiques, ce qui a conduit à des relations permettant le calcul de l'équivalent en chrome et l'équivalent en nickel [36, 37].

Le calcul de l'équivalent en nickel est basé sur la détermination de la somme des pourcentages en poids des diverses additions γ -gènes. Chaque pourcentage est affecté

d'un coefficient correcteur compte tenu du fait que le pouvoir γ -gène des divers éléments n'est pas identique (cas du carbone par rapport au nickel). De même que pour les éléments α -gènes, le calcul de l'équivalent en chrome tient compte de la somme des teneurs pondérales des additions α -gènes affectées d'un coefficient correcteur (Si est plus α -gène que le Cr) [37].

A partir de ces constatations, Schaeffler [37] a établi des relations permettant le calcul du Cr équivalent et Ni équivalent qui se présentent comme suit :

$$\text{Ni équivalent} = \% \text{ Ni} + 30 (\% \text{ C}) + 0.5 (\% \text{ Mn}) + 30 (\% \text{ N})$$

$$\text{Cr équivalent} = \% \text{ Cr} + 2(\% \text{ Mo}) + 1.5 (\% \text{ Si}) + 0.5 (\% \text{ Nb})$$

Grâce à ces deux relations, Schaeffler a tracé le diagramme équivalent en Cr/équivalent en Ni pour le dépôt de soudure dans le cas des aciers inoxydables austénitiques (Figure 1).

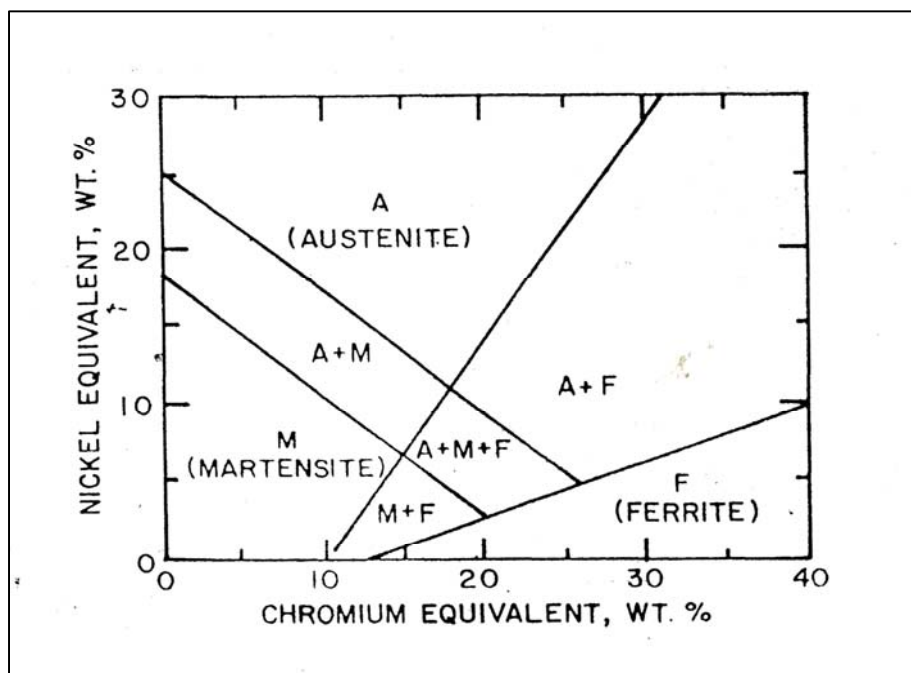


Figure 1. Diagramme de phase établi par Schaeffler [37]

Bletton [30] a procédé à la correction des équations de Schaeffler. Il a établi un diagramme de phase des aciers inoxydables en fonction du C équivalent et Ni équivalent corrigés. Les relations corrigées par Bletton sont les suivantes [30].

$$\begin{aligned} \text{Ni équivalent} &= \%Ni + 30(\%C) + 0.5 (\%Mn) + 25(\%N) + 0.3 (\%Cu) + \%Co \\ \text{Cr équivalent} &= Cr + 1.5(\%Mo) + 2(\%Si) + 1.75(\%Nb) + 5(\%V) + 5.5(\%Al) + 1.5(\%Ti) + 0.75(\%W) \end{aligned}$$

Les diagrammes de phase tracés à partir de l'idée de partage en éléments α -gènes et γ -gènes, ont permis de prédire la structure des aciers inoxydables en se référant à la composition chimique formulée et souvent avant même de procéder à son élaboration [36].

I-1-3. Effet des éléments d'alliages sur les caractéristiques et les propriétés des aciers inoxydables martensitiques

Il est généralement admis que quatre (04) éléments chimiques fondamentaux favorisent la tenue à la corrosion des aciers inoxydables [29]. Il s'agit des éléments chrome (Cr), molybdène (Mo), nickel (Ni) et carbone (C).

Le chrome (Cr) est l'élément d'alliage le plus important dans la composition chimique des aciers inoxydables. Au-delà de 10.5%, il confère à l'acier une bonne résistance à la corrosion par piqûres et le protège des effets de l'oxydation. Cette propriété s'améliore progressivement avec l'augmentation de la teneur en Cr (Figure 2) [36, 37, 39].

C'est un élément non seulement stabilisateur de $Fe\alpha$ mais il est à l'origine de la passivation par la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier. Lefèvre [29] a rapporté que les besoins du marché ont consacré deux niveaux de teneur critiques en Cr,

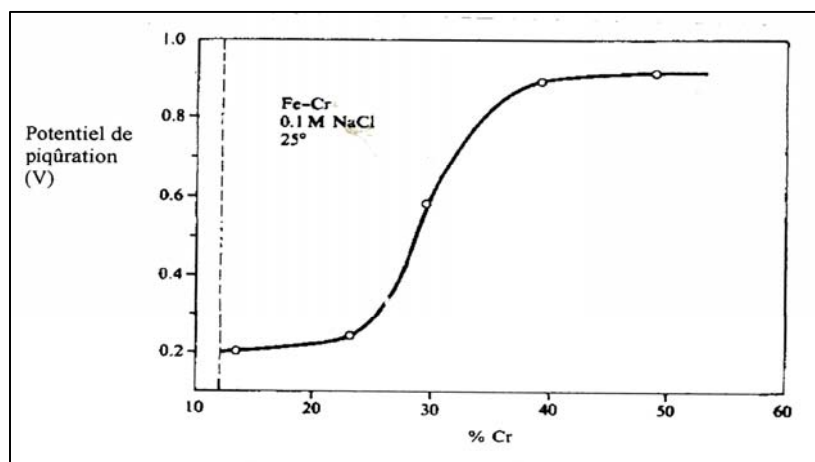


Figure 2. Effet de la teneur en Chrome (Cr) sur le potentiel de piqûration de l'alliage Fe-Cr dans 0.1 M NaCl à 25°C [36]

le 13% et le 17%. Actuellement, la teneur maximale possible retenue pour les alliages est d'environ 30%.

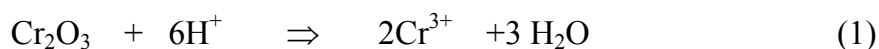
La concentration critique en Cr ajoutée aux alliages, constitue un phénomène qui a suscité l'intérêt des scientifiques. En effet, les alliages à 13% Cr sont caractérisés aussi bien par un changement important dans la résistance à la corrosion. D'autres teneurs en Cr (17 à 20% et 27 à 28%) correspondent à des changements notables à la passivation et à la résistance à la corrosion par piqûres.

En ce qui concerne l'augmentation de la résistance à la corrosion par l'accroissement de la teneur en Cr au-delà de 13% Cr, elle s'explique par l'enrichissement de la surface du film passif par l'oxyde de Cr. Quant à l'existence des concentrations critiques, elle peut être justifiée par l'effet de la structure cristallographique des alliages Fe-Cr, considéré comme étant la justification probable [39].

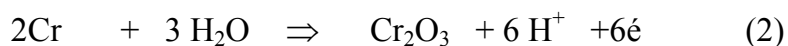
Dans cette optique, Masatoshi Kato [40] a démontré que le comportement à la corrosion du Cr à l'état pur (99.83%) jouit d'une meilleure résistance à la corrosion que l'alliage Fe-

30Cr dans la solution de HCl à différentes concentrations (5, 10 et 15%). Cependant, l'accroissement de la concentration en HCl entraîne l'accélération du courant de dissolution actif et l'augmentation de la densité du courant de passivation en raison du déroulement des réactions suivantes:

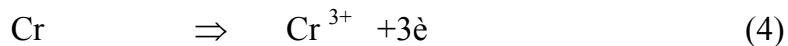
Le film protecteur Cr_2O_3 réagit avec les protons selon la réaction (1).



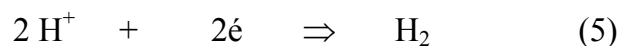
Le métal pur en contact de l'eau et de l'oxygène forme Cr_2O_3 suivant la réaction 2 et 3.



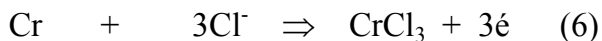
La réaction anodique du Cr pur se produit suivant la réaction, électrochimique (4)



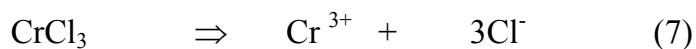
La réaction de réduction d'hydrogène est présentée par la réaction (5)



Le Cr en contact avec les ions de Cl^- réagit et libère trois électrons:



Le produit de cette réaction CrCl_3 se décompose selon la réaction :



Le molybdène est un élément α -gène. Il améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieu réducteur. En présence d'ions halogènes, il améliore en particulier la corrosion par piqûres. De plus, il augmente la résistance mécanique à chaud.

Dans les milieux acides et basiques, la surface du molybdène se couvre rapidement en MoO_5 qui s'oxyde d'une manière conséquente en MoO_3 . Hull a démontré l'existence de deux films d'oxydes: MoO_2 et MoO_3 dans les milieux basiques [41]. S'agissant d'un milieu acide, la couche d'oxyde MoO_3 formée est très fine et sa capacité à protéger est très faible.

L'addition de Mo dans les aciers inoxydables austénitiques (Fe-Cr-Ni), augmente la résistance à la corrosion par piqûres [42], mais une teneur adéquate de Mo est exigée pour la passivation de ce type d'acier, dans une solution à 1N HCl. Le film passif ainsi formé a une meilleure résistance à la corrosion par piqûres, en comparaison avec celui obtenu dans une solution H_2SO_4 . Aussi, l'épaisseur de ce film augmente avec l'accroissement de la teneur en Mo dans l'acier Fe-Cr-Ni [43]. Ce qui explique d'ailleurs le fait, que le rajout de Mo dans des aciers inoxydables de haute pureté diminue la densité de courant critique.

Dans le milieu acide chloruré, Mo augmente d'une manière significative la résistance à la corrosion par piqûres, cependant le mécanisme n'est pas bien maîtrisé. Néanmoins, deux approches sur l'action du Mo sont rapportées dans la littérature [44]. Il s'agit d'une part du modèle de film passif bipolaire proposé par Clayton et, d'autre part, celui de SVIM (the Solute-vacancy interaction model), avancé par MacDonald, qui se réfère au modèle du défaut d'un point (PDM) pour la croissance et la rupture du film passif sur le métal [44].

Il est à noter que le coût de Mo en tant qu'élément d'addition revient trop cher, et que son utilisation n'est pas toujours justifiée. Partant de ce constat, les travaux de recherche sont

orientés vers d'autres éléments d'alliages plus économiques, susceptibles de remplacer efficacement le Mo.

Le Nickel (Ni) est un élément γ -gène. Il contribue en fonction de sa teneur, à l'élargissement du domaine d'existence de l'austénite, et ce jusqu'aux températures inférieures à 20°C. Il intervient également sur l'équilibre de la structure en faisant passer de la ferrite à l'austénite. Aussi, le Ni améliore la résistance à la corrosion et renforce, en particulier, la résistance à la corrosion sous tension.

Lefèvre [29] a rapporté que pour les premières étapes de l'amorçage des piqûres, le Ni exerce une action négligeable, toutefois, il améliore la résistance à la corrosion acide, notamment en situation de corrosion caverneuse.

Le carbone (C) est un élément essentiel non métallique et γ -gène. Il élargit fortement le domaine austénitique. A des teneurs basses, son effet est d'environ 30 fois supérieur à celui du nickel. Cet élément détermine la résistance à la corrosion inter-granulaire. L'apparition de ce phénomène dépend des conditions de mise en application. Pour des raisons de simplicité, la tendance actuelle, va dans le sens de l'élimination de ce risque; cela est possible en utilisant l'une des deux méthodes : la première consiste à opter pour une très basse teneur en carbone inférieure à 0.03%, telle que dans le cas des aciers austénitiques et, la seconde méthode se base sur le principe de piégeage du carbone par des éléments carburigènes en introduisant du titane et/ou du niobium. Il reste entendu que la teneur en carbone est dans la plupart des cas maintenue très basse pour des raisons de corrosion chimique [1, 32, 33].

Le manganèse (Mn) stabilise le Fe γ . Il rend difficile la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers Cr-Ni et, lors des sollicitations mécaniques aux basses températures. En général, les aciers inoxydables ne contiennent pas des teneurs élevées en

Mn (moins de 1%). Son addition a pour but de le combiner avec le soufre pour former des inclusions de sulfure de manganèse (MnS), destinées à prévenir les problèmes qui risquent de se poser au cours du travail à chaud de l'acier [45]. Le manganèse n'exerce pas une influence reconnue sur la tenue à la corrosion. Cependant, Miyaraha [45] a montré que, sur les aciers à 12% Cr avec des teneurs en Mn compris entre 0% et 30%, le Mn possède un faible effet sur la densité de courant de passivation et sur le domaine de passivation. Kemp [46] a abouti à la même conclusion pour les aciers à 17 et 20% Cr contenant de 3 à 9% Mn. Quant aux tests électrochimiques réalisés sur les aciers inoxydables à 17 et 20% Cr, ils ont montré que l'addition de Mn n'a pas d'effet sur la passivation des alliages Fe-Cr-Mn dans des milieux acides oxydants et réducteurs [46]. Par conséquent, il est permis d'avancer que l'effet de Mn sur la résistance à la corrosion par piqûres des alliages Fe-Cr-Mn est ambigu et fait l'objet de débats et de discussions.

Il est intéressant de citer les travaux de Wright [47] qui ont porté sur la réalisation d'un programme de développement d'un acier inoxydable microduplex Fe-Cr-Mn de structure ferrito-martensitique dotée d'une stabilité suffisante pour produire une ductilité et une résistance à la corrosion modérée. Dans cette perspective, Wright a réussi à élaborer un alliage microduplex Fe-11.5% Cr 3% Mn contenant une faible teneur en carbone, en azote et en titane en tant qu'élément stabilisateur de l'alliage. Ce dernier a une résistance à la rupture de 550 MPa, une limite d'élasticité de 650 MPa, un taux d'allongement de 20% et une bonne soudabilité. Ce qui a permis de conclure que le manganèse est un élément potentiel qui peut remplacer le nickel dans les alliages Fe-Cr.

L'azote (N) est un stabilisateur d'austénite. Il agit comme le carbone. La solubilité de l'azote augmente avec l'accroissement de la teneur en Cr dans les aciers au Cr et au Cr-Ni. Dans les aciers austénitiques, l'azote accroît la stabilité de l'austénite ainsi que les caractéristiques mécaniques sans pour autant compromettre les valeurs de la ténacité. Il est bien établi que cet élément d'alliage améliore la résistance à la corrosion des aciers

austénitiques et martensitiques [48]. Une substitution partielle du carbone à l'azote, dans cette classe d'aciers, semble augmenter les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion. Bien que le mécanisme par lequel l'azote agit sur la résistance à la corrosion n'est pas bien cerné, il est bien établi qu'il existe une synergie entre l'azote et le molybdène [48].

Le silicium (Si) est un élément α -gène. Il est classé parmi les principaux constituants pour le fer, la fonte et les aciers. Sa teneur dans les aciers varie, en général, de 0.5 à 1%. Les alliages métalliques contenant de fortes teneurs en Si, trouvent une large application dans le domaine de l'engineering, qui exige une grande résistance chimique du matériau dans des acides corrosifs

Par ailleurs, le silicium est connu pour son aptitude à améliorer la résistance à l'oxydation à chaud. A des teneurs élevées (au-delà de 15%) et dans certaines conditions, il augmente la résistance à la corrosion en favorisant la formation d'un film résistant constitué de SiO_2 [49, 50]. Il a été démontré que les alliages constitués de système Fe-Si avec des teneurs supérieures à 25 at.% en Si forme des Cr-Silicides, ces derniers peuvent avoir une résistance à la corrosion intéressante pour les alliages destinés à des opérations en milieu acide [51].

Il est à signaler que le silicium figure parmi les éléments dont l'influence a été largement étudiée. Le silicium possède l'affinité maximale à l'oxygène, comparativement au chrome et au fer ; il est considéré comme le concurrent potentiel du Cr et du Fe, par conséquent, dans les alliages de fer, SiO_2 est la seule phase d'oxyde susceptible de se former. La stabilité chimique de ces alliages à base de Fe-Cr est dépendante de la teneur en Si introduite. Pour des teneurs en Si inférieures à 1%, l'oxyde de Cr (Cr_2O_3) est en équilibre avec le système Cr-Si [49].

Aussi, il est utile de noter que le silicium est considéré comme l'un des éléments qui exerce un effet similaire que le Mo: il augmente la résistance à la corrosion par piqûres, et améliore la résistance à la passivation des aciers [43]

Le vanadium (V) est un élément α -gène et carburigène. Il réagit avec le carbone dans les aciers et forme des carbures résistants sous l'effet de la température. Ces carbures se répartissent uniformément dans l'alliage augmentant sa résistance mécanique à chaud. Cet élément chimique facilite la formation de la structure à grains fins. Son introduction dans l'acier se fait en faible quantité pour le rendre insensible à la surchauffe. Le vanadium est reconnu comme un des éléments résistant à la corrosion compte tenu du fait qu'il favorise la passivation dans l'eau de mer et dans les solutions aqueuses diluées de HCl [29, 51, 52].

Le titane (Ti) est complexe de par ses effets. En solution solide, le titane est α -gène. Il favorise la formation de la ferrite et stabilise le carbone [53]. Cet élément se combine avec le carbone dans les aciers ferritiques et austénitiques pour former un carbure de titane et avec l'azote pour former un nitrure de titane, dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion intergranulaire; il réduit la teneur en solution solide des éléments γ -gènes [51, 52].

Le niobium (Nb) est un élément α -gène ; il se combine également avec le carbone dans les aciers au Cr et au Cr-Ni et contribue à l'amélioration de la résistance à la corrosion intergranulaire et par voie de conséquence, il stabilise le carbone à l'instar du Ti [53].

Le cuivre (Cu) est additionné aux aciers austénitiques, dans des cas particuliers, pour améliorer la résistance à la corrosion, ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid. Il est cité parmi les éléments chimiques présents dans le métal, qui peuvent affecter la résistance à la corrosion d'une manière moins accentuée que celle du Mo. En effet, il

possède une grande stabilité thermodynamique par rapport à d'autres éléments chimiques. A l'instar du Mo, il augmente la résistance à la corrosion des alliages à base de Fe et Ni dans l'état actif, et améliore la passivation.

Dans l'état passif du métal, le cuivre perd sa stabilité thermodynamique et sa dissolution est néanmoins décélérée. Ce comportement est expliqué par la formation des liaisons chimiques entre le cuivre et le chrome en formant un oxyde à la surface [53, 54].

Le cuivre incorporé aux aciers peut améliorer ou détériorer la résistance à la corrosion. Cette remarque est valable également pour les propriétés mécaniques [37]. En fonction des cas étudiés, le cuivre peut être considéré comme un élément d'addition bénéfique, ou à l'inverse, il peut constituer une impureté. Son effet positif sur la résistance à la corrosion atmosphérique des aciers a été démontré et expliqué par la formation d'une couche dense protectrice sur la surface des aciers [54]. Suite à des investigations menées sur l'effet du Cu sur la passivation du fer, il a été conclu que les ions Cu incorporés, dans la couche d'oxyde formé, contribuent à rendre le film formé dense et à accroître sa résistance.

Le soufre (S) est un élément chimique indésirable dans les aciers. Il est présent dans les aciers à une teneur d'environ 0.03% ; sa solubilité dans les aciers inoxydables est d'environ 0.01% à la température ambiante. Le soufre augmente le taux de la dissolution anodique [31].

Dans les aciers au carbone, sa présence induit un effet nocif sur la résistance à la corrosion en milieu faiblement acide car il se combine à d'autres éléments d'alliages et forme des inclusions de sulfures notamment les inclusions des sulfures de manganèse (MnS). Ces dernières exercent un effet négatif sur la résistance à la corrosion par piqûres en constituant des sites d'initiation de piqûres. Ce qui explique d'ailleurs les faibles teneurs en soufre de l'ordre de 0.006% et 0.01% exigées pour certaines nuances d'aciers.

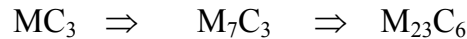
La non généralisation de cette exigence à l'ensemble des alliages est motivée par le fait que de faibles teneurs en soufre, peuvent avoir un effet négatif sur l'usinage des aciers présentant d'autres caractéristiques, tels que les aciers de grade austénitique, pour lesquels 0.3% S sont ajoutés d'une manière volontaire pour améliorer l'usinabilité par enlèvement de copeaux. Par conséquent, l'augmentation de la teneur en S remet en cause la résistance à la corrosion; ceci est pris en considération lors du choix des aciers qui seront soumis à certaines conditions de sollicitations.

I-1-4. Influence des traitements thermiques sur les propriétés des aciers inoxydables martensitiques

Les aciers Fe-Cr martensitiques peuvent être traités thermiquement tout comme les aciers au carbone. Ils sont généralement utilisés à l'état trempé et revenu. Ces aciers subissent un traitement d'austénisation à une température permettant une mise en solution aussi complète que possible du carbone et des autres éléments d'alliages. Ce traitement est suivi d'un refroidissement rapide provoquant la transformation martensitique et d'un revenu à une température choisie suivant les caractéristiques mécaniques recherchées [55].

Plusieurs types de revenu sont appliqués en fonction des propriétés recherchées, liées à la destination de ces aciers. Parmi ces revenus, nous citons le plus simple, il s'agit du revenu détente effectué à basse température, et qui a pour but de restaurer la ductilité de la martensite sans provoquer de modifications structurales sensibles. Quant au revenu à haute température, il provoque à la fois la précipitation des carbures à partir de la martensite et la décomposition de l'austénite résiduelle. Ce dernier peut conduire à un durcissement secondaire.

Pour les aciers martensitiques, la séquence des carbures apparaissant lors des opérations de revenus obtenus à des températures de plus en plus élevées, se présente comme suit [32].



Concernant le durcissement secondaire, il est provoqué par la précipitation de Cr_7C_3 . Cependant, l'addition d'autres éléments (Mo, W, Ti, Nb) accentue ce durcissement et peut favoriser la formation du carbonitride M_2C riche en Cr.

Quant aux revenus prolongés et maintenus à des températures au-dessus de $500^{\circ}C$, ils forment des particules massives de $M_{23}C_6$ aux anciens joints gamma et aux joints de lattes de la martensite. Entre 600 et $700^{\circ}C$, ces précipités de carbures croissent au détriment des particules M_7C_3 , qui repassent en solution $M_{23}C_6$ et peuvent d'ailleurs apparaître en même temps que M_7C_3 , sur des sites de germination différents [31].

Il est à signaler, que dans ce cas, le risque pouvant conduire au phénomène de fragilité de revenu par un traitement de revenu, est à écarter en raison de la faible teneur en impuretés fragilisantes telle que le phosphore (P) [29, 30].

I-2. COMPORTEMENT A LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES MARTENSITIQUES

Dans l'industrie, l'usage des aciers n'est pas seulement évalué par sa résistance à la corrosion mais aussi par son coût économique. C'est pour cette dernière raison que le plus souvent les industries utilisent les aciers inoxydables, sans accorder trop d'importance à leurs sensibilités aux facteurs de corrosion [9]. Ceci explique la tendance actuelle à améliorer la tenue à la corrosion des nuances conventionnelles en orientant l'effort de

recherche vers de nouveaux procédés d'élaboration et de coulée. Ces derniers ont contribué d'une manière appréciable et substantielle à la résolution du problème de corrosion inter-granulaire, à l'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres et à une meilleure reproductibilité de composition du métal coulé, notamment par la maîtrise de la teneur en azote, élément considéré comme important dans certaines nouvelles nuances.

Ces nouveaux procédés ont permis également d'acquérir une meilleure maîtrise de la nature des inclusions, qui peuvent avoir une influence sur la résistance à la corrosion et sur la soudabilité. Aussi, ils ont offert une meilleure aptitude à l'usinage grâce à la technique de la désoxydation en poche.

En outre, ces procédés ont eu l'avantage de réaliser une décarburation très efficace qui peut atteindre des teneurs en carbone inférieures à 100 ppm permettant d'éviter la précipitation des carbures, ainsi qu'une désulfuration poussée pour empêcher la formation des inclusions sulfurées.

Ces résultats ont été obtenus par deux principaux procédés modernes et économiques : Procédé Argon-Oxygen-Decarburation : A.O.D qui emploie un mélange d'argon et d'oxygène afin de réaliser la décarburation en poche et, le procédé Vaccum-Oxygen-Decarburation : V.O.D, qui fait intervenir le vide. Ces deux techniques ont l'avantage de réaliser une désulfuration poussée qui contribue à une amélioration notable de la résistance à la corrosion par piqûres [1].

I-2-1. Effet des inclusions sur la résistance à la corrosion

Les inclusions contribuent à accentuer le problème de sensibilité des aciers inoxydables à la corrosion par piqûres. Des travaux ont démontré que les inclusions de MnS sont les

plus nocives [32, 56]. Cependant, ce problème peut être résolu, par l'élaboration d'aciers de plus en plus purs grâce aux procédés d'élaboration modernes.

Les impuretés les plus nuisibles peuvent être évitées par une élaboration sous vide (V.O.D), qui élimine les additions volatiles et réduit les teneurs en carbone et en soufre, elle sera suivie par une refusion sous laitier (procédé ESR) et par une sous pression partielle d'azote élevée qui assure une désulfuration et une désoxydation plus importante. La taille et la forme des inclusions dans la matrice peuvent être contrôlées par l'addition sélective des éléments d'alliages. Les alliages expérimentaux désoxydés par le silicium sont plus résistants à l'initiation de la corrosion par piqûres que ceux désoxydés par l'aluminium. Ce comportement est expliqué par la différence dans la stabilité chimique des oxydes formés.

Les inclusions de sulfures, responsables de la corrosion par piqûres ont été étudiées en termes de sites d'initiation de la piqûre [29]. La corrosion inter-granulaire peut être éliminée par des éléments stabilisateurs (Ti et Nb) et par l'aluminium (Al), en tant qu'élément désoxydant ajouté dans le processus d'affinage. Il est devenu possible d'éviter la formation Cr-Carbone/nitride et la réduction de la population des oxydes [56]. Pour ce faire, il est conseillé d'ajouter le titane pour la désoxydation et de changer l'inclusion d'oxyde de SiO_2 à l'oxyde de Ti (TiO_2 ou TiO_3). Aussi, le rajout de calcium contribue, entre autres, à réduire le nombre d'inclusions.

I-2-2. Effet de la composition chimique et des traitements thermiques sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables martensitiques

L'expérience a montré que les facteurs déterminants qui influencent la résistance à la corrosion des aciers sont, en général, la composition chimique et l'aération du milieu, la

composition chimique du métal, la nature et la distribution des constituants de la microstructure ainsi que le temps d'exposition et les conditions de surface du métal [57].

Notre intérêt porte essentiellement sur l'effet de la composition chimique sur la résistance à la corrosion. Dans la pratique, la détermination de l'influence d'un élément chimique sur la résistance à la corrosion passe inévitablement par voie d'élaboration des métaux de haute pureté (Fe, Cr, Ni, etc.) et des aciers synthétiques auxquels un seul élément est ajouté à des teneurs variables. Cette approche permet de distinguer l'influence spécifique exercée par chaque élément, alors que, la présence de plusieurs éléments à la fois dans une même nuance d'alliages peut cacher le rôle spécifique joué par chacun d'eux, compte tenu de l'effet de synergie ou de compétitivité qui peut en résulter [58].

En présence du chrome, l'action du molybdène se trouve renforcée (Figure 3). La teneur de ce dernier oscille entre 1 et 3% selon les applications effectuées, tandis que le niveau moyen admis pour une amélioration très nette de la résistance à la corrosion est de 18% [30]. Additivement à cet effet bénéfique du Mo, il a été démontré qu'il exerce également une action plus forte sur la résistance à la corrosion que celle du Cr [37].

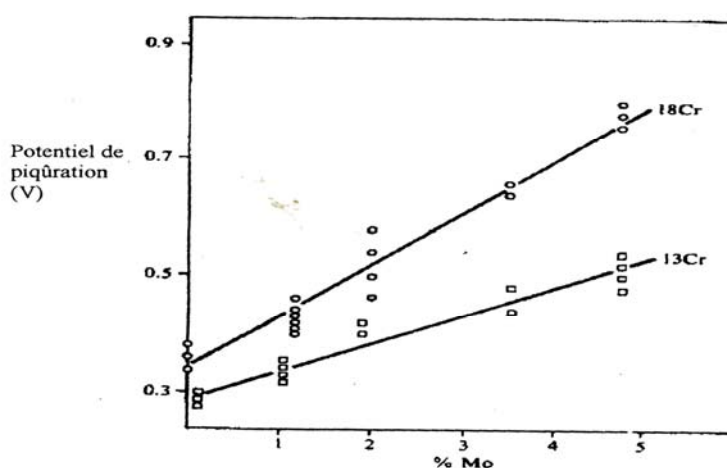


Figure 3. Effet du molybdène (Mo) sur le potentiel de piqûration des alliages à 13% Cr et 18% Cr [37]

Le chrome, le molybdène et le tungstène sont bien connus comme étant des éléments résistants à la corrosion dans les acides agressifs avec une aptitude à l'oxydation faible.

Kataigiri [58] a procédé à la préparation des métaux purs et des alliages binaires puis il a étudié l'effet de synergie des éléments d'alliages résistants à la corrosion, sur la tenue à la corrosion en présence de HCl concentré. Il a démontré que le chrome et le titane se dissolvent en présence de HCl, alors que le molybdène, le tungstène et le zirconium se passivent spontanément. Il a démontré également que la caractéristique la plus importante réside dans la résistance à la corrosion des alliages binaires, qui est plus élevée que celle des métaux purs.

Par ailleurs, les principales grandeurs d'influence agissant sur le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable proviennent non seulement de sa composition chimique mais dépendent aussi très fortement du traitement thermique. Certaines conditions de traitement thermique dans un intervalle donné de température provoquent une forte diminution de la résistance à la corrosion, qui est liée à la dispersion des caractéristiques mécaniques [55].

Au cours du traitement de revenu de la structure martensitique, le carbone précipite sous la forme de carbures riches en chrome conduisant à la détente du réseau martensitique. Ces deux actions déterminent les caractéristiques mécaniques finales. Aux alentours des précipitations se créent des zones appauvries en chrome où la résistance à la corrosion est sensiblement amoindrie. Lorsqu'il résulte une répartition irrégulière des précipitations de carbures et des zones appauvries en Cr, les dispersions macroscopiques structurales peuvent conduire à une forte aggravation d'arrachement de matière [59].

Pour les martensites au nickel, la résistance à la corrosion dépend nettement du traitement thermique, Leur comportement est bien meilleur que celui des martensites au carbone, du

fait que la basse teneur en carbone est manifestement plus favorable. La littérature [31-34] a dévoilé que l'acier inoxydable martensitique conventionnel Z20C13 (Norme AFNOR) correspondant à la norme américaine AISI 420, possède une forte résistance à la corrosion après un revenu réalisé à une température d'environ 500°C. Il est particulièrement recommandé d'éviter les traitements thermiques à 500°C et 600°C pour les aciers martensitiques en raison de la diminution de la résistance à la corrosion. Pour la même nuance, il a été démontré que les aciers inoxydables martensitiques montrent seulement les phases perlite et martensite. Les phases intermédiaires rencontrées dans les aciers de traitement moins alliés n'apparaissent pas dans les aciers martensitiques du nickel [35]. Ces aciers restent stables jusque dans un domaine de température avoisinant les -100°C et ceci contrairement à ce qui se passe pour les aciers martensitiques au Cr sans Ni [55].

I-2-3 Corrosion des aciers inoxydables en milieux aqueux

La corrosion des aciers inoxydables en milieux aqueux est attribuée à un processus fondamental électrochimique. Dans un système acier/solution aqueuse, l'acier constitue une électrode et la solution un conducteur d'ions, autrement dit, un courant d'ions migrants s'établit à partir de l'acier ensuite, il est conduit à travers la solution. La conductivité ionique de la solution aqueuse dépend de sa composition. Pour l'eau pure, cette conductivité est très basse alors que, pour les acides, elle peut être très élevée. Un conducteur d'ions désigne en fait un électrolyte [59, 60].

Les aciers inoxydables possèdent une bonne résistance à la corrosion comparativement aux aciers au carbone en raison de la présence du Cr qui favorise la formation d'un film superficiel adhérent, d'une épaisseur d'environ quelques dizaine d'angströms (appelé film passif). Ce dernier est constitué, en général, d'oxydes, d'hydroxydes et de molécules

d'eau. La stabilité de ce film passif dépend essentiellement de Cr car il est plus oxydable que le fer [61, 62].

I-2-4. Comportement anodique des aciers inoxydables

Les courbes de polarisation anodique traduisent l'inoxidabilité des aciers illustrée par trois domaines qui représentent des états distincts: actif, actif-passif et transpassif [37, 58, 59] (Figure 4).

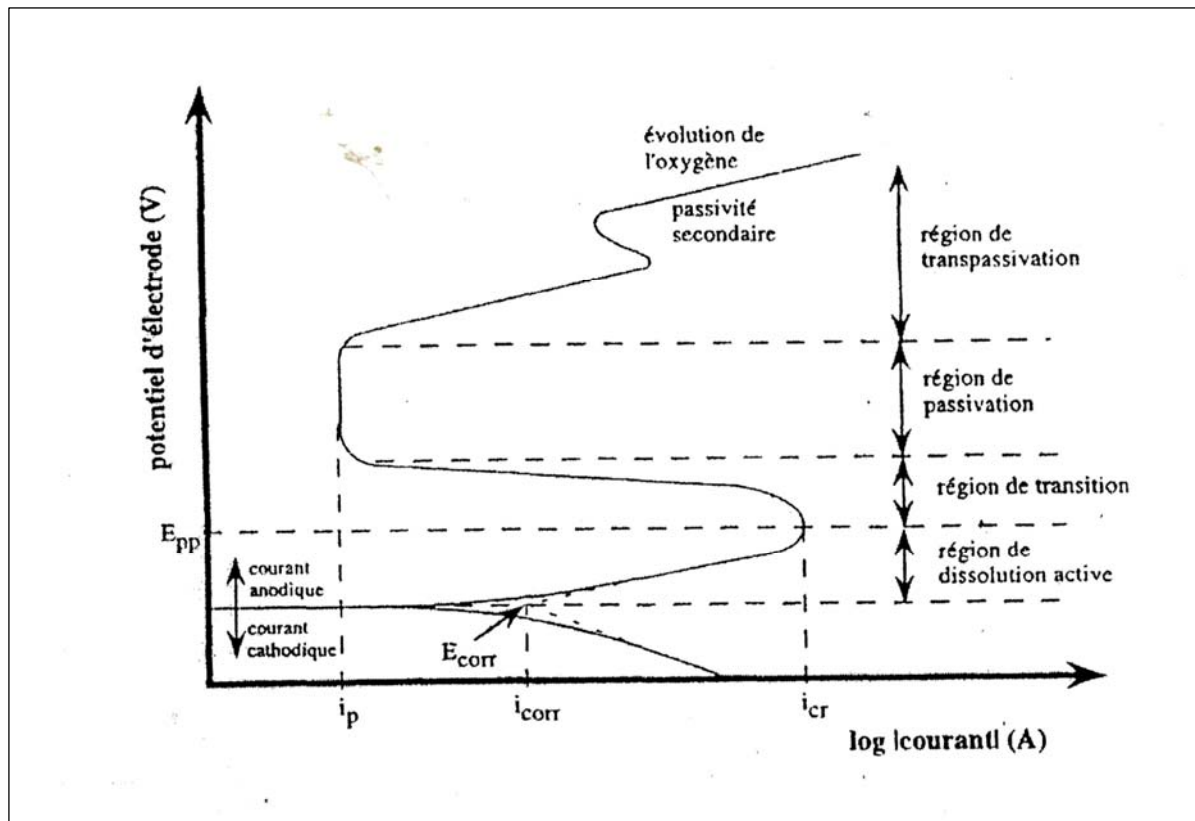
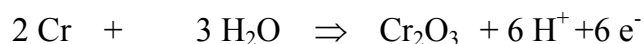


Figure 4. Présentation schématique d'une courbe de polarisation potentiocinétique d'un alliage passivable [34]

Dans l'état actif, les aciers inoxydables sont recouverts partiellement par une couche d'oxydes de Cr (Cr_2O_3) de faible solubilité. Cependant, la réactivité de cet acier est élevée dans un milieu acide donnant lieu à un taux de corrosion et une densité de courant élevés.

Dans cet état actif, la réaction anodique est comme suit :



A des potentiels anodiques élevés, la couche d'oxyde de Cr (Cr_2O_3) devient soluble. Les ions trivalents (Cr^{3+}) passent à l'état hexavalent (Cr^{6+}) en formant CrO_4^{2-} solubles [38].

Le passage de l'état actif vers l'état actif-passif est dû, en général, à la formation d'un film passif constitué d'une couche d'oxyde de Cr (Cr_2O_3) de faible solubilité, recouvrant la surface de l'acier et diminuant le taux de corrosion et la densité de courant. La transition de l'état actif-passif à un état transpassif résulte de la dissolution de l'acier donnant lieu à une augmentation du taux de corrosion et de la densité de courant. Quant à l'état de transpassivation, il renseigne sur la rupture de ce film passif et sur les limites de sa stabilité.

Lors de l'oxydation anodique d'un métal, il peut se produire des incorporations d'éléments chimiques provenant de l'électrolyte qui joueront un rôle important vis à vis des propriétés isolantes du film d'oxyde anodique et contribueront à modifier la résistance à la corrosion du métal considéré. Il est jugé intéressant de citer deux méthodes physiques d'analyse de surface : la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) et la spectroscopie de décharge lumineuse (SDL) qui permettent de définir la répartition d'un élément chimique donné dans l'oxyde en fonction de la profondeur. Quant aux états de combinaison chimiques de l'élément étudié dans l'oxyde, ils pourraient être précisés par une analyse des photos d'électrons induits par rayon X (ESCA-XPS) [60].

I-2-5. Effet de Cl^- sur le comportement à la passivation

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est intimement liée au comportement passif. Wagner [62] a défini la passivité comme suit : « Un métal est passif lorsque la quantité de ce dernier, consommé au cours de la réaction diminue, alors que, l'affinité avec la réaction augmente ».

Defranoux [63] a donné une autre définition de la passivité de telle sorte qu'il serait possible de faire la distinction entre la passivité de l'inhibition et des couches inertes, comme par exemple les peintures et les dépôts galvaniques. Cette définition est la suivante: «Une électrode est passive lorsqu'elle est recouverte d'un film protecteur formé à partir du métal et d'un constituant (généralement l'oxygène) contenu dans la solution ».

Il est évident que les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion aux couches passives qui ont des épaisseurs submicroscopiques formées, en générale, d'un film oxydé n'ayant qu'une épaisseur de l'ordre du nm et dépend de la tension [64, 65].

La formation du film passif sur le métal ou l'alliage exige trois processus élémentaires. Le premier est le transfert de charge associé à l'oxydation du métal et l'incorporation des ions à partir de l'électrolyte. Le second est le mécanisme physique, qui détermine les propriétés à la corrosion du métal passif. Dans ce cas, l'étude de la cinétique de la croissance et de la dissolution est très importante. Le troisième quant à lui est basé sur la mesure du courant de transit. La majorité des publications sur la cinétique du film passif se sont basées sur la dite mesure, bien que celle-ci ne permet pas de distinguer entre la formation d'un film et la dissolution d'un métal [66-68].

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est la caractéristique la plus attendue. Il est souvent difficile de l'obtenir pour des milieux spécifiques. Peu de littérature a traité

de la corrosion avec HCl [69]. En effet, HCl constitue pour tous les matériaux métalliques un milieu chimique très agressif.

Les aciers inoxydables conventionnels exposés en milieu acide contenant HCl à forte concentration augmentent la densité de courant de passivation et rendent la passivation difficile et aggravent les conditions de la corrosion. Associés à un agent oxydant tel que l'oxygène, Fe^{3+} et Cu^{2+} , la vitesse de corrosion s'accroît et le métal ne montre pas de passivité [59]. Cependant, les solutions de HCl diluées n'empêchent pas l'acier inoxydable martensitique de se passiver par la formation d'un film d'oxydes mais, ceci dit, cet acier est considéré, en milieu chloruré, comme un système imparfaitement passif [37, 59]

I-2-6. Influence des éléments d'alliages sur la passivation des aciers Inoxydables martensitiques exposés à des solutions de HCl

Il est admis que les teneurs élevées en chrome facilitent la passivation et améliorent la stabilité chimique. D'autres éléments d'alliages sont ajoutés pour modifier la structure et les propriétés mécaniques de cette gamme d'aciers et/ou améliorer la résistance à la corrosion.

Goetz [69] a démontré l'influence bénéfique du molybdène, vanadium, silicium et tungstène sur la résistance à la corrosion par piqûres de l'alliage ferritique Fe-Cr. Ces éléments sont ajoutés à l'alliage binaire Fe-Cr à une concentration de 6 at.% (Mo= 11 pds%, Si=3 pds%, V= 6.4 pds% et W= 18.5 pds%) et exposés à des solutions de HCl.

A l'état pur, Mo, V, Si, W sont passivables, chacun de ces éléments favorise la passivation et augmente le potentiel de « piqûration », suivant l'ordre ci-après : $W < Si < V < Mo$ et ce, dans une solution à 1M HCl, par contre, l'alliage binaire Fe-13Cr est non passivable dans une solution 1M HCl [41].

I-2-7. Rôle des cations métalliques sur la résistance à la corrosion en présence de HCl

Pour améliorer la résistance à la corrosion uniforme de l'acier inoxydable en présence de HCl, Sedrik recommande les alliages à base de Fe-Cr-Ni-Mo [37] ; par contre, David [61] a porté plus de précisions sur la corrosion superficielle uniforme de ce type d'acier au contact des acides forts. Il a distingué entre acides non oxydants dans lesquels seuls les ions H^+ agissent comme agents réducteurs et les acides oxydants ayant des éléments à potentiel oxydant tels que les acides sulfuriques, phosphoriques et les acides organiques, comme par exemple l'acide formique, l'acide acétique, et l'acide propionique qui sont typiquement oxydants.

Dans ces milieux oxydants, l'acier inoxydable doit contenir de fortes teneurs en éléments d'alliages Cr, Ni, Mo et Cu. Ces éléments aident à augmenter la tendance de cette classe d'aciers à se transformer en état passif ou à réduire le taux de perte massique en présence de valeurs faibles en pH et de températures qui rendent difficile la passivation.

Par ailleurs, la tendance de l'acier inoxydable à acquérir un état passif ou actif peut être influencée par des agents non oxydants tel que cité précédemment, ces derniers favorisent la passivation et améliorent la résistance à la corrosion ; alors que les agents oxydants ne conduisent pas à la passivation, mais contribuent à augmenter la vitesse de corrosion.

Certains auteurs ont relevé que les éléments formant des composés insolubles, dans des conditions acides, sont à priori susceptibles d'apporter une certaine protection. Dans le cas des aciers inoxydables, une attention particulière est portée sur le molybdène, le tungstène, le silicium et le cuivre. Une étude expérimentale de Couzet [64] a montré que MoO_2 apporte une remarquable protection en milieu acide chloruré concentré dans des conditions peu ou pas oxydantes. Quant à Hashimo [65], il a démontré que l'addition du

molybdène ne modifie pas l'épaisseur du film passif de façon significative. En effet l'épaisseur du film formé en milieu acide sur Fe-17Cr est de 24 Å alors que, sur Fe-17Cr-2Mo, elle est de 21 Å. Ce paramètre apporte des informations sur le rôle des éléments d'addition.

Le tungstène et le silicium possèdent des propriétés très intéressantes pour former des oxydes en milieu acide. En général, ces oxydes sont protecteurs. Le rôle positif du tungstène est bien connu contre la corrosion localisée des aciers inoxydables, surtout quand il intervient en tant qu'élément d'alliage. Son effet peut être amoindri en tant que tungstène dissous WO_4^{-2} .

Le cuivre ne se corrode pas selon les mêmes conditions que la corrosion localisée du fer. Son rôle peut être intéressant dans certains aciers inoxydables surtout lorsqu'il est soumis à des conditions de sollicitations spécifiques [68].

I-2-8. Influence de HCl sur la corrosion par piqûres des aciers inoxydables martensitiques

La corrosion par piqûres est conditionnée par une influence alternée entre les ions Cl^- et la couche passive sur la rupture locale de celle-ci. L'augmentation de la concentration des ions Cl^- entraîne une diminution de la tension de corrosion par piqûres.

La corrosion par piqûres s'initie par la formation de petites cavités en forme de têtes d'épingles, qui croissent jusqu'à devenir de petits cratères de profondeurs variables. Une fois les piqûres initiées, elles peuvent continuer à croître par un mécanisme auto catalytique. Ainsi, la surface normalement passivée ne l'est pas pratiquement. Des tentatives ont été entreprises pour cerner et comprendre les facteurs contrôlant l'initiation des piqûres. A cet effet, des techniques ont été développées faisant appel à des méthodes

électrochimiques, capables de définir les conditions à partir desquelles un système métal/environnement donné est propice à la formation de piqûres [70, 71].

Shreir [72] a listé environ 270 publications entre 1960 à 1979, traitant de la corrosion par piqûres. A partir de ces travaux, un certain nombre de théories ont été établies. Elles s'efforcent d'expliquer l'initiation des piqûres dans des surfaces parfaites ne contenant pas de défauts physiques tels que les inclusions, les hétérogénéités compositionnelles et structurales. Ces théories considèrent l'initiation des piqûres comme le résultat de certaines interactions entre des espèces discrètes dans l'environnement, comme par exemple les ions Cl^- et la surface passive. Parmi ces théories, nous citons celles relatives à la cinétique qui expliquent la rupture de passivité en termes d'adsorption compétitive entre les ions Cl^- et l'oxygène et les théories thermodynamiques qui considèrent le potentiel de piqûres comme étant le potentiel où les ions Cl^- sont en équilibre avec l'oxyde. De telles théories ont le mérite d'enrichir les connaissances relatives aux conditions permettant aux piqûres de se développer en l'absence de défaut de surface.

Dans la pratique, les aciers inoxydables commerciaux contiennent des inclusions, des phases secondaires et des régions de compositions hétérogènes. Dans ce cas, la propagation des piqûres pourrait supposer l'implication de la dissolution du métal et le maintien d'un haut degré d'acidité au fond de la piqûre par l'hydrolyse des ions métalliques dissous. Il y a relativement un large consensus sur le mécanisme de propagation des piqûres, bien que toutes ses facettes ne soient pas complètement appréhendées.

I-3. PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES MARTENSITIQUES

La protection contre la corrosion consiste à réduire ou à retarder la sensibilité du matériau à retourner à son état initial autrement dit, à sa forme oxydée la plus stable

thermodynamiquement. De nombreuses méthodes et techniques de protection sont appliquées pour les aciers inoxydables. Elles sont basées sur des approches typiques pour alléger ou minimiser la corrosion localisée. Ces approches trouvent leurs origines dans les principes majeurs suivants [73] :

- Réduire l'agressivité de l'environnement en intervenant sur les paramètres influençant la tenue à la corrosion. Parmi lesquels, il y a lieu de citer la concentration en Cl^- , la température, l'acidité et les agents oxydants.
- Améliorer les matériaux en intervenant sur leurs compositions chimiques en ajoutant des éléments d'alliages résistants à la corrosion tels que le Molybdène et le Nickel.
- Modifier le design et optimiser les conditions d'exploitation des installations et des équipements de production. La prévention contre la corrosion-érosion exige, en général, la révision du design des systèmes. La corrosion par crevasse est évitée ou minimisée en prévoyant la circulation et l'agitation des fluides circulants permettant d'éliminer les stagnations de solutions et d'assurer un drainage convenable.
- Mettre en pratique les connaissances acquises par les méthodes électrochimiques. Pour ce faire, il est recommandé de tenir compte du concept du potentiel critique pour réduire la corrosion par piqûres. Aussi, la protection cathodique serait une bonne solution si le design le permet.
- Opter pour l'addition d'ions étrangers tels que OH^- ou NO_3^- dans les systèmes d'exploitation. Ces ions contribuent à augmenter la résistance à la formation de piqûres.

Le choix et l'applicabilité de l'une des mesures mentionnées ci-dessus, parmi tant d'autres, dépendent de chaque situation spécifique. Dans la pratique, la révision et l'analyse des cas

historiques où les diverses mesures appliquées comme remède ont eu du succès sont des étapes incontournables avant de procéder à un choix d'une technique appropriée pour l'inhibition de la corrosion dont la finalité est d'assurer une plus longue durée d'utilisation avec une réduction de la fréquence d'intervention sur les équipements.

Dans l'industrie des hydrocarbures, le traitement par inhibiteur de corrosion est le plus utilisé en tant que méthode de protection [74]. En effet, la corrosion métallique est un problème coûteux. Les estimations ont indiqué que le coût de la corrosion dans l'industrie de gaz se chiffre à plusieurs millions de dollars par an, en plus, des dépenses de l'ordre de 100 millions de dollars par an en achat d'inhibiteurs de corrosion pour combattre la corrosion dans les installations et les équipements.

I-3-1. Inhibition de la corrosion acide des aciers inoxydables martensitiques

La corrosion des aciers inoxydables martensitiques et, en particulier, les aciers à 13% Cr dans les milieux acides et leur inhibition, constitue une préoccupation pour l'industriel [75]. En effet, le traitement de stimulation par acidification exige des acides ayant une grande aptitude à dissoudre la roche minérale et les matériaux étrangers introduits pendant l'opération de forage ou de la reprise du puits [18,76, 77].

Deux types de traitement de stimulation par acidification sont appliqués dans la maintenance des puits producteurs dont le choix dépend de l'examen des données du puit. Le premier type d'acidification dit de restauration consiste à utiliser un volume d'acide peu important pour éliminer le colmatage aux abords du trou afin de restaurer la perméabilité d'origine du réservoir et de rétablir sa productivité naturelle. Le second type est le traitement de stimulation matricielle, il a pour finalité d'accroître la perméabilité initiale du réservoir et nécessite une analyse de laboratoire pour déterminer les données.

Pratiquement, le traitement d'acidification est réalisé en trois étapes. La première consiste à injecter l'acide HCl dans la formation appelée "« Preflush ». La seconde étape appelée « Mud acid main » consiste à injecter un mélange d'acide HCl et HF dans la formation. La troisième étape se présente par la récupération de l'acide usagé avant la relance de la phase exploitation [18, 78, 79].

Pour prévenir la corrosion des tubings, il est pratique d'injecter un inhibiteur de corrosion qui est, en général, organique. Il assure la protection des tubes de production par la formation d'un film sur la surface métallique. Les inhibiteurs utilisés sont cationiques et caractérisés par leur aptitude à s'adsorber sur les surfaces d'argile et de silice. L'inconvénient de ces inhibiteurs organiques est qu'ils peuvent contenir des composants non solubles dans l'eau, d'où le risque de s'infiltrer dans la formation rendant ainsi, le traitement d'acidification moins efficace après colmatage de la face de la formation [80-82].

Le choix des acides de stimulation se base sur la connaissance des caractéristiques des roches réservoirs à traiter. Ces dernières sont répertoriées en deux grandes familles:

- Les grés (sandstones) sont des roches détritiques renfermant environ 60% des réserves mondiales. Elles sont composées de 2/3 de quartz. Cet oxyde est généralement accompagné d'autres minéraux. Les plus courants sont les silico- aluminates.
- Les roches carbonatées (calcaires, dolomies ou limestonnes) ; elles représentent des roches sédimentaires constituées en grande partie de minéraux carbonatés dont la calcite (CaCO_3 , $(\text{CO}_3)_2$).

L'acide chlorhydrique à forte concentration est le plus utilisé dans les opérations de stimulation par acidification des puits producteurs de gaz et de pétrole en raison de son

coût économique et son efficacité dans le traitement. Pour l'attaque chimique des composés carbonatés, cet acide chlorhydrique est reconnu comme le seul efficace pour la dissolution de la silice et des silico-alluminates [79].

I-3-2. Mécanisme d'inhibition de la corrosion acide

Dans le but de garder le processus de corrosion sous contrôle, afin de préserver les tubings en acier, il est d'usage normal de mélanger aux acides de stimulation des puits, un inhibiteur de corrosion avant de les introduire dans la formation. Ces inhibiteurs de corrosion acides sont complexes dans leur nature. En général, ils sont constitués d'amine, d'amines quaternaires et d'alcool acétylénique de formule $\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$. Ils sont particulièrement efficaces et employés dans de nombreuses formulations d'inhibiteurs commerciaux [78-80]. Cependant, ces inhibiteurs de corrosion acide peuvent exercer un effet négatif sur la perméabilité de la matrice. Par conséquent, les résultats de l'acidification varient avec le type d'inhibiteur [80]. En injectant l'inhibiteur de corrosion dans la formation, il est fortement adsorbé sur l'argile et sur d'autres minéraux présents dans la matrice de la roche.

La variété de composants azotés de nature cationique s'adsorbe sur la surface de l'argile. En plus, les inhibiteurs commerciaux de corrosion acide contiennent aussi des surfactants pour assurer leurs dispersions dans l'acide et des solvants susceptibles de contribuer au colmatage du réservoir. Parmi les concentrations de HCl utilisées dans les formulations d'acide destinées aux traitements de stimulation par acidification, nous citons 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl. Le principe de l'inhibition de la corrosion acide se résume par l'aptitude de l'inhibiteur de corrosion à protéger l'équipement par adsorption à la surface métallique et en formant une barrière contre l'attaque chimique. L'évaluation de l'efficacité de ces produits se fait par rapport à leur aptitude à contrôler la corrosion acide induite par les conditions des traitements d'acidification [82].

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II

II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente les techniques, les équipements et les dispositifs ainsi que les conditions expérimentales mises en œuvre pour mener à bien cette étude. Nous avons classé les techniques expérimentales en trois groupes : techniques de caractérisation et d'analyse, techniques électrochimiques et tests d'immersion.

Le matériau étudié est un tubing (tube de production) commercial en acier inoxydable martensitique à 13% Cr fabriqué conformément à la spécification API5CT [30] et destiné aux puits producteurs de gaz de la région de Rhoude-Nouss. Pour le besoin de cette étude, nous avons prélevé des éprouvettes de trois coulées distinctes identifiées par les lots A, B, et C. Le lot A (diamètre extérieur de 114.42 mm, épaisseur de 7.70 mm) présente une oxydation au niveau de sa surface externe et interne remontant au moment de sa réception. Le lot B (diamètre extérieur de 115.00 mm et épaisseur 7.40 mm) s'est corrodé dans le parc de stockage et le lot C (diamètre 126.40 mm et épaisseur 9.80 mm) après mise en service. A partir de ces éprouvettes, nous avons préparé des échantillons pour les travaux de laboratoire.

II-1. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

II-1-1. Spectrométrie de fluorescence de rayons X

Le principe de la technique de spectrométrie de fluorescence de rayons X est basé sur la mesure de la longueur d'onde et de l'intensité des raies du spectre d'émission secondaire X polychromatique des éléments chimiques contenus dans un échantillon. L'analyse du spectre de ces rayons X émis par la matière, qui est caractéristique de la composition

chimique de l'échantillon, permet de déduire la composition chimique élémentaire (concentrations massiques des éléments analysés).

Dans le cadre de notre étude, nous avons déterminé la composition chimique du tubing à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X, muni de logiciel X40 pour l'acquisition et PCXRF pour le traitement des résultats.

II-1-2. Analyseur de carbone

Pour compléter l'analyse de la composition chimique du tubing étudié, nous avons déterminé la teneur en carbone à l'aide d'un analyseur de carbone du type C.SA 2003. Le principe de cette analyse est de provoquer une combustion complète de l'échantillon en présence d'un courant d'oxygène dans un champ à haute fréquence. Le dioxyde de carbone (CO_2) formé est entraîné à travers les pièges à poussières de vapeur d'eau et à travers un détecteur IR BINOS afin de mesurer en continu la concentration de CO_2 et, par conséquent, le taux de carbone.

II-1-3. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude de la microstructure des aciers fait appel à de nombreuses méthodes qui sont bien connues [31]. Pour notre étude, nous avons observé les échantillons à l'aide d'un microscope optique à réflexion du type Leitz, modèle Metallux-3 couplé à un analyseur d'image du type « Phillips ». Les observations ont également été effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un analyseur X à énergie dispersive (EDAX) pour des examens plus fins et pour des dosages semi quantitatifs des différents constituants du tubing.

Les examens menés au laboratoire sont réalisés sur des coupes massives convenablement tronçonnées, enrobées à froid dans une résine thermodurcissable et polies mécaniquement sans échauffement ni écrouissage excessif. Le polissage est effectué avec des disques abrasifs de granulométrie variant de 120 à 1200 suivi d'un polissage de finition à la pâte diamantée de granulométrie de 6 et 1 μm puis à l'alumine de granulométrie de 0.05 μm . Ensuite, les échantillons sont nettoyés à l'acétone dans un bain aux ultrasons durant 03 minutes, attaqués au Villela : acide picrique (1g), HCl (5ml) et C₂H₅OH (100 ml) [31], rincés à l'eau distillée et séchés à l'air comprimé.

II-1-4. Spectrométrie d'absorption atomique

Pour analyser la composition chimique de l'électrolyte, nous avons utilisé la technique de la spectrométrie par absorption atomique dont le principe se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental. Cette technique nécessite l'usage de solutions qui dissolvent l'alliage. Elle est simple, sélective et sans interférences spectrales.

II-1-5. Essais mécaniques

Les essais mécaniques permettent d'obtenir des caractéristiques qui renseignent sur la résistance de l'alliage aux sollicitations mécaniques avant usage. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé l'essai de dureté Rockwell et la résilience qui déterminent respectivement la résistance à la pénétration et la résistance au choc de l'alliage étudié. Les éprouvettes destinées à ces essais sont préparées conformément à la spécification API5CT [27]. L'essai de résilience est effectué à l'aide d'un mouton Charpy et la mesure de dureté Rockwell est réalisée à l'aide d'un duromètre à affichage digital de type Hardness-Test.

II-2. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

II-2-1. Mesures de potentiel de corrosion à l'abandon

La mesure de potentiel de corrosion à l'abandon est une technique qui suit l'évolution du potentiel à l'abandon ($E_{i=0}$) prise par une électrode de travail par rapport à une électrode de référence en fonction du temps. Ce potentiel de corrosion à l'abandon de l'électrode de travail renseigne sur l'établissement de conditions stationnaires indispensables avant toute mesure électrochimique; il permet de déceler l'anoblissement de la surface des alliages.

II-2-2. Potentiocinétique

La potentiocinétique est une technique qui trace les courbes de polarisation; elle enregistre l'évolution du potentiel en fonction de la densité du courant du métal mis en contact de l'électrolyte ($E=f(I)$). En potentiocinétique, on distingue deux modes opératoires :

1. La potentiodynamique appelée « potentiocinétique simple » qui consiste à appliquer un balayage unique de potentiel dans un seul sens. L'examen des courbes de polarisation résultantes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal plongé dans un réactif donné, en particulier sa tendance à la passivation ou à la corrosion par piqûres. La forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont sensibles à certains facteurs tels que l'état de surface, l'état structural du métal, l'agitation de la solution, la présence des traces d'impuretés dans le réactif [58, 59].

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique des aciers non passivables est caractérisé par une branche cathodique et une branche anodique; par contre les aciers

passivables en contact d'un électrolyte oxygéné se caractérisent par trois domaines distincts dépendants des valeurs du potentiel [37] :

- Pour des potentiels faibles, la densité de courant croît avec la polarisation et elle correspond à la dissolution anodique du métal.
- Pour des potentiels supérieurs à une valeur bien définie (potentiel de passivation), la densité de courant devient négligeable; elle correspond seulement à l'entretien et à la croissance d'une couche de passivation.
- Au-dessus du potentiel minimum de dégagement de l'oxygène, la densité du courant croît de nouveau conduisant à une transpassivation du métal.

2. La potentiocyclique appelée « potentiocinétique cyclique » implique deux ou plusieurs balayages de potentiel dans les deux sens (aller et retour). Ce balayage de polarisation cyclique fournit une image qualitative des mécanismes de corrosion par piqûres, plus spécifiquement, pour déterminer la tendance d'un alliage à subir une piqûration de surface ou une formation de crevasse quand il est placé dans un environnement corrosif spécifique en état stationnaire. Dans le cas d'un métal non passivable, les boucles d'hystérésis ne se forment pas ; par contre, un métal passivable favorise la formation de boucles d'hystérésis [37]. Nous distinguons deux types de boucles d'hystérésis : une boucle d'hystérésis positive et une boucle d'hystérésis négative. Le premier type illustre la tendance de l'alliage passivable à ne pas reformer le film endommagé et favorise l'amorçage de nouvelles piqûres (Figure 5-a); le second type renseigne sur l'aptitude de l'alliage passivable à reconstituer son film endommagé et à empêcher l'amorçage des piqûres (Figure 5-b) [37].

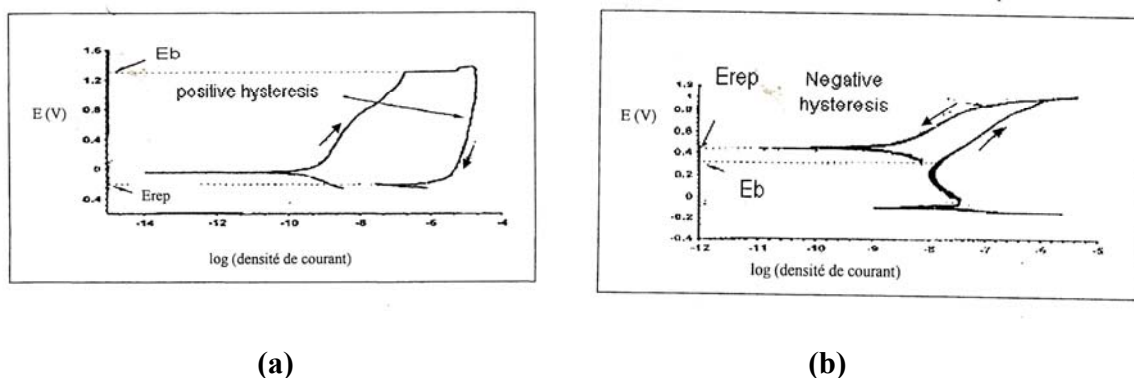


Figure 5. Courbes de polarisation potentiocyclique montrant la formation d'une boucle d'hystérésis positive (a) et d'une autre boucle d'hystérésis négative (b)[37]

II-2-3. Tracé des droites de Tafel

La technique d'extrapolation des droites de Tafel, pour déterminer la densité de courant de corrosion, remonte aux études de Wagner et Traud [81]. Le principe sur lequel est établi cette technique se résume par le traitement des courbes potentiodynamiques. En théorie, les variations des deux branches anodique et cathodique de ces dernières devraient être linéaires et leurs intersections se produisent en un point défini par les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (I_{corr}). En pratique, ces courbes perdent leur linéarité en s'approchant du potentiel de corrosion (E_{corr}) mais elles présentent des segments linéaires connus sous le nom de droites de Tafel [37, 58, 59].

II-2-4. Tracé des courbes de résistance de polarisation linéaire

Le principe de cette technique se résume par le tracé des courbes potentiodynamiques dans un domaine de balayage de potentiel réduit (± 10 à ± 30 mV) avec des densités de courant en valeur linéaire. Cette technique permet de suivre l'évolution de la vitesse de corrosion dans un domaine de balayage de potentiel restreint qui donne lieu à de faibles perturbations de l'interface métal-électrolyte.

L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'elle effectue rapidement des mesures de I_{corr} quand un facteur est modifié tel que l'état de surface, la composition du réactif par addition d'inhibiteur de corrosion ou autres.

II-2-5. Conduite des mesures électrochimiques

Les techniques de caractérisation électrochimique, citées ci-dessus, sont réalisées au laboratoire à l'aide d'une chaîne de mesures électrochimiques constituée d'une cellule standard (EGG modèle K47) à trois électrodes (électrode de travail, deux contre électrodes en graphite et une électrode de référence au calomel saturé), un potentiostat-galvanostat type EGG-Parc Modèle 273 piloté par un micro-ordinateur type IBM Modèle PS/2) doté d'un logiciel EGG Parc M352 pour l'acquisition et le traitement des données.

Les électrodes de travail sont de forme cylindrique. Pour les essais potentiodynamiques et potentiocycliques, nous avons confectionné des électrodes de 06 mm de diamètre et de 22 mm d'épaisseur. Quant aux tracés des courbes de résistance de polarisation linéaire, nous avons opté pour des électrodes de travail de 10 mm de diamètre et 03 mm d'épaisseur. Ces électrodes de travail sont connectées à des fils électriques puis introduites dans des cannes en plastiques ensuite, elles subissent un enrobage à froid. Chaque essai électrochimique nécessite une opération de préparation de l'électrode de travail qui comporte un polissage mécanique, un nettoyage aux ultrasons puis rinçage et séchage.

Concernant l'électrolyte, il est constitué à partir d'acide chlorhydrique (HCl) pour analyse à 36% avec une densité comprise entre 1.179 et 1.188 et d'eau bidistillée. Cinq (05) concentrations en HCl sont retenues (6, 7.5, 9, 12 et 15% en volume) à un $pH < 1$. Ces concentrations sont choisies parmi celles les plus utilisées dans les traitements de stimulation par acidification.

Le protocole expérimental arrêté pour les essais électrochimiques comporte :

- le tracé des courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion effectués à l'état stationnaire;
- le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique réalisés dans un domaine de potentiel de - 250 à + 1600 mV/ECS ;
- le tracé des courbes potentiocycliques nécessitant un potentiel initial de - 250 mV/ECS et un retour qui se fait à 400 mV/ECS;
- le tracé de pentes de Tafel enregistrés dans un domaine de potentiel de ± 250 mV/ECS ;
- le tracé des courbes de la résistance de polarisation linéaire effectué dans un domaine réduit de balayage du potentiel (± 15 mV/Ecorr).

Les conditions opératoires communes pour les mesures électrochimiques se résument en une désaération de l'électrolyte par barbotage à l'azote pendant 30 mn, une vitesse de balayage de potentiel de 0.16 mV/s, un temps d'immersion de l'électrode de travail de 3600 secondes à une température de $21 \pm 1^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique. Chaque test électrochimique a nécessité au minimum de trois (03) mesures afin de s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux.

Pour la partie « **étude de l'inhibition de la corrosion** », nous avons retenu la technique de tracé des courbes de résistance de polarisation linéaire dans des solutions à 15% HCl dans lesquelles huit (08) concentrations en inhibiteurs de corrosion (100, 200 et de 1000 à 6000 avec un pas de 1000 ppm) sont injectées.

II-3. TESTS D'IMMERSION

II-3.1. Préparation des échantillons

Nous avons préparé des coupons de corrosion de forme parallélépipédique ayant une surface d'examen comprise entre 1 et 10 cm². Avant immersion, les six surfaces de chaque coupon sont successivement dégraissées, rincées, séchées à l'air comprimé puis dans une étuve à 120° C. Après immersion, ces coupons sont neutralisés dans une solution de KOH, lavés, dégraissés, séchés, pesés et enrobés dans du papier d'aluminium pour les conserver dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

II-3.2. Dispositif expérimental

Un ensemble d'erlenmeyers est utilisé pour réaliser les tests d'immersion. Les mesures dimensionnelles sont effectuées à l'aide d'un pied à coulisse digital. La pesée est effectuée à l'aide d'une balance analytique du type "Mettler H80" avec une précision de ± 0.5 mg.

II-3.3. Conduite des tests d'immersion

Les tests d'immersion sont réalisés pour 6, 7.5, 9, 12 et 15% HCl avec et sans inhibiteur de corrosion pour des durées d'exposition de 24 heures, 48 heures et 72 heures. La caractérisation des coupons corrodés est réalisée à l'aide d'un microscope optique type Leitz, modèle Métallux-3 équipé d'un logiciel de traitement d'image «Analysis».

CHAPITRE III

CARACTERISATION METALLURGIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DU TUBING A 13% CR

Chapitre III

III. CARACTERISATION METALLURGIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DU TUBING A 13% Cr

III-1. CARACTERISATION METALLURGIQUE

III-1-1. INTRODUCTION

Pour une meilleure connaissance de ce tubing commercial en acier inoxydable martensitique à 13% Cr, nous avons procédé à la caractérisation des échantillons prélevés de trois coulées distinctes identifiées par les lots A, B et C. Ensuite, nous avons analysé leurs compositions chimiques et effectué des examens métallographiques puis déterminé les propriétés mécaniques (dureté et résilience) ainsi que les caractéristiques électrochimiques.

Il est à rappeler que le lot A présente une oxydation au niveau de la surface externe et interne dès sa réception, le lot B s'est oxydé dans le parc de stockage et le lot C après son utilisation.

Le but recherché est de contribuer à la détermination de l'origine de l'oxydation de ce tubing.

III-1-2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1-2-1. Compositions chimiques

L'analyse de la composition chimique des lots A, B, C est réalisée à l'aide d'un analyseur de carbone et d'un spectromètre à fluorescence X. Les données obtenues figurent dans le Tableau 1, dans lequel nous avons inséré les compositions chimiques qui correspondent à la nuance conventionnelle API5CT grade L80 type 13% Cr [27], et celle communiquée par le fournisseur japonais dans un rapport d'expertise [25].

Tableau 1 Composition chimique des aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr

Elem. Lots	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Al	Mo	Co	Ti	W	V	N
Lot A	0.21	0.79	0.72	0.008	0.004	12.90	0.08	0.010	0.018	0.015	0.025	0.014	0.012	0.140	0.012
Lot B	0.19	0.70	0.21	0.015	0.013	13.05	0.16	0.013	0.016	0.040	0.010	0.003	0.011	0.110	0.007
Lot C	0.22	0.74	0.20	0.015	0.017	13.14	0.16	0.013	0.020	0.005	0.006	0.003	0.012	0.018	0.004
Tubing 13% Cr [25]	0.20	0.77	0.27	<0.001	0.013	12.72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
API 5CT grade L80 13% Cr [27]	0.15 à 0.22	0.25 à 1.00	1.00 max.	0.01 max.	0.02 max.	12.0 à 14.00	0.50 max.	0.250 max.	-	-	-	-	-	-	-

Il est à noter que la teneur en Nb est inférieure à 0.001 pour les lots A, B et C du tubing à 13% Cr.

Il ressort de ces données que la teneur des éléments chimiques, constituant les lots A, B, C, est incluse dans les limites de la spécification API5CT [27]. Cependant, l'analyse montre la présence de sept (7) éléments chimiques non exigés par API5CT. Il s'agit de Al (de 0.016% à 0.020%), Mo (de 0.005 à 0.04%), Co (de 0.006 à 0.025%), Ti (de 0.003% à

0.014%), W (0.011 à 0.012%), V (de 0.018% à 0.140%) et N (0.004 à 0.012). La faible teneur en ces éléments métalliques nous permet d'avancer que les lots A, B, C ont été fabriqués à partir de la ferraille.

Par ailleurs, la teneur de certains éléments d'élaboration varie dans des fourchettes qui sont éloignées. Il s'agit du Si (de 0.20 et 0.72%), du P (de 0.004 à 0.017%), du Ni (de 0.08 à 0.16%) et du Cu (de 0.010 à 0.013%). Ce qui conforte notre hypothèse que ce tubing a été fabriqué à partir de la ferraille. Le choix de cette ferraille pourrait être à l'origine de la qualité non constante de ce tubing.

Confronté à la présence de sept (07) éléments chimiques (Al, Mo, Co, Ti, V, W et N) non exigés par la spécification API 5CT, nous avons procédé à l'analyse de ces compositions chimiques. Dans une première étape, nous avons cherché à faire ressortir les différences entre les lots étudiés. Nous avons relevé que le lot C se distingue par trois (03) éléments chimiques ayant des teneurs les plus faibles. Il s'agit du Mo, Co, V et N. Le vanadium présent dans le lot A et B à des teneurs respectives de 0.140% et 0.110%, est considéré comme un élément d'addition; alors qu'avec une teneur de 0.018% dans le lot C, il est classé comme élément chimique mineur. Ce résultat nous laisse sceptique quant à l'action du vanadium sur la résistance à la corrosion de ce tubing.

Quant au molybdène, nous nous sommes intéressés à l'effet de sa teneur sur la résistance à la corrosion par piqûres et nous avons calculé le facteur « W » selon la relation empirique suivante [37]:

$$W = \% Cr + 3.3x \% Mo$$

Les valeurs du facteur W calculé pour les lots A, B et C sont respectivement de 12.949, 13.182 et 13.156; elles sont proches au point d'être assimilés à des valeurs équivalentes. Ceci dit, nous suspectons que la teneur en Mo est si faible (de 0.005 à 0.04%) qu'elle ne génère pas une synergie avec l'élément d'addition Cr. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons retenu le principe de lier ce facteur W aux valeurs des vitesses de corrosion des lots A, B, C qui seront déterminées par la suite dans cette étude.

Pour discuter l'effet de synergie possible entre les éléments chimiques présents dans la composition chimique des lots A, B, C, nous procédons à leur partage en deux groupes: α -gène et γ -gène. Ensuite, nous calculons l'équivalent en Cr et l'équivalent en Ni pour déterminer leurs pouvoirs α -gène et γ -gène en appliquant la relation de Bletton [30] :

$$\text{Equivalent Ni} = \% \text{ Ni} + 30 (\% \text{ C}) + 0.5 (\% \text{ Mn}) + 25 (\% \text{ N}) + 0.3 (\% \text{ Cu}) + \% \text{ Co}$$

$$\text{Equivalent Cr} = \% \text{ Cr} + 1.5 (\% \text{ Mo}) + 2 (\% \text{ Si}) + 1.75 (\% \text{ Nb}) + 5 (\% \text{ V}) + 5.5 (\% \text{ Al}) + 1.5 (\% \text{ Ti}) + 0.75 (\% \text{ W})$$

Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 2.

Tableau 2. Equivalents en Nickel et en Chrome du tubing à 13% Cr

	Lot A	Lot B	Lot C
Equivalent Ni.	7.103	6.398	7.239
Equivalent Cr	15.193	14.182	13.762

Les valeurs calculées sont appliquées au diagramme de Schaeffler (Figure 1) des aciers inoxydables tracé en fonction de l'équivalent en Ni et l'équivalent en Cr [37]. Ce qui a permis de déduire que la structure métallurgique de chacun des lots étudiés est constituée de martensite et d'austénite résiduelle, ce qui laisserait supposer que les éléments

chimiques contenus dans les lots A, B, C n'exercent pas d'effet sur les transformations des constituants structuraux du tubing commercial. Cette supposition n'est pas complètement acceptable du fait que l'examen microstructural a montré que la morphologie de la phase de la martensite et celle de l'austénite résiduelle sont distinctes.

III-1-2-2. Microstructures

L'examen métallographique des lots A, B, C attaqués par le réactif Villela est effectué à l'aide du microscope optique du type Leitz-Métallux 3 avec un grossissement 500X. Il a permis de mettre en évidence une microstructure constituée de martensite et d'austénite résiduelle de morphologies distinctes. Le lot A (Figure 6) présente une microstructure constituée de martensite en aiguilles fines et d'austénite résiduelle ; par contre, le lot B (Figure 7) présente une microstructure martensitique sous forme d'aiguilles plus fines que celle du lot A et d'austénite résiduelle. Quant au lot C, il se distingue par une martensite en transformation dans une matrice d'austénite résiduelle (Figure 8).

III-1-2-3. Caractéristiques mécaniques

Pour différencier les lots A, B, C, nous avons déterminé la dureté et la résilience (Tableau 3). Le lot A présente une dureté Rockwell de 15 HRC et une résilience de 66.67 Joules. Le lot B possède une dureté Rockwell proche de celle du lot A (14.8 HRC) et une résilience légèrement inférieure à celle du lot A (56.67 Joules) ; par contre la dureté et la résilience du lot C sont faibles comparativement aux lots A et B (dureté Rockwell de 9.2 HRC et résilience de 34 Joules).



Figure 6. Microstructure du lot A du tubing à 13% Cr, constituée de martensite sous forme d'aiguilles fines et d'austénite résiduelle, 500X

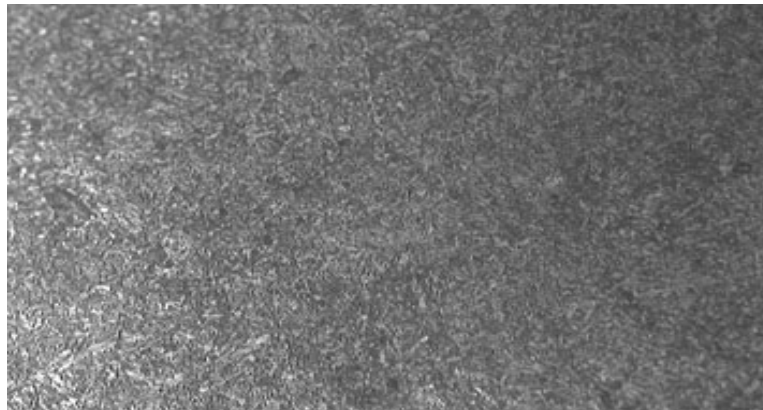


Figure 7. Microstructure du lot B constituée de martensite sous forme d'aiguilles fines et d'austénite résiduelle, 500X.



Figure 8. Microstructure du lot C constituée de martensite en aiguilles en transformation dans une matrice d'austénite résiduelle, 500X.

En nous référant aux comparaisons avec les valeurs limites de la dureté Rockwell (23 max) et de la résilience (40.68 min) imposées par la spécification API 5 CT [27], nous concluons que les lots A et B sont en accord avec le référentiel fixé. Par contre, la valeur de la résilience du lot C reste éloignée de la limite exigée par API5CT et celles des lots A et B. Cet écart s'expliquerait par le fait que les propriétés mécaniques du lot C ont été affectées par les sévères conditions de la mise en service auxquelles il a été exposé.

Tableau 3. Propriétés mécaniques des aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr

Lots	Energie absorbée (Joules)	Dureté Rockwell (HRC)
Lot A	66.67	15.0
Lot B	56.67	14.8
Lot C	34	9.2
API 5CT grade L80 Type 13Cr	40.68 min.	23 max.

III-2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE

III-2-1. INTRODUCTION

Pour déterminer le comportement électrochimique de chacun des lots A, B C, nous avons procédé aux tracés de courbes de variation du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion, et aux tracés des courbes de résistance de polarisation linéaire dans une solution à 15% HCl, la plus utilisée dans les traitements de stimulation par acidification des puits producteur de gaz.

III-2-2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-2-2-1. Evolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps

Les figures 9 à 11 montrent les courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps pour chacun des trois lots A, B, C. Ces courbes ont tendance à devenir de plus en plus électropositives au fur et à mesure que le potentiel s'accroît jusqu'à atteindre une limite de stabilisation.

Nous avons relevé que le lot A atteint le domaine de stabilité à - 436 mV/SCE après un temps d'immersion de 700 secondes (Figure 9), alors que le lot B présente trois domaines de stabilité: le premier est atteint à - 438 mV/SCE à 1000 secondes ensuite, à - 437,7 mV/SCE à 2000 secondes et à - 438 mV/SCE à 3600 secondes (Figure 10).

Quant au lot C, il a deux domaines de stabilité : le premier à - 428 mV/SCE à 1750 secondes et le second à - 431 mV/SCE à 2600 secondes (Figure 11).

Ce comportement renseigne sur l'effet de la composition chimique et de la microstructure sur le potentiel de corrosion à l'abandon. Les écarts en compositions chimiques relevés entre les lots A, B, et C, ainsi que les différences morphologiques en microstructures influencent le comportement du potentiel de corrosion à l'abandon.

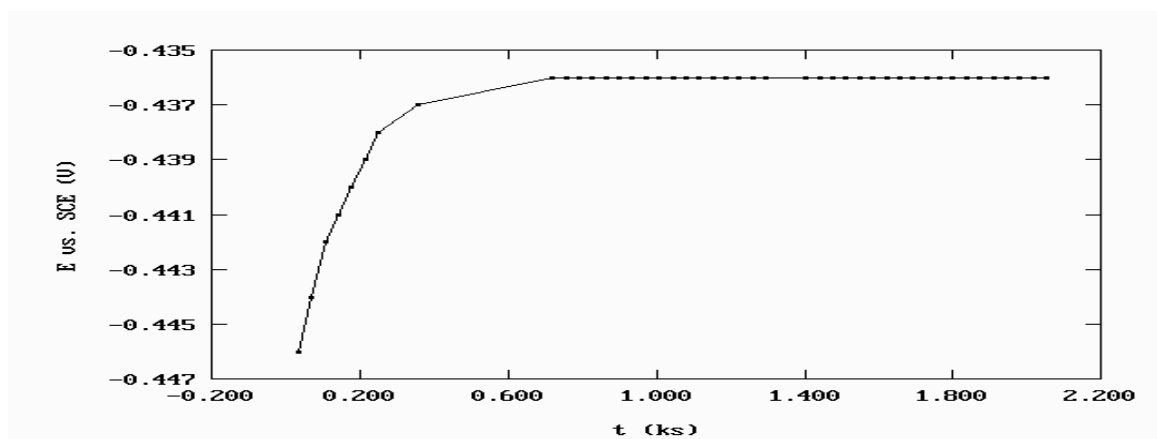


Figure 9. Evolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion du lot A à l'état de livraison dans une solution désaérée à 15% HCl

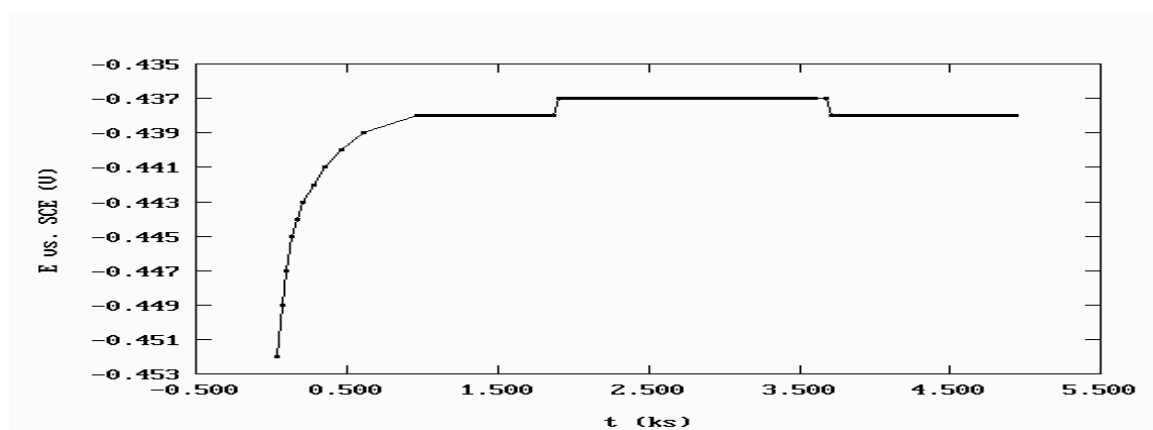


Figure 10. Evolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion du lot B à l'état de livraison dans une solution désaérée à 15% HCl

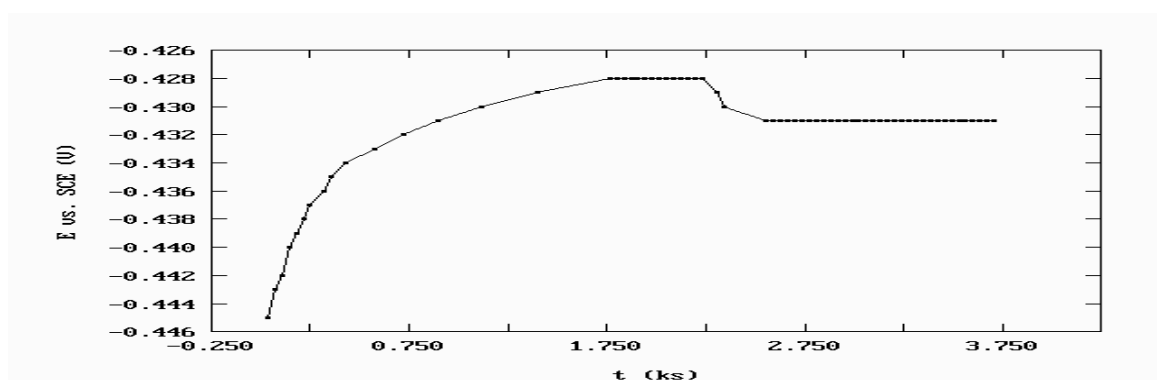


Figure 11. Evolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion du lot C à l'état de livraison dans une solution désaérée à 15% HCl

III-2-2-2. Résistance de polarisation linéaire

Les tracés de courbes de résistance de polarisation linéaire dans une solution désaérée à 15% HCl ont permis de déterminer les paramètres électrochimiques et la vitesse de corrosion (Tableau 4).

Tableau 4. Paramètres électrochimiques des lots A, B et C du tubing à 13% Cr résultant des tracés de courbes de résistance de polarisation linéaire dans une solution désaérée à 15% HCl

Designation	R _p (Ω)	E(I=0) (mV)	V _{corr} (mm/an)
Lot A	3.455	- 431.900	23.88
Lot B	2.542	- 431.300	33.65
Lot C	2.116	- 438.700	38.98

L'analyse de ces données fait ressortir que le lot C est le plus sensible à la corrosion (38.98 mm/an), alors que le lot A est le plus résistant (23.88 mm/an); par contre, le lot B présente une résistance à la corrosion intermédiaire (33.65 mm/an). Le classement par ordre croissant de la résistance à la corrosion de ces trois lots est comme suit :

$$\text{Lot C (38.9 mm/an)} < \text{Lot B (33.6 mm/an)} < \text{Lot A (23.8 mm/an)}$$

III-2-2-3. Effet des éléments chimiques sur la vitesse de corrosion

Pour déterminer l'effet des quatre éléments chimiques sur la vitesse de corrosion des lots A, B et C à savoir le V, Mo, Al et Co, nous avons opté de suivre la variation de la vitesse de corrosion dans ces lots en rapport avec la teneur en vanadium (Figure 12).

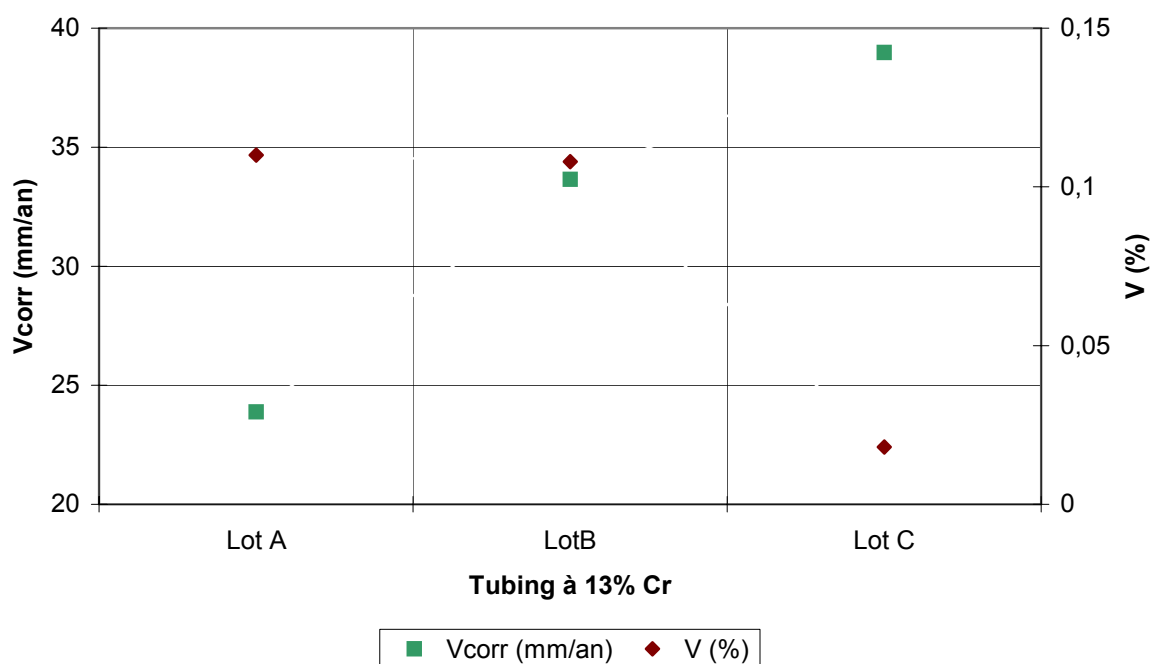


Figure 12. Effet du vanadium sur la vitesse de corrosion des tubings à 13%Cr

Nous constatons que pour la teneur en vanadium la plus élevée (0,140%) correspond la vitesse de corrosion la plus faible (23,88 mm/an) qui est celle du lot A, alors que la teneur la plus faible en vanadium (0.018%) correspond la vitesse de corrosion la plus élevée (38,98 mm/an) qui est celle du lot C. Ceci permet d'avancer que la vitesse de corrosion dépend de la teneur en vanadium. Il en est de même de la teneur en azote, en cobalt et en silicium (Tableau 1).

Par ailleurs, nous constatons que l'effet des éléments chimiques mineurs à savoir le Mo, Co, Al, W et Ti sur la vitesse de corrosion semble ne pas être corrélable. En effet, des teneurs proches en Al (0.018%, 0,016% et 0,020%) donnent des vitesses de corrosion très différentes pour chacun des lots A, B et C (23.88 mm/an, 33.65 mm/an et 38,98 mm/an).

Quant à la teneur en Mo, la valeur la plus faible (0,005%) correspond une vitesse de corrosion la plus élevée alors que, la teneur la plus élevée (0,040%) correspond une vitesse de corrosion d'une valeur intermédiaire (33,65 mm/an). Ceci pourrait être expliqué par une compétitivité entre les éléments chimiques ou par leurs teneurs qui n'ont pas atteint la valeur critique à partir de laquelle des effets notables pourraient être observés [30].

Dans ce cas précis, il est permis de supposer que nous sommes en présence de la dominance du phénomène de compétitivité entre les éléments d'alliages mineurs au détriment de celui de la synergie faute d'avoir des teneurs critiques qui auraient pu conférer à ce tubing commercial un comportement proche de celui observé sur les aciers synthétiques tel que stipulé dans la littérature [58, 60].

Pour confirmer ou infirmer la supposition de l'effet de compétitivité entre les éléments chimiques contenus dans les lots A, B et C, nous avons procédé au tracé de la courbe de variation de la vitesse de corrosion dans les lots A, B, C et celle de la variation de la teneur en Cr correspondante (Figure 13).

Nous relevons qu'à la teneur la plus faible en Cr (12,90%) correspond une vitesse de corrosion la plus faible (23,88 mm/an) alors que, la vitesse de corrosion la plus élevée (38,98 mm/an) correspond à une teneur en Cr la plus élevée (13,14%).

Bien que la variation de la teneur en Cr dans les lots A, B, C soit faible, la vitesse de corrosion varie sensiblement. Ceci dénote que la teneur en Cr n'a pas agi sur la résistance à la corrosion. Ce résultat est en désaccord avec la littérature qui stipule que l'augmentation de la teneur en Cr réduit la vitesse de corrosion [58, 60]. Ceci nous renseigne que le Cr perd son rôle devant l'effet de compétitivité entre les éléments chimiques.

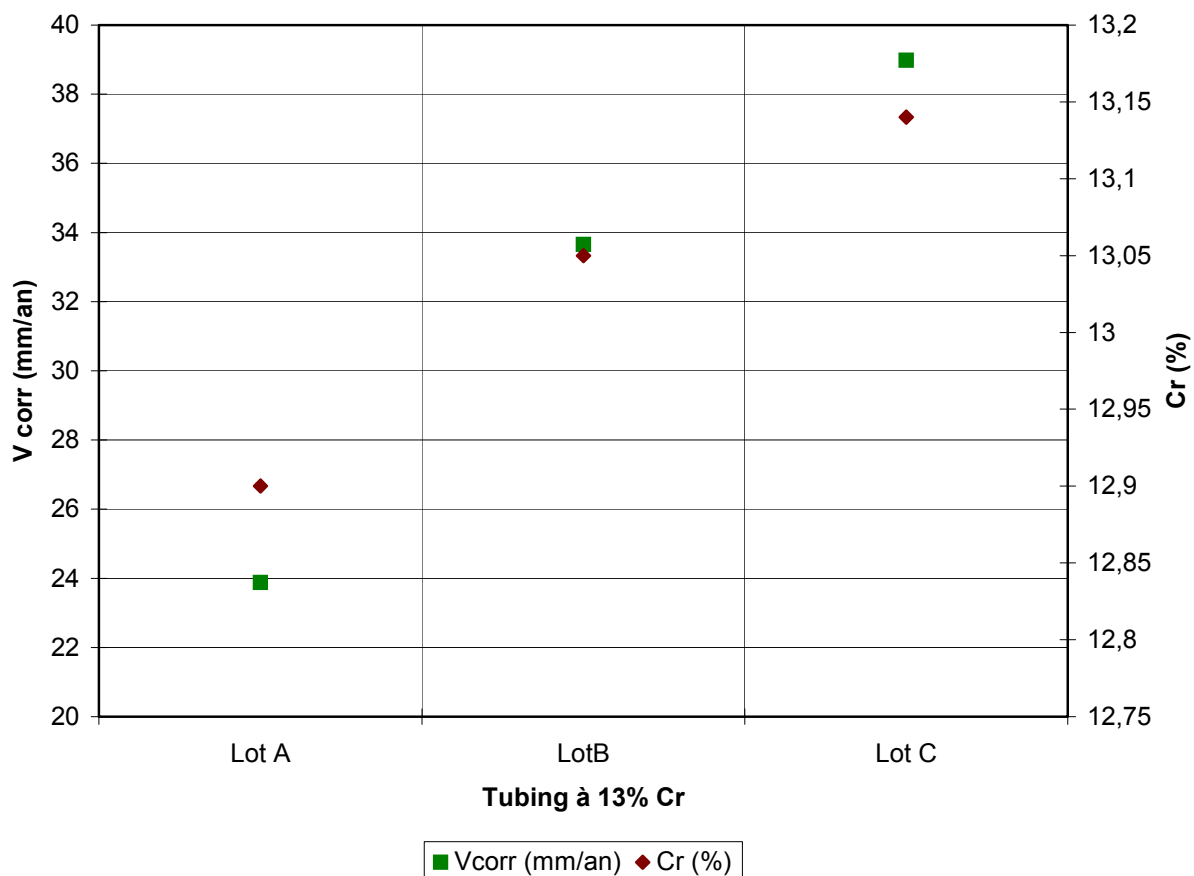


Figure 13. Effet de la teneur en Cr sur la vitesse de corrosion du tubing à 13%Cr

Aussi, nous tentons de mettre en évidence la synergie qui pourrait exister entre le Cr et le Mo en faisant appel à la relation empirique qui calcule le facteur W ($W = \%Cr + 3.3X\%Mo$) et cela, en représentant schématiquement les valeurs du facteur W, indicateur de la tendance à l'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres de chacun des lots A, B et C ainsi que la valeur de la vitesse de corrosion correspondante à chacun des trois lots cités (Figure 14).



Figure 14. Effet du facteur W sur la variation de la vitesse de corrosion du tubing à 13%Cr ; ($W = \%Cr + 3.3 \times Mo\%$)

La figure 14 montre que la valeur du facteur W la plus élevée (13, 182) correspond à la valeur de la vitesse de la corrosion intermédiaire alors que, la valeur la plus faible (12, 94) correspond à la vitesse de corrosion la plus faible qui est celle du lot A. Aussi, nous enregistrons que, pour des valeurs de W très proches, la variation de la vitesse de corrosion est appréciable. Ce résultat montre l'absence d'effet de synergie entre le Cr et le Mo. Ce qui pourrait être expliqué par la présence des éléments chimiques mineurs susceptibles de freiner l'effet positif du Cr sur la vitesse de corrosion ainsi que, celui du Mo par un processus de compétitivité qui se fait au détriment de toute amélioration possible de la résistance de corrosion d'où la dominance de l'effet de compétitivité.

Pour identifier les éléments chimiques pouvant être responsables de l'effet de compétitivité, nous exploitons le caractère α -gène et γ -gène en schématisant la variation de l'équivalent en Ni et de l'équivalent en Cr pour chacun des lots A, B, C et celle de la vitesse de corrosion (Figure 15).

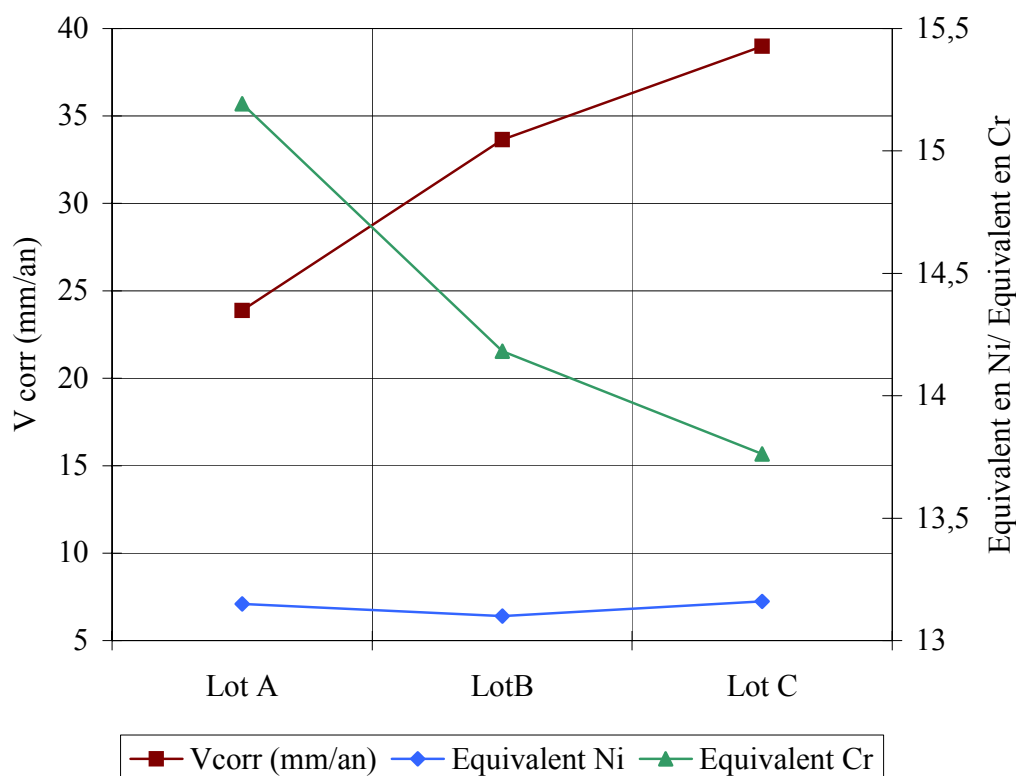


Figure 15. Effet de l'équivalent en Ni et de l'équivalent en Cr sur la variation de la vitesse de corrosion du tubing à 13% Cr

La figure 15 montre que la tendance de la variation de l'équivalent en Cr est différente de celle de la vitesse de corrosion tandis que celle de l'équivalent en Ni est similaire avec des pentes distinctes. Ce qui permet d'avancer que les éléments γ -gènes exercent un effet sur la vitesse de corrosion. Ce résultat nous conduit à analyser la relation de Bletton relative au calcul de l'équivalent en Ni.

$$\text{Ni équivalent} = \% \text{ Ni} + 30 (\% \text{ C}) + 0.5 (\% \text{ Mn}) + 25 (\% \text{ N}) + 0.3 (\% \text{ Cu}) + \% \text{ Co}$$

$$\text{Cr équivalent} = \% \text{ Cr} + 1.5 (\% \text{ Mo}) + 2 (\% \text{ Si}) + 1.75 (\% \text{ Nb}) + 5 (\% \text{ V}) + 5.5 (\% \text{ Al}) + 1.5 (\% \text{ Ti}) + 0.75 (\% \text{ W})$$

A partir de cette relation, nous déduisons qu'il pourrait exister une synergie entre Ni, C, Mn, N, Cu et Co mais il demeure difficile de se prononcer sur l'effet de chacun de ces éléments ou leur part de contribution dans l'activation du processus de dégradation du tubing. Toutefois, il est possible d'avancer que nous sommes en présence d'un phénomène de dégradation dans lequel ces éléments chimiques interviennent, à la fois, en synergie et en compétitivité.

III-2-3. CONCLUSION

La caractérisation métallurgique du tubing à 13% Cr a permis de déduire que:

- Les lots A, B, C du tubing à 13% Cr importés, ont été fabriqués à partir de la ferraille qui se caractérise par la présence des éléments chimiques mineurs non exigés par le référentiel fixé.
- Les écarts en composition chimique, en caractéristiques métallurgiques et en propriétés mécaniques ont exercé une influence non significative entre les lots A, B, C du tubing commercial.
- Le tubing est conforme aux exigences de la spécification américaine API 5CT en dépit de la corrosion observée sur sa surface.

Quant à la caractérisation électrochimique, les résultats nous ont permis de déduire que :

- Le lot A possède une meilleure résistance à la corrosion que les lots B et C.
- L'écart en composition chimique, en microstructure et en propriétés mécaniques entre le lot A et les lots B, C ont exercé un effet notable sur les paramètres électrochimiques.

CHAPITRE IV

ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DU TUBING A 13% CR

- Le potentiel de corrosion à l'abandon a subi des fluctuations qui ont permis l'obtention des paliers de stabilité variables avec une tendance générale à l'anoblissement de sa surface.
- L'addition des éléments chimiques mineurs n'a pas amélioré la performance des tubings à 13% Cr à savoir sa résistance à la corrosion et ses propriétés mécaniques.

CHAPITRE IV

ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DU TUBING A 13% CR

Chapitre IV

IV. ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DU TUBING A 13%Cr

IV-1. INTRODUCTION

Pour la suite des travaux, nous retenons le lot A et nous lui appliquons des techniques électrochimiques, des tests d'immersion et des examens de morphologie des surfaces corrodées. Dans le but de contribuer à enrichir les connaissances sur les tubings commerciaux en aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr et de déterminer l'effet de HCl sur ce produit. Nous rappelons que cinq (05) concentrations en HCl, les plus utilisées dans les traitements de stimulation par acidification, ont été retenues. Il s'agit de 6, 7.5, 9, 12 et 15% HCl.

IV-2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-2-1. Caractérisation électrochimique du tubing à 13% Cr exposé à HCl

Cette partie de l'étude présente des séries de tracés de courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion, de courbes potentiodynamiques et potentiocycliques qui ont aidé à suivre le comportement du tubing dans les différentes concentrations en HCl (6%, 7.5%, 9%, 12% et 15%).

IV-2-1-1. Evolution du potentiel de corrosion à l'abandon

Le tracé des courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon, en fonction du temps d'immersion dans les solutions HCl (6, 7.5, 9, 12 et 15%) montre que le potentiel

croît progressivement vers des valeurs plus électropositives et tend vers un état stationnaire avec une tendance à l'anoblissement (Figure 16).

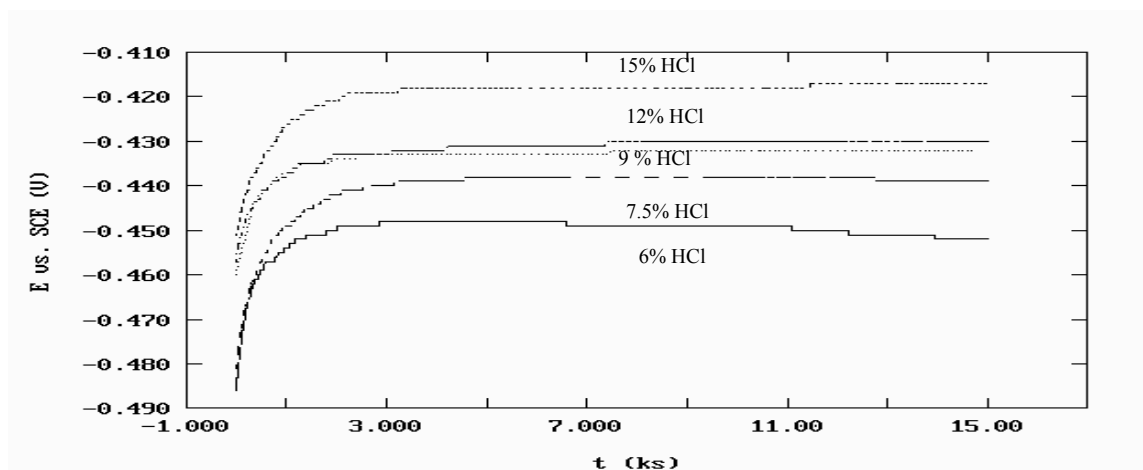


Figure 16. Evolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion du tubing à 13% Cr exposé aux différentes concentrations en HCl

L'atteinte de cet état stationnaire est attribuée aux limites du transport des cinétiques de réactions de dissolution anodique. La présence de HCl à un pH de l'ordre de 1, exclut toute possibilité de formation d'un film passif [37, 59, 60] ; par conséquent, la tendance à l'anoblissement ne saurait être attribuée à la formation de couches de passivation, mais probablement à la présence des éléments chimiques susceptibles d'améliorer sa résistance à la corrosion ou de favoriser la formation et l'accumulation des produits de corrosion à sa surface.

L'accroissement de la concentration en HCl de 6% à 15% augmente ce potentiel de - 448mV/SCE à - 418 mV/SCE à 3600 secondes, avec une croissance de l'ordre de 30 à 40 mV vers des potentiels plus nobles [59]. Bien que cette augmentation soit fonction de la concentration en HCl, sa variation ne reflète pas une relation linéaire simple en raison de l'influence de la concentration en H^+ combinée à l'effet exercé par les produits de

corrosion. Aussi, nous relevons que le potentiel de corrosion à l'abandon le plus électropositif est obtenu par la solution de HCl la plus agressive (15% HCl) et que l'attaque s'accroît avec la concentration en chlorure. Ce résultat est en accord avec la littérature, où il est bien établi que le potentiel de corrosion à l'abandon dépend de la nature de l'électrolyte, de l'état de surface du matériau étudié, de la température et de la concentration du milieu [59].

IV-2-1-2. Comportement potentiodynamique

Le tracé des courbes potentiodynamiques ($E = f(I)$) en fonction de HCl (Figure 16) montre une grande réactivité du tubing donnant lieu à une corrosion générale sévère.

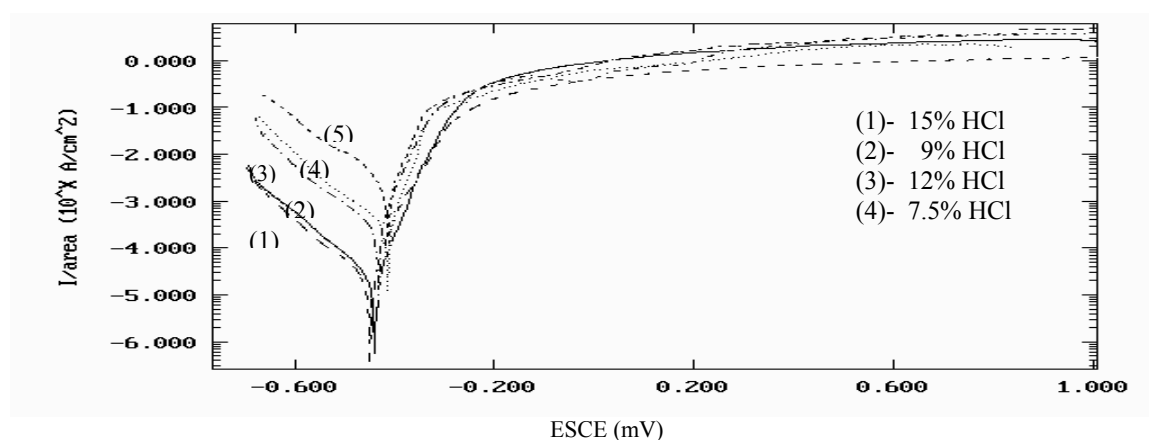


Figure 17. Courbes de polarisation potentiodynamique du tubing à 13% Cr exposé aux différentes concentrations en HCl

L'examen de l'allure des courbes anodiques montre que, dans la plage du potentiel comprise entre - 250 à + 1600mV/ E_{corr} , l'état actif-passif n'est pas observé tel que rapporté par la littérature [37, 59, 60] en raison des concentrations élevées en HCl.

Les branches anodiques se caractérisent par un état actif avec une pente importante qui diminue faiblement et tend à former un plateau à des potentiels de corrosion élevés. Ce comportement est expliqué par la cinétique de dissolution qui est limitée par l'accumulation des produits de corrosion. Néanmoins, ces branches anodiques demeurent très importantes et le tubing est très actif. Ceci dit, la cinétique de dissolution ne pourrait être que sous contrôle anodique à des potentiels élevés.

A propos des branches cathodiques, elles sont parallèles et renseignent sur le mécanisme de réduction qui est similaire malgré l'augmentation de la concentration en HCl (Figure 18). Ce qui induit des cinétiques de réduction cathodique croissantes. Dans ce cas, la cinétique de dissolution est sous un contrôle cathodique.

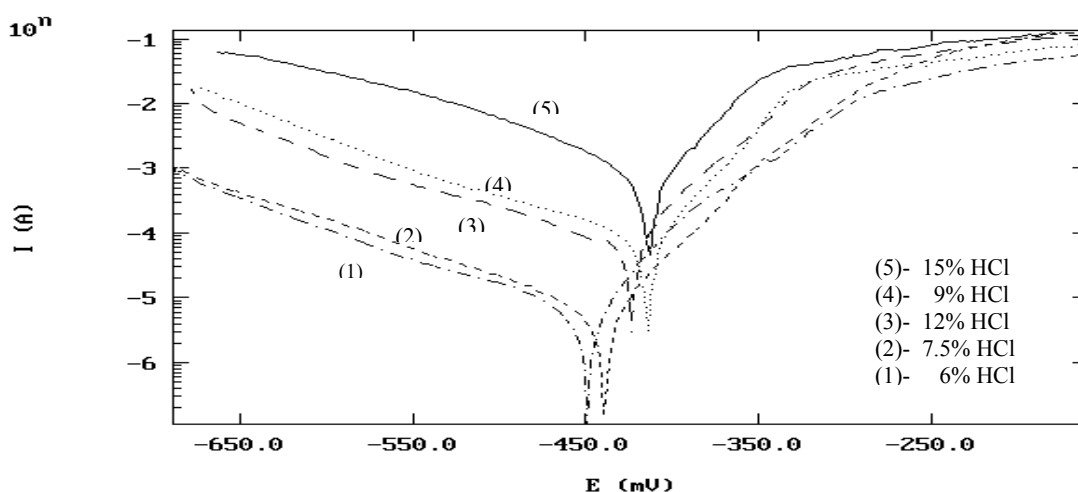


Figure 18. Effet de l'acide chlorhydrique (HCl) sur les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation potentiodynamique du tubing à 13% Cr

Par ailleurs, nous relevons que l'intersection entre les lignes anodique et cathodique augmente en potentiel et l'entraîne vers la direction noble (Figure 17). Ce comportement est provoqué par les produits de corrosion.

IV-2-1-3. Caractéristiques électrochimiques

Les paramètres électrochimiques tirés des tracés de droites de Tafel sont présentés dans le Tableau 5 à partir duquel nous relevons que le potentiel de corrosion à l'abandon et dynamique devient de plus en plus électropositif avec l'augmentation de la concentration en HCl.

Tableau 5. Paramètres électrochimiques déduits des tracés de droites de Tafel du tubing à 13% Cr

		HCl (%)				
		6	7.5	9	12	15
E (mV vs, SCE) à 3600 secondes		- 448.0	- 439.0	- 433.0	- 432.0	- 418.0
$E_{i=0}$ (mV SCE)		- 449.3	- 439.6	- 432.3	- 414.4	- 412.9
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)		24.38	27.36	255.2	304.6	2278.0
Droites de Tafel	B_a (mV/décade)	44.37	50.05	36.86	47.85	50.83
	B_c (mV/décade)	-116.7	-128.1	-114.3	-130.0	-132.5
B		26.136	29.259	22.659	28.435	29.867
Vcorr (mm/an)		0.286	0.321	2.995	3.574	26.730

$B = (B_a B_c) / 1.23 (B_a + B_c)$ avec B_a : constante anodique de Tafel (mV/décade)
 B_c : constante cathodique de Tafel slope (mV/décade)
 B : constante des droites de Tafel

Il en est de même pour la vitesse de corrosion qui dépend de la concentration en HCl. A 6% HCl, elle est de 0.286 mm/an et atteint une valeur maximale de 26.73 mm/an à 15% HCl. Cependant, la relation entre ces deux paramètres n'est pas linéaire (Figure 19) en raison de la complexité du système étudié.

V corr (mm/an)

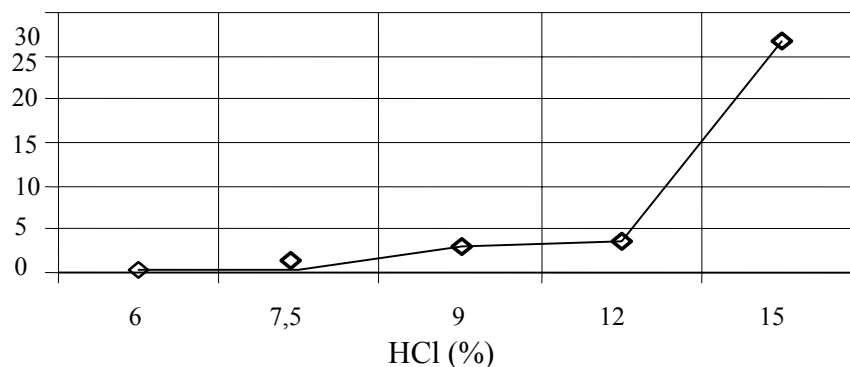


Figure 19. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de HCl du tubing à 13% Cr

IV-2-1-4. Comportement potentiocyclique

Le tracé des courbes de polarisation potentiocyclique a mis en évidence la formation des boucles d'hystérésis positives et négatives (Figures 20 à 24) dans des solutions à 6%, 7,5%, 9% , 12% et 15% HCl. Dans une solution à 15% HCl, seule boucle d'hystérésis ouverte négative est observée [24].

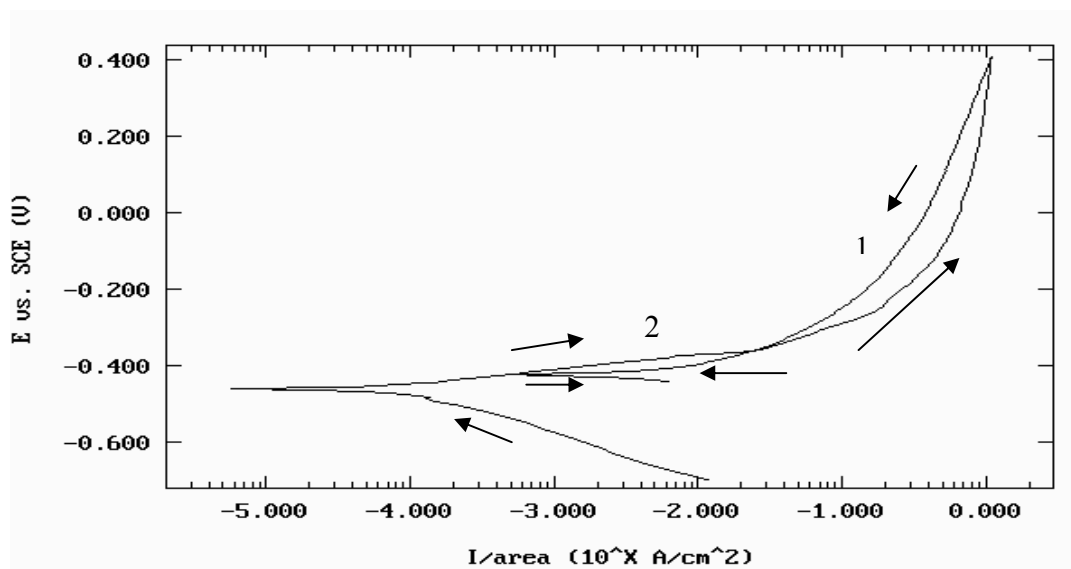


Figure 20. Courbe de polarisation potentiocyclique du tubing à 13% Cr montrant la formation de deux boucles d'hystérésis apparentes obtenues dans 6% HCl: une boucle d'hystérésis négative et une autre boucle d'hystérésis positive.

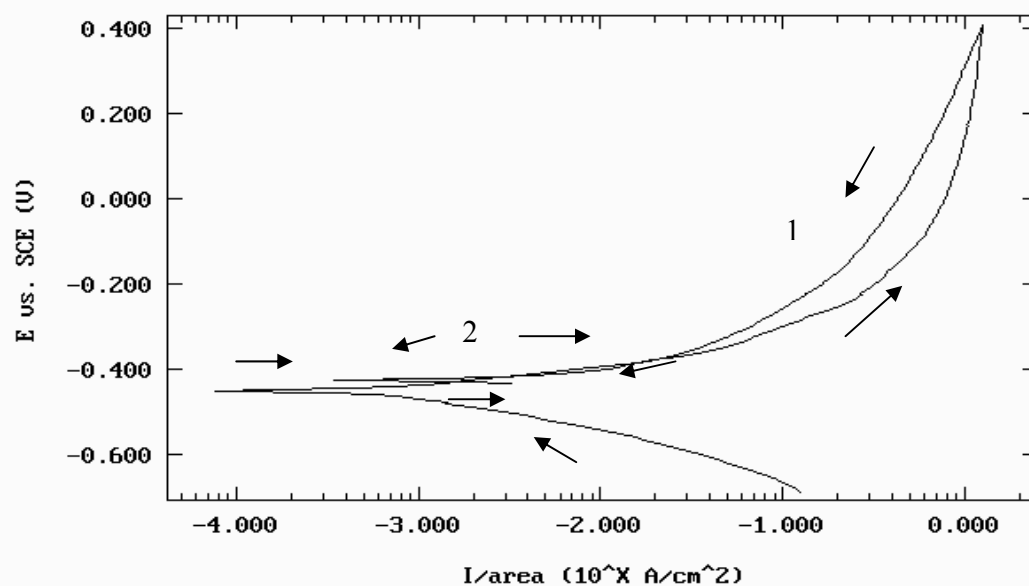


Figure 21. Courbe de polarisation potentiocyclique du tubing à 13% Cr montrant la formation de deux boucles d'hystérésis apparentes obtenues dans 7,5% HCl: une boucle d'hystérésis négative et une autre boucle d'hystérésis positive.

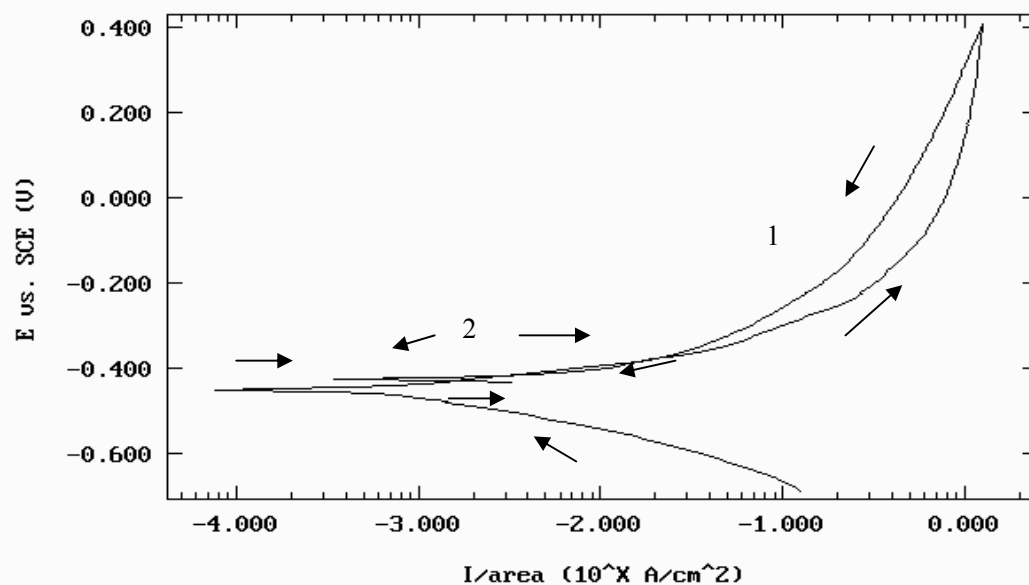


Figure 22. Courbe de polarisation potentiocyclique du tubing à 13% Cr montrant la formation de deux boucles d'hystérésis apparentes obtenues dans 9% HCl: une boucle d'hystérésis négative apparente et une autre boucle d'hystérésis positive.

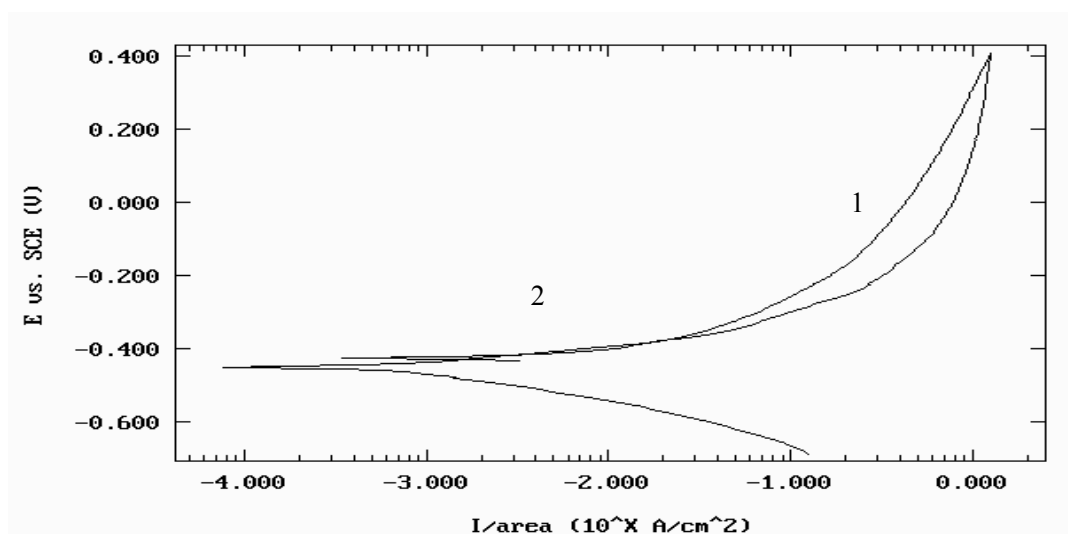


Figure 23. Courbe de polarisation potentiocyclique du tubing à 13% Cr montrant la formation de deux boucles d'hystérésis obtenues dans 12% HCl: une boucle d'hystérésis négative apparente et une autre boucle d'hystérésis positive.

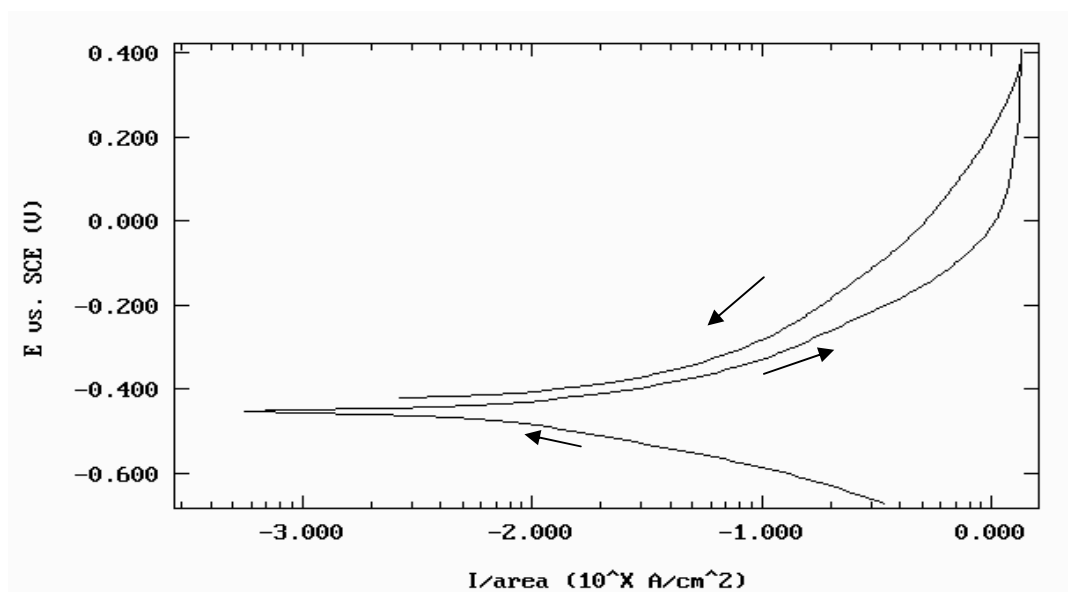


Figure 24. Courbe de polarisation potentiocyclique du tubing à 13% Cr montrant la formation d'une boucle d'hystérésis ouverte obtenues dans 15% HCl

La boucle d'hystérésis négative obtenue à 6% HCl tend à disparaître progressivement avec l'augmentation en concentration de HCl, tandis que la largeur de la boucle d'hystérésis positive diminue progressivement avec la concentration en HCl pour disparaître complètement dans une solution à 15% HCl.

Comparativement aux boucles d'hystérésis négatives observées pour les piqûres classiques [84, 85], celles reproduites dans les figures de 20 à 24 ne sont pas significatives, car elles ne résultent pas d'un processus de corrosion par piqûres ou d'un processus de formation de film passif proprement dit [70]. Ces boucles d'hysteresis négatives pourraient être attribuées aux petites variations produites dans les courbes de retour suite à l'accumulation des produits de corrosion à la surface.

En ce qui concerne les boucles d'hystérésis positives, leur formation pourrait être due au processus de coalescence des sites de corrosion dans le système étudié comparativement au mécanisme de corrosion par piqûres conventionnelles (initiation des piqûres, piqûres métastables et croissance des piqûres du système conventionnel) [68].

IV-2-2. Effet des éléments chimiques sur le comportement a la corrosion du tubing a 13% Cr

Pour une meilleure illustration de l'effet des éléments chimiques sur le comportement à la corrosion du tubing à 13% Cr, nous nous sommes intéressés aux produits de corrosion, du fait que les électrodes polarisées se sont corrodées et les solutions aqueuses ont changé de coloration sans formation des produits de corrosion solides. Pour cela, nous procédons à une caractérisation des électrodes corrodées à l'aide du MEB couplé à l'EDAX, à une analyse des solutions aqueuses et des mesures potentiodynamiques.

IV-2-2-1. Caractérisation des électrodes corrodées

L'ensemble des électrodes polarisées examinées a révélé des surfaces corrodées (Figures 25 à 27) avec changement de la coloration des solutions aqueuses de HCl. La figure 25 montre une corrosion localisée favorisant l'apparition des piqûres superficielles non profondes (Figure 25-a) avec différents diamètres (10 et 60 μm) résultant d'une exposition à une solution de 6% HCl. A fort grossissement (500X), les piqûres superficielles se présentent sous forme de cratère (Figure 25-b).

Pour des concentrations supérieures à 6% HCl, un film discontinu devenant de plus en plus important avec la concentration en HCl s'est constitué à la surface suite à l'accumulation des produits de corrosion (Figures 26 et 27). Ce qui fait que la morphologie de la corrosion localisée est différente en fonction de la concentration en HCl, elle varie d'une forme assimilable à celle d'un nid d'abeille puis à celle d'une surface rugueuse.

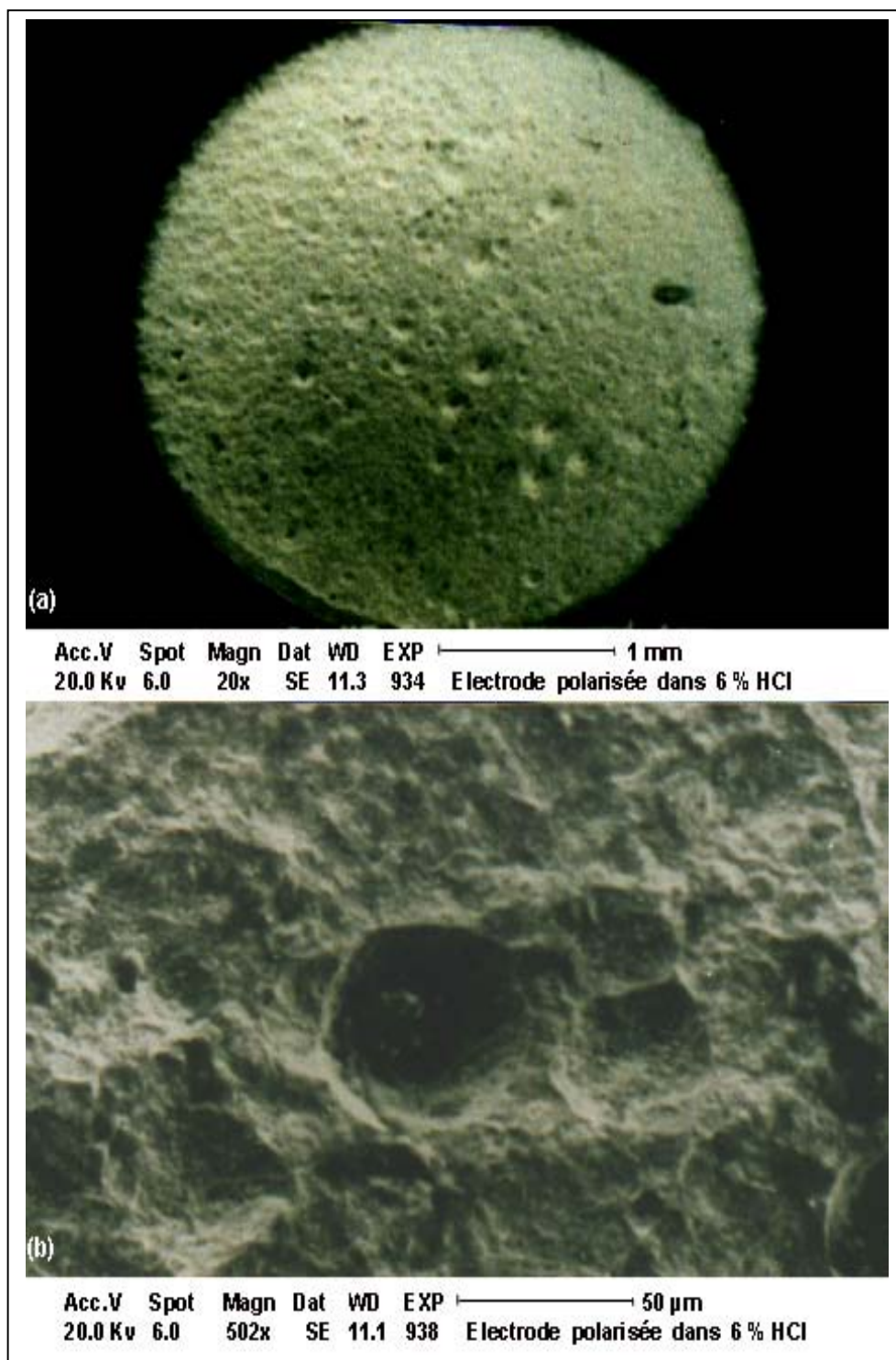


Figure 25. Micrographie MEB du tubing à 13% Cr, après une polarisation

potentiodynamique dans une solution à 6% HCl :

- (a) Corrosion localisée: piqûres superficielles sous forme de nids d'abeilles (20X) ;
- (b) Corrosion localisée : piqûres superficielles et non profondes (500X).

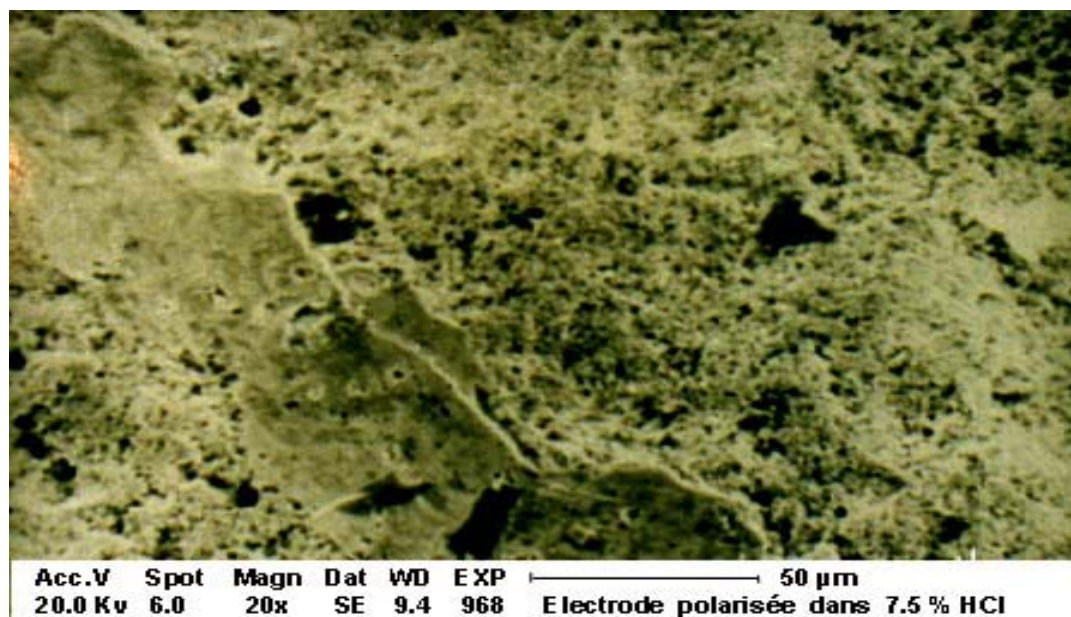


Figure 26. Micrographie MEB du tubing à 13% Cr, après une polarisation potentiodynamique dans 7.5% HCl montrant une accumulation de produits de corrosion constituant un film discontinu (20X)

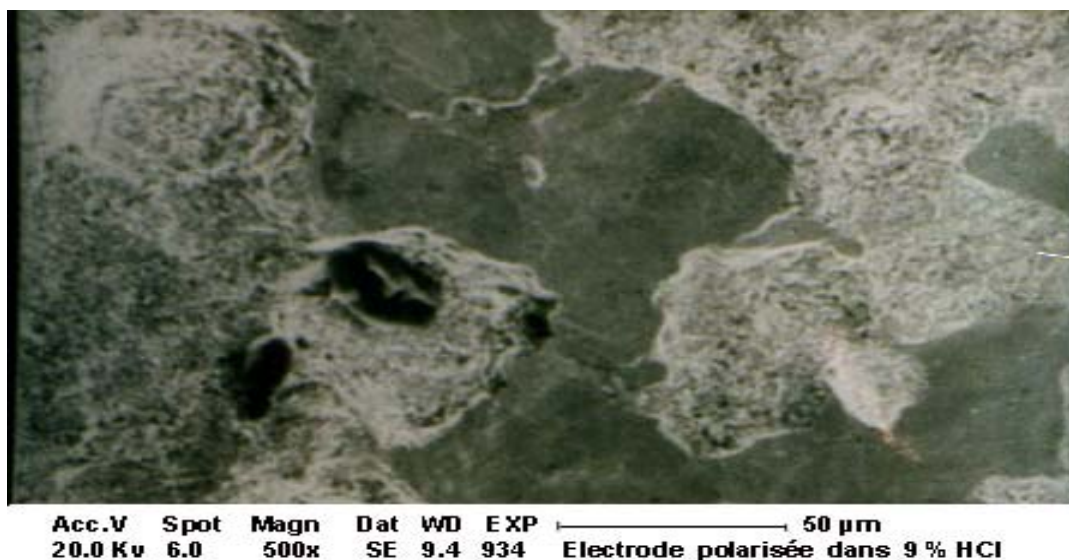


Figure 27. Micrographie MEB du tubing à 13% Cr, après une polarisation Potentiodynamique dans 9% HCl montrant une accumulation de produits de corrosion constituant un film discontinu (20X)

IV-2-2-2. Détermination de la nature des produits de corrosion

L'analyse semi-quantitative des produits de corrosion accumulés à la surface du tubing à 13% Cr, après exposition dans des solutions supérieures à 7,5% HCl, est réalisée par le MEB couplé à l'EDAX.

Les spectres de l'EDAX obtenus et illustrés par la Figure 28 ont mis en évidence la présence du chrome, du fer, de l'oxygène, du carbone, du silicium, de chlorure, de manganèse et du vanadium. A priori, les produits de corrosion cumulés à la surface du tubing commercial en acier inoxydable martensitique à 13% Cr semblent être constitués d'oxydes de chrome, de fer enrichis en Mn, Si et V.

Concernant les chlorures, ils sont observés dans les spectres EDAX correspondant aux films constitués à 7.5% et 12% de HCl, ce qui n'est pas le cas pour les spectres EDAX obtenus à 9% et 15% HCl. Pour un tel résultat, nous suspectons que la taille de ces anions qui est relativement petite améliore leur aptitude à diffuser aisément [57] associé à une faible concentration en HCl dans le film qui peut être responsable de la non détection par l'EDAX. Aussi, ces chlorures ne sont pas observés dans les spectres EDAX du tubing après exposition dans 9% et 15% HCl. Il est possible que certains oxydes stables formés à la surface de ce tubing aient favorisé la coalescence des sites de corrosion et empêché la diffusion des anions chlorures.

A propos du molybdène (Mo), il est observé seulement dans le spectre EDAX du film constitué à 6% HCl. Cet élément, par sa faible teneur (0.015%), ne pourrait exercer un effet positif tel que reporté dans la littérature [88,89]. Quant au titane (Ti), il est détecté seulement dans le film formé à 15% HCl. La présence du carbone dans l'ensemble des spectres EDAX avec les éléments carburigènes (V, Cr, Mn, Ti, Mo), pourrait induire

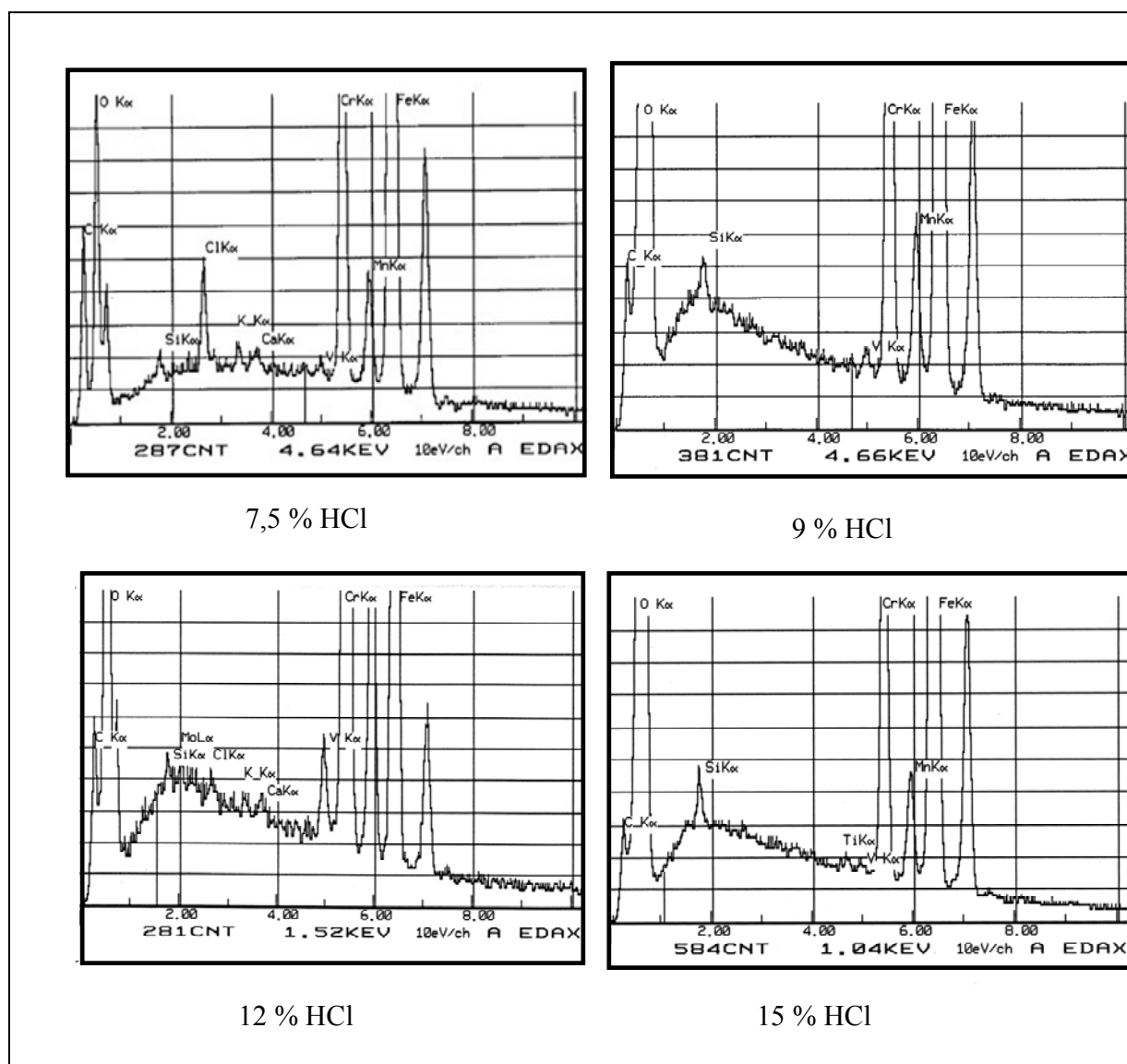


Figure 28. Spectres EDAX du film discontinu de produits de corrosion accumulés à la surface du tubing à 13% Cr, après polarisation potentiodynamique dans HCl. Ces spectres montrent la présence des éléments chimiques, Cr, Fe, O, V, Si et Mn

la formation des carbures dans le produit de corrosion [57]. Par contre, la présence du vanadium dans tous les spectres EDAX laisse supposer qu'il contribue à la formation de ce film en tant qu'élément passivant, car certains travaux ont montré que sa présence dans l'alliage Fe-13Cr facilite la passivation et améliore la résistance à la corrosion par piqûres dans les solutions de HCl [29, 30, 37, 59, 60]. Il en est de même pour les éléments Si, W y

compris le Mo qui sont connus en tant qu'éléments d'alliages résistants à la corrosion. Ces éléments se passivent spontanément et n'activent pas la cinétique de dissolution de l'alliage Fe-13Cr dans une solution de HCl 1M [66, 67].

S'agissant du manganèse (Mn) présent en quantité modérée, il ne peut qu'améliorer la résistance à la corrosion [45, 46]. Il en est de même pour le silicium (Si) qui en présence de molybdène (Mo) contribue à augmenter la résistance par piqûres dans HCl [49].

L'analyse des produits de corrosion solubles dans les solutions de HCl, après avoir subi les tests électrochimiques, est mise en évidence de par le changement de la coloration (jaune canari et jaune verdâtre) et par les résultats des analyses de l'absorption atomique.

Après que les éléments métalliques soient passés en solution par processus de dissolution anodique, certains sont restés en solution en totalité tel que le cuivre sous forme d'agent oxydant alors que d'autres, ont contribué partiellement à la formation de produits de corrosion accumulés à la surface du tubing commercial en constituant un film discontinu tels que le fer, le chrome et le vanadium. Les spectres EDAX ont confirmé ce résultat. Ce qui permet de suspecter que le cuivre est un élément indésirable dans la composition chimique du tubing commercial en acier inoxydable martensitique à 13% Cr exposé à 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl.

IV-2-2-3. Comportement potentiodynamique dans une solution à 0.1N HCl

Pour appuyer l'hypothèse que les éléments d'alliages mineurs exercent un effet sur le comportement électrochimique du tubing à 13% Cr, nous avons tracé des courbes de polarisation potentiodynamique dans une solution diluée de HCl (0.1 N) (Figure 29).

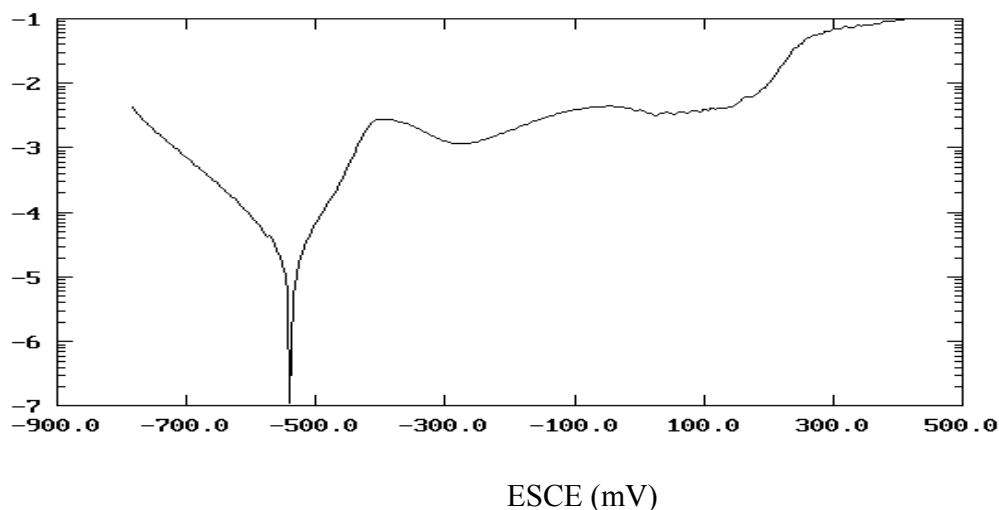
$I/\text{area} (10\text{XA}/\text{cm}^2)$ 

Figure 29. Courbe de polarisation potentiodynamique du tubing à 13% Cr dans 0.1N HCl

Ces courbes montrent des phases de passivation et de transpassivation avec des oscillations. Ce comportement indique l'apparition des piqûres métastables, contrairement à un acier inoxydable conventionnel à 13%Cr qui se caractérise par un état passif stable [70]. Les piqûres métastables formées pourraient être expliquées par un processus de compétitivité entre des éléments chimiques dont certains activent la dissolution localisée alors que, d'autres favorisent l'amélioration de la résistance à la dissolution anodique.

En effet, l'analyse des solutions de HCl, en faisant appel à la technique d'absorption atomique, révèle le passage des ions métalliques contenus dans le tubing en solution. Ces ions métalliques sont constitués d'une part par le Cr, le Fe et le Cu qui pourraient agir en tant qu'agents oxydants activant la dissolution anodique [37, 71, 72] et, d'autre part, par le V, le Si, le Mo et le Mn qui pourraient favoriser la passivation et contribuer à l'amélioration de la résistance à la dissolution anodique. Par ce résultat, nous déduisons

que les éléments chimiques contenus dans le tubing exercent un effet sur le comportement électrochimique.

Pour cerner l'effet de ces éléments chimiques sur la vitesse de corrosion, nous réalisons des essais potentiodynamiques dans des conditions similaires à ceux effectués par Huizinga pour un tubing conventionnel à 13% Cr [18]. Le résultat obtenu a montré que notre tubing présente une vitesse de corrosion inférieure; elle est réduite de 3%. Ceci nous a conforté dans l'hypothèse que les éléments chimiques mineurs contribuent à l'amélioration de la résistance à la corrosion de l'ordre de 3%. Néanmoins, cette amélioration reste bien faible et insignifiante devant la sévérité de la corrosion.

IV-2-3. ETUDE PONDERALE DU TUBING A 13% Cr

Pour une meilleure compréhension du phénomène de corrosion du tubing étudié, nous procédons, dans le cadre d'une étude pondérale, à des tests d'immersion de coupons de corrosion exposés à des solutions à 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl durant 24h, 48h et 72h.

A l'issue de ces tests, nous déterminons la perte en poids des coupons de corrosion et nous procédons à la caractérisation des piqûres apparaissant sur leurs surfaces pour établir une image qualitative et quantitative de la corrosion générale et localisée. L'apport de chacune de ces deux formes de corrosion est cerné à partir des relations établies entre la densité et le diamètre des piqûres superficielles en tenant compte du temps d'exposition et des concentrations de HCl.

IV-2-3-1. Effet du temps d'exposition sur les pertes en poids

Le temps d'exposition (24, 48 et 72 heures) dans les solutions de HCl (6, 7.5, 9, 12 et 15%) exerce une influence sur les pertes en poids du tubing à 13% Cr (Figure 30).

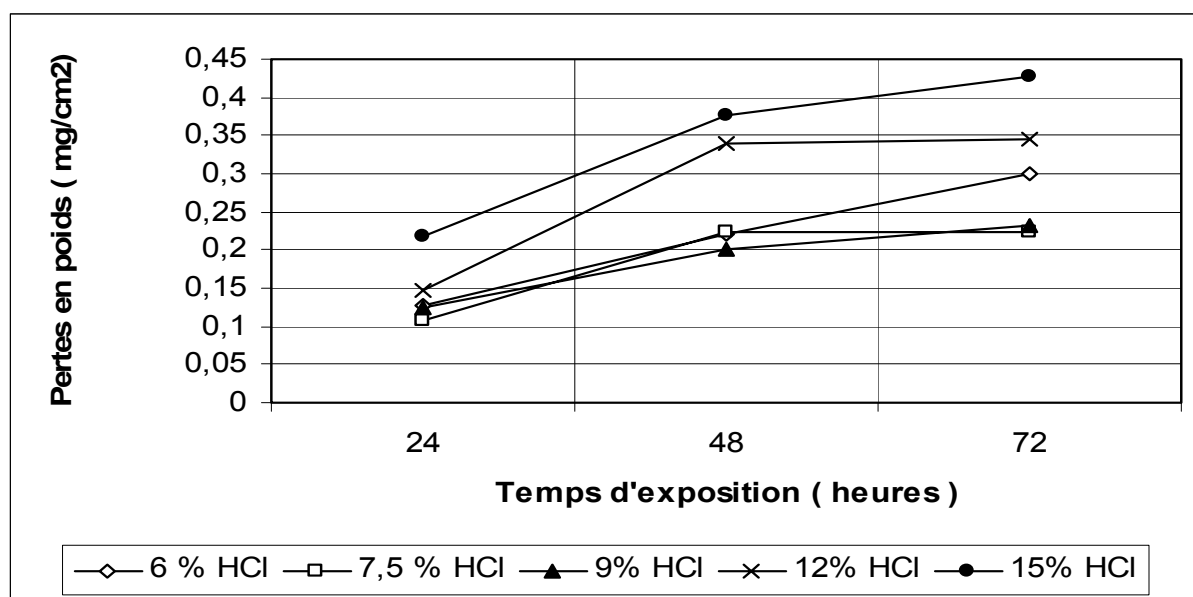


Figure 30. Variation des mesures de pertes en poids en fonction du temps d'exposition du tubing à 13%Cr immergé dans différentes concentrations en HCl

A 6% HCl, la relation entre ces deux paramètres est linéaire; elle montre que la perte en poids augmente avec le temps d'exposition. Dans ce cas, la corrosion est de forme générale; son contrôle pourrait se faire par la réduction du temps d'exposition. Au-delà de 6% HCl, ces courbes perdent leur linéarité et le facteur temps d'exposition n'est plus dominant.

IV-2-3-2. Effet de la concentration en HCl sur les pertes en poids

Pour des temps d'exposition de 24 heures, 48 heures et 72 heures, la concentration en HCl influe sur la perte en poids (Figure 31). Une durée d'exposition de 24 heures dans des solutions de 6% et 7.5% HCl induit la diminution de la perte en poids des coupons de corrosion. Cette diminution est due à l'accumulation des produits de corrosion à la surface du tubing étudié qui freine la cinétique de dissolution anodique; puis cette perte en poids augmente pour atteindre une valeur maximale à 15% HCl.

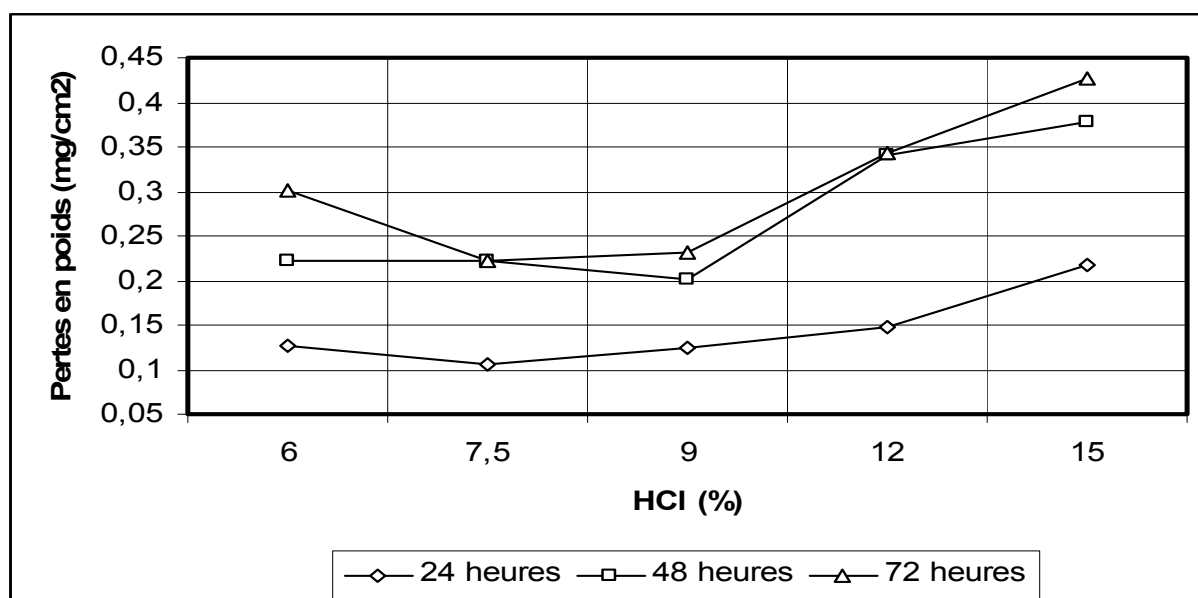


Figure 31. Variation des mesures de pertes en poids en fonction de la concentration en HCl après 24, 48 et 72 heures d'exposition

La tendance de ces courbes n'est pas linéaire ce qui pourrait être dû à l'intervention de deux formes de corrosion (corrosion générale et localisée avec apparition de piqûres superficielles) avec des cinétiques de dissolution distinctes.

IV-2-3-3. Examen morphologique de la surface des coupons de corrosion

L'examen morphologique de la surface des coupons de corrosion corrodés confirme la formation de piqûres superficielles. Ces dernières ont des formes arrondies, irrégulières et de diamètres ayant des dimensions comprises entre 80 et 240 μm (Figure 32).

La formation de ces piqûres superficielles explique la tendance non linéaire des courbes de variation de la perte en poids, qui augmente en fonction du temps d'exposition.

IV-2-3-4. Caractérisation des piqûres superficielles

Pour caractériser les piqûres observées sur les coupons de corrosion, nous effectuons des mesures de diamètres et nous calculons la densité de piqûres par unité de surface. Les résultats obtenus sont illustrés par le tracé des histogrammes de variation de la densité des piqûres superficielles en fonction du temps d'exposition et du pourcentage de concentrations en HCl (Figure 33) et de celui du diamètre des piqûres superficielles en fonction du temps d'exposition et de la concentration en HCl (Figure 34).

L'analyse de ces histogrammes a permis de relever que :

1. La densité des piqûres superficielles, formées dans une solution à 6% HCl, diminue de 40 à 30 piqûres/cm², tandis que le diamètre correspondant s'agrandit de 90 à 170 μm , en fonction de l'augmentation de la durée des temps d'exposition. Cette relation pourrait s'expliquer par la cinétique de nucléation qui est inférieure à la cinétique de croissance des piqûres superficielles, objet de l'étude. Le développement de ces piqûres ne pourrait se faire qu'en surface pour pouvoir entraîner l'accroissement de leurs diamètres, ce qui favorise la dominance de la corrosion de forme générale.

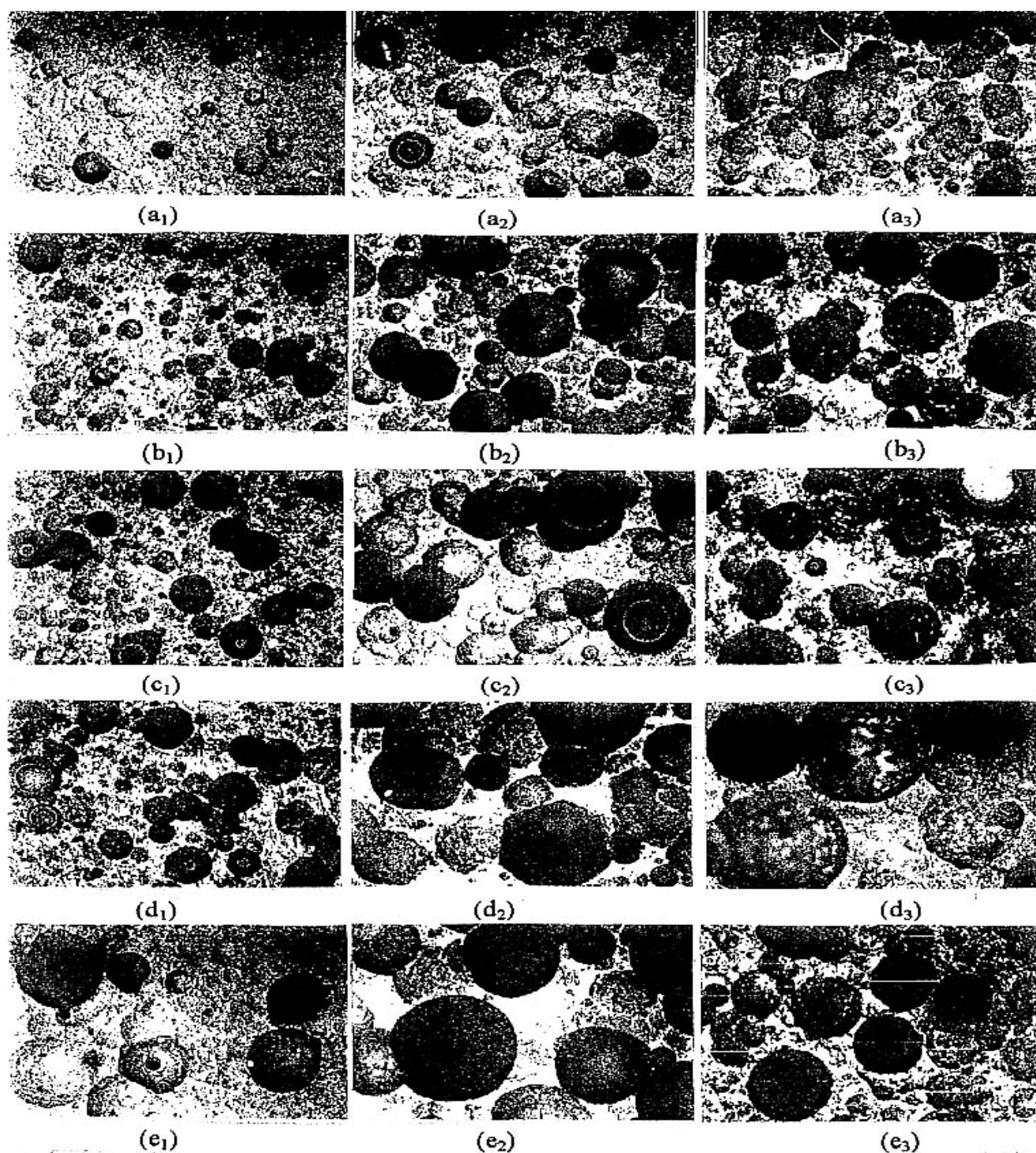


Figure 32. Morphologie des surfaces corrodées du tubing à 13%Cr en fonction de la concentration en HCl et du temps d'exposition, 100X.

a: 6% HCl (a₁: 24 h; a₂: 48 h et a₃: 72 h) ; b: 7.5 % HCl (b₁: 24 h; b₂: 48 h et b₃: 72 h) ;
c: 9% HCl (c₁: 24 h; c₂: 48 h et c₃: 72 h) ; d: 12% HCl (d₁: 24 h; d₂: 48 h et d₃: 72 h) ;
e: 15% HCl (e₁: 24 h; e₂: 48 h et e₃: 72 h).

Densité des piqûres
(Nombre de piqûres/cm²)

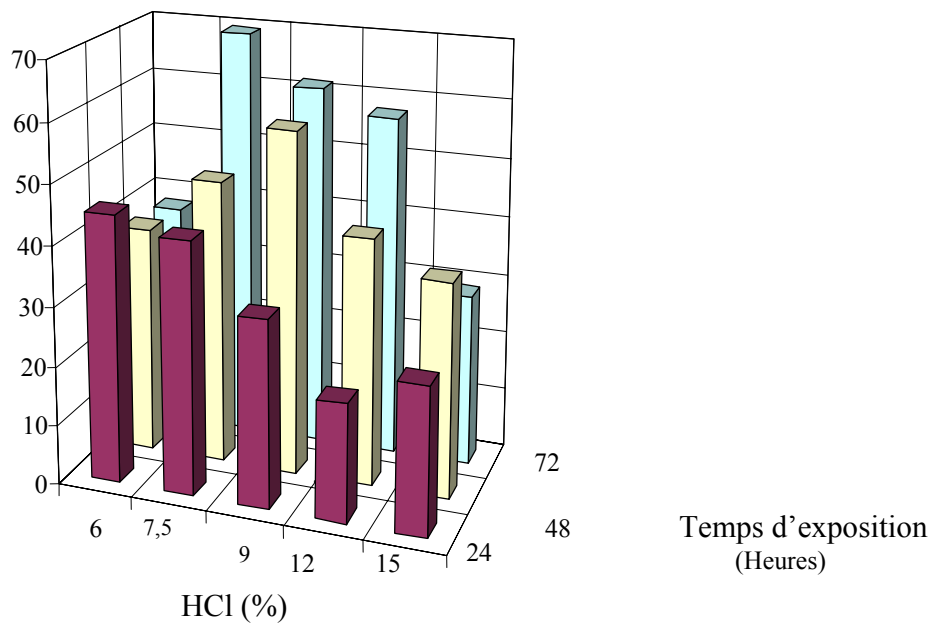


Figure 33. Relation entre la densité de piqûres et le temps d'exposition dans différentes concentrations en HCl du tubing à 13% Cr

Diamètre (μm)

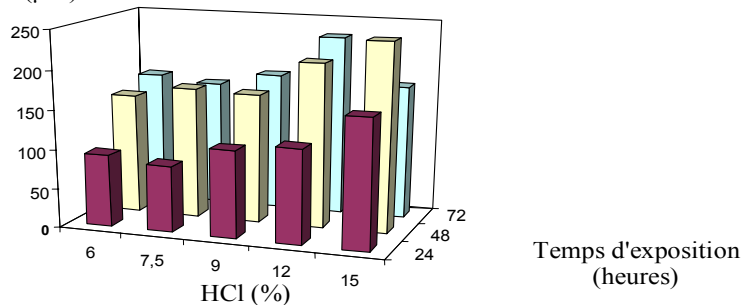


Figure 34. Relation entre les diamètres de piqûres, le temps d'exposition et les différentes concentrations en HCl du tubing à 13% Cr

2. Les piqûres superficielles, formées dans des solutions à 7.5%, 9% et 12% HCl, se distinguent par des densités qui croissent avec la durée d'exposition dans un intervalle de variation compris entre 40 à 60 piqûres/cm². Il en est de même pour les diamètres de ces piqûres qui augmentent avec la durée d'exposition de 80 à 230 µm. Une telle relation s'expliquerait par une compétitivité entre la cinétique de nucléation, et de croissance des piqûres qui est favorisée par un processus de coalescence des piqûres voisines donnant lieu à l'apparition de deux formes de corrosion (générale et localisée) qui se produisent simultanément.

3. La densité des piqûres superficielles, formées dans une solution à 15% HCl, augmente de 24 à 36 piqûres/cm² pour des durées d'exposition de 24 et 48 heures; et au-delà de 48 heures, la densité diminue pour atteindre 30 piqûres/cm². Quant au diamètre de ces piqûres, il subit la même variation que celle de la densité des piqûres. Il augmente de 160 à 240 µm, puis diminue jusqu'à atteindre 170 µm. Ce comportement pourrait s'expliquer, pour le premier cas, par une compétitivité entre les cinétiques de nucléation, de croissance et de coalescence des piqûres voisines occasionnant, à la fois, une corrosion générale et localisée. Quant au second cas, il pourrait s'expliquer par une cinétique de dissolution rapide au point qu'elle favorise la formation des produits de corrosion. Ces derniers freinent les cinétiques de nucléation et de croissance des piqûres superficielles en empêchant leur développement et en induisant la dominance de la corrosion de forme générale.

Les tests d'immersion ont mis en évidence que le tubing commercial en acier inoxydable martensitique à 13% Cr exposé à des solutions à 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl a subi une corrosion localisée par formation des piqûres superficielles. La morphologie de la surface corrodée varie en fonction de la concentration en HCl et de la durée d'exposition. Nous avons constaté que les piqûres superficielles observées à l'œil nu sur la surface du tubing commercial en acier inoxydable martensitique à 13% Cr n'ont pas été détectées par

la technique de tracé des courbes de polarisation potentiodynamique. Cette constatation confirme que les piqûres formées sont superficielles et ne se développent pas en profondeur. Il est probable que les produits de corrosion qui se déposent dans les piqûres contribuent à limiter la propagation en profondeur de ces dernières. Cet état de fait a été montré par le spectre EDAX de l'analyse chimique élémentaire des piqûres où nous avons retrouvé des éléments chimiques déposés, à la fois, dans la piqûre et dans le film discontinu de produit de corrosion cumulé à la surface de ce tubing commercial à 13% Cr. L'analyse de produits de corrosion soluble dans les différentes solutions après 24, 48 et 72 heures d'exposition a révélé que les éléments chimiques contenus dans le tubing commercial en solution solide sont passés dans le milieu aqueux. Ce qui confirme que la dissolution de ces éléments a subi le même processus que celui découlant des tests électrochimiques. Ce qui permet d'avancer que le processus de dissolution est similaire.

IV-3 CONCLUSION

L'étude du comportement à la corrosion du tubing commercial en acier inoxydable martensitique à 13% Cr permet de conclure que:

- L'exposition de ce tubing à 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl empêche l'état passif de se former et favorise la formation d'un film discontinu constitué de produits de corrosion qui se forme au-delà de 6% HCl. Ce film est constitué de produits de corrosion accumulés à la surface formés essentiellement d'oxydes de chrome et de fer, enrichis principalement par le silicium, le manganèse et le vanadium. Il résulte de la dissolution anodique et de la présence des éléments chimiques mineurs dans l'acier étudié.
- La morphologie des surfaces corrodées de ce tubing est différente en fonction de la concentration en HCl. Elle varie en apparence d'un nid d'abeille (6% HCl) à une surface

rugueuse avec un film discontinu de produits de corrosion qui devient plus important à des concentrations en HCl supérieure à 7.5% HCl.

- La vitesse de corrosion augmente avec la concentration en HCl et atteint 26 mm/ an dans 15% HCl.

- Le tracé de courbes de polarisation potentiodynamique de ce tubing commercial dans une solution à 0.1N HCl a confirmé que celui-ci est passivable dans une solution diluée en HCl mais le domaine de passivation est instable. Les éléments chimiques ont contribué à la déstabilisation du domaine de passivation de ce tubing dans une solution diluée de HCl.

- Les tests d'immersion ont mis en évidence que le tubing commercial à 13% Cr exposé à 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl durant 24, 48, 72 heures est sensible, à la fois, à une corrosion générale et une localisée qui se manifeste par la formation des piqûres superficielles.

- Les variations dans la perte de poids du tubing à 13% Cr en fonction des temps d'exposition et de la concentration en HCl sont faibles. Aussi, la tendance des courbes de ces variations est linéaire à 6% HCl dues à la présence d'une corrosion générale dominante qui pourrait être contrôlée par la réduction du temps d'exposition.

- A des concentrations supérieures à 7.5% HCl, la corrosion est, à la fois, de forme générale et localisée entraînant la perte de linéarité des courbes de variation la perte du poids en fonction du temps d'exposition.

- La caractérisation de la corrosion localisée a permis d'établir des relations entre la densité et le diamètre des piqûres superficielles en fonction du temps d'exposition et de la concentration en HCl. Ce qui a aidé à déterminer l'apport de la corrosion générale et de la

corrosion localisée dans le processus de dissolution du tubing en fonction du temps d'exposition et la concentration en HCl.

- La variation de la densité des piqûres superficielles en fonction du temps d'exposition et de la concentration en HCl a renseigné sur l'apport de la cinétique de nucléation des piqûres en fonction du temps d'exposition et de la concentration en HCl. Quant à celle du paramètre diamètre des piqûres superficielles, elle a renseigné sur la cinétique de croissance des piqûres et leur impact sur la corrosion générale.

- A 7.5%, 9% et 12% HCl, la tendance de ce tubing est, à la fois, à la corrosion générale et localisée par formation des piqûres superficielles. Le processus de dissolution est expliqué par une compétitivité entre la cinétique de nucléation et la cinétique de croissance des piqûres superficielles, cette dernière est contrôlée par un processus de coalescence des piqûres superficielles voisines.

- A 15% HCl, le facteur temps d'exposition intervient et fait la distinction entre deux processus de dissolution. Le premier est similaire à celui déjà cité en présence de 7.5%, 9% et 12% HCl pour une durée d'exposition de 24 et 48 heures dont il en a résulté, à la fois, une corrosion générale et localisée. Le second donne lieu à un phénomène de corrosion générale dominant pour une exposition de 72 heures. Il s'agit d'un processus d'accumulation des produits de corrosion sur la surface corrodée qui entravent le développement des piqûres en surface et en profondeurs.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION

CHAPITRE V

V- ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION

V-1. INTRODUCTION

Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes intéressés à l'effet de HCl sur le comportement du tubing à 13% Cr, après injection d'inhibiteur de corrosion commercial. Pour cela, nous avons tracé des courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon et de la résistance de polarisation linéaire en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion et en HCl. Le but attendu est d'établir une comparaison entre les caractéristiques électrochimiques avant et après injection d'inhibiteur de corrosion et de déterminer l'effet de HCl sur les taux d'inhibition de la corrosion.

L'inhibiteur de corrosion commercial employé est constitué d'isopropanol, d'alcool acétylénique, de sels quaternaires, de chlorure de benzyle et de formamide ; il a été jugé le plus performant [22,23].

V-2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-2-1. CARACTÉRISTIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

Les tracés de courbes de résistance de polarisation linéaire sans et avec inhibiteur de corrosion ont permis d'obtenir les caractéristiques électrochimiques présentées dans les tableaux 6 à 10. L'analyse de ces paramètres révèle que l'inhibiteur de corrosion injecté dans les solutions de HCl a modifié le comportement électrochimique du tubing étudié.

A 6% HCl, le potentiel de corrosion à l'abandon est de - 451 mV/SCE. Après injection d'inhibiteur de corrosion, ce potentiel augmente pour atteindre une valeur de -422 mV/SCE. La variation de potentiel de corrosion à l'abandon (E_{corr}) en comparaison avec le potentiel de corrosion dynamique ($E_{I=0}$) est évaluée entre 2 et 8 mV. Après injection de 5000 ppm et 6000 ppm, nous avons constaté que le potentiel de corrosion se stabilise à - 471 mV. Quant à la densité de courant de corrosion (I_{corr}), elle diminue avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur de corrosion (Tableau 6).

Tableau 6. Caractéristiques électrochimiques du tubing exposé dans 6% HCl sans et avec inhibiteur de corrosion

E_{corr} (mV/ECS)	$E(I=0)$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Conc. inhib (ppm)
-451	-445	50.13	Blanc
-434	-427	38.69	100
-494	-488	20.68	200
-423	-425	13.71	1000
-494	-487	12.82	2000
-422	-424	11.35	3000
-466	-458	9.05	4000
-471	-464	8.85	5000
-471	-463	6.97	6000

A 7.5% HCl, le potentiel de corrosion à l'abandon est de -433 mV/ECS; il est plus électropositif que celui obtenu à 6% HCl. La variation du potentiel de corrosion à l'abandon (E_{corr}) par rapport au potentiel de corrosion dynamique est entre 1 et 16 mV. Cette fourchette est plus large et les densités de courant de corrosion sont légèrement supérieures en comparaison avec celle évaluée à 6% HCl. Ces densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur de corrosion, alors que la résistance de corrosion (R_p) augmente avec la concentration en inhibiteur de corrosion jusqu'à 3000 ppm puis diminue à 4000 ppm pour croître de nouveau à 5000 ppm et à 6000 ppm (Tableau 7).

Tableau 7. Caractéristiques électrochimiques du tubing exposé dans 7.5% HCl sans et avec inhibiteur de corrosion

Ecorr (mV/ECS)	E(I=0) (mV/ECS)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Conc.Inhibit .(ppm)
-433	-434	51.16	Blanc
-495	-498	44.67	100
-408	-415	27.83	200
-528	-530	24.56	1000
-512	-528	22.15	2000
-508	-507	12.00	3000
-478	-473	10.10	4000
-451	-447	9.69	5000
-460	-463	6.59	6000

A 9% HCl, nous avons une variation de potentiel de corrosion à l'abandon (E_{corr}), en comparaison avec celui du potentiel de corrosion dynamique ($E_i=0$), entre 1 et 16 mV. Après injection de 100 ppm, 200 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm et 3000 ppm, la résistance de polarisation (R_p) augmente puis diminue à 4000 ppm pour augmenter de nouveau à 5000 ppm et à 6000 ppm. Cependant, la densité de courant de corrosion diminue indépendamment de la résistance de polarisation (R_p) (Tableau 8).

A 12% et 15% HCl, la variation du potentiel de corrosion à l'abandon (E_{corr}) en comparaison avec celle du potentiel de corrosion dynamique ($E_i=0$) est plus faible; elle est estimée respectivement entre 0 et 6 mV et entre 0 et 7 mV; par contre la résistance de polarisation (R_p) a un comportement oscillatoire dans 12% HCl; elle augmente à 100 ppm puis diminue à 200 ppm pour s'accroître à 1000 ppm. Cette augmentation est suivie d'une diminution à 2000 ppm pour une nouvelle augmentation à 3000 ppm et une diminution à 4000 ppm et à 5000 ppm et enfin, une augmentation à 6000 ppm (Tableau 9).

Tableau 8. Caractéristiques électrochimiques du tubing exposé dans 9% HCl sans et avec inhibiteur de corrosion

Ecorr (mV/ECS)	E(I=0) (mV/ECS)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Conc.Inhibit (ppm)
-435	-435	197,70	Blanc
-432	-432	158.00	100
-488	-483	146.00	200
-494	-491	36.17	1000
-485	-480	33.23	2000
-456	-451	19.06	3000
-452	-453	12.60	4000
-480	-483	7.96	5000
-421	-423	2.98	6000

Tableau 9. Caractéristiques électrochimiques du tubing exposé dans 12% HCl sans et avec inhibiteur de corrosion

Ecorr (mV/ECS)	E(I=0) (mV/ECS)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Conc.Inhibit (ppm)
-433	-425	245.00	Blanc
-400	-400	225.00	100
-435	-437	153.70	200
-463	-464	7.56	1000
-439	-433	6.25	2000
-453	-447	5.92	3000
-437	-432	5.60	4000
-465	-460	5.65	5000
-487	-481	5.23	6000

A 15% HCl, la résistance de polarisation (R_p) a un comportement classique en accord avec la théorie; elle augmente avec la diminution de la densité de courant de corrosion qui, à son tour, est fonction de l'accroissement de la concentration en inhibiteur de corrosion injecté (Tableau 10).

Tableau 10. Caractéristiques électrochimiques du tubing exposé dans 15% HCl sans et avec inhibiteur de corrosion

E _{corr} (mV/ECS)	E(I=0) (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	Conc. Inhibitor (ppm)
-403	-380	340.50	Blanc
-486	-486	29.43	100
-483	-479	24.17	200
-475	-476	22.54	1000
-468	-471	15.73	2000
-454	-450	15.44	3000
-512	-506	14.77	4000
-468	-468	12.21	5000
-510	-503	9.60	6000

V-2-2. Effet de la concentration en HCl sur l'inhibiteur de corrosion

Pour une meilleure illustration de l'effet de la concentration en HCl sur le potentiel de corrosion à l'abandon, nous avons tracé des courbes d'évolution de ce potentiel en fonction de la concentration en HCl sans et avec inhibiteur de corrosion. Sans injection d'inhibiteur de corrosion le potentiel de corrosion à l'abandon (E_{corr}) devient de plus en plus électropositif avec l'augmentation de la concentration en HCl (Figure 35).

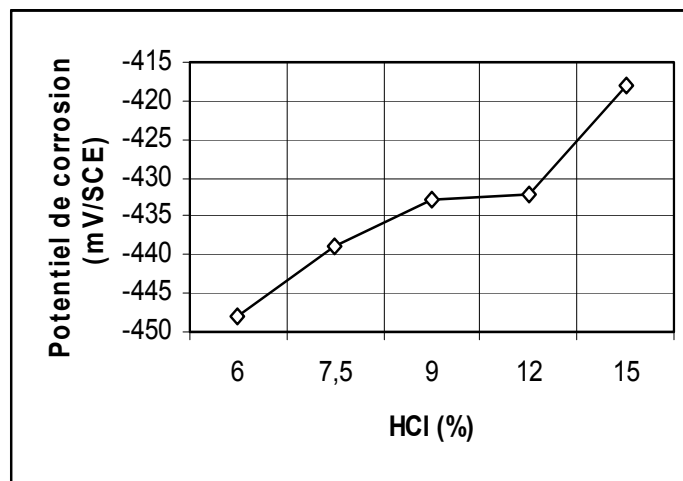


Figure 35. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de HCl sans inhibiteur de corrosion

Après injection de 100 ppm et 200 ppm, le potentiel de corrosion évolue, d'une manière opposée dans des solutions de 6 et 7.5% HCl ensuite, l'allure des courbes devient similaire dans 9, 12 et 15% HCl (Figure 36).

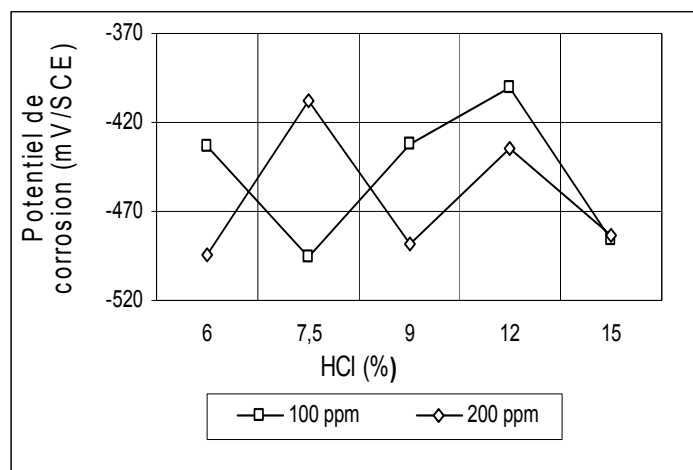


Figure 36. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de HCl, après injection de 100 et 200 ppm en inhibiteur de corrosion

De même après injection de 100 ppm, 1000 ppm et 3000 ppm en produit, l'allure des courbes d'évolution du potentiel de corrosion en fonction de HCl est similaire avec de légères variations (Figure 37).

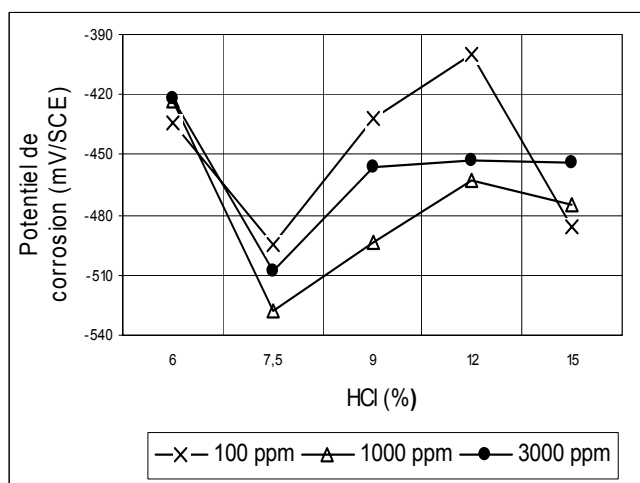


Figure 37. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de HCl, après injection de 1000 et 3000 ppm en inhibiteur de corrosion

Ce comportement est observable à 200 ppm, 2000 ppm et 4000 ppm avec une différence située au niveau de l'allure inverse de la courbe d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon tracé pour 6% et 7.5% HCl à 200 ppm (Figure 38). A 5000 ppm et 6000 ppm (Figure 39), le potentiel de corrosion à l'abandon est plus positif à 6% et 7.5% HCl.

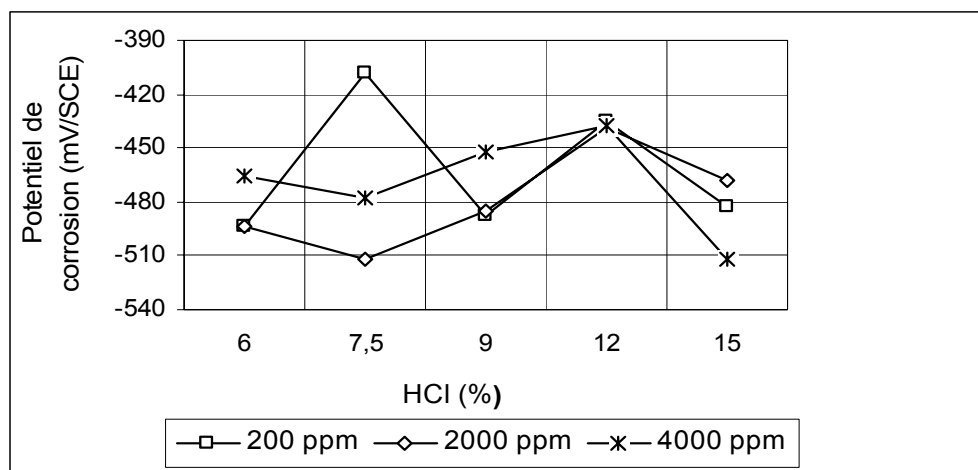


Figure 38. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de HCl, après injection de 200, 2000 et 4000 ppm en inhibiteur de corrosion

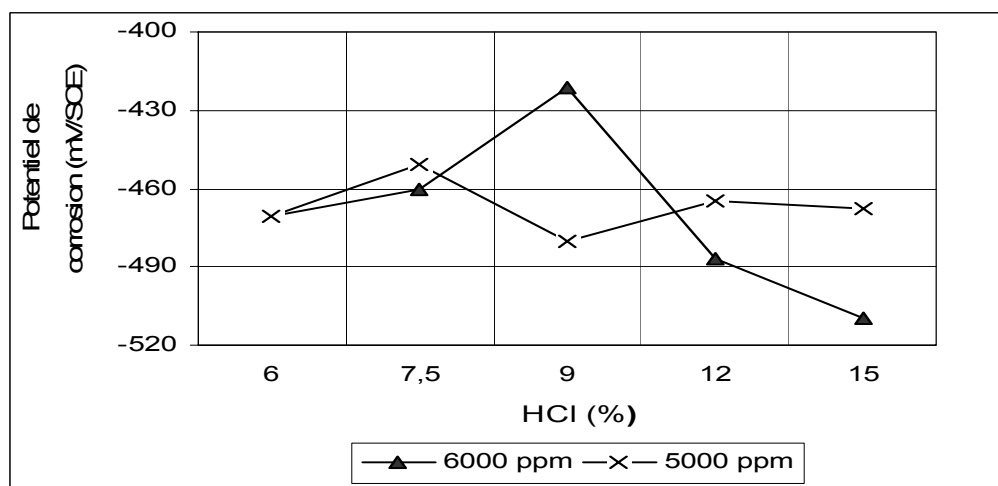


Figure 39. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de HCl, après injection de 5000 et 6000 ppm en inhibiteur de corrosion

Au-delà de 7.5% HCl, la tendance des deux courbes est inverse avec des pentes différentes. L'ensemble de ces comportements montre la dépendance existant entre le potentiel de corrosion à l'abandon (E_{corr}), la concentration en HCl et en inhibiteur de corrosion. Cependant, la part de contribution de chacun de ces paramètres sur le tubing reste à déterminer.

V-2-3. Effet de la concentration en inhibiteur de corrosion sur le potentiel

Pour montrer l'effet de la concentration en inhibiteur de corrosion sur le tubing, nous avons tracé des courbes de variation du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion pour chacune des solutions de HCl utilisées.

La figure 40 montre que le potentiel de corrosion à l'abandon varie d'une manière cyclique dans une solution à 6% HCl. Des sauts de potentiel avec des pics sont observés à 100 ppm, 1000 ppm et 3000 ppm avec une tendance à se stabiliser à partir de 5000 ppm injectés.

Potentiel de corrosion à l'abandon (mV/ECS)

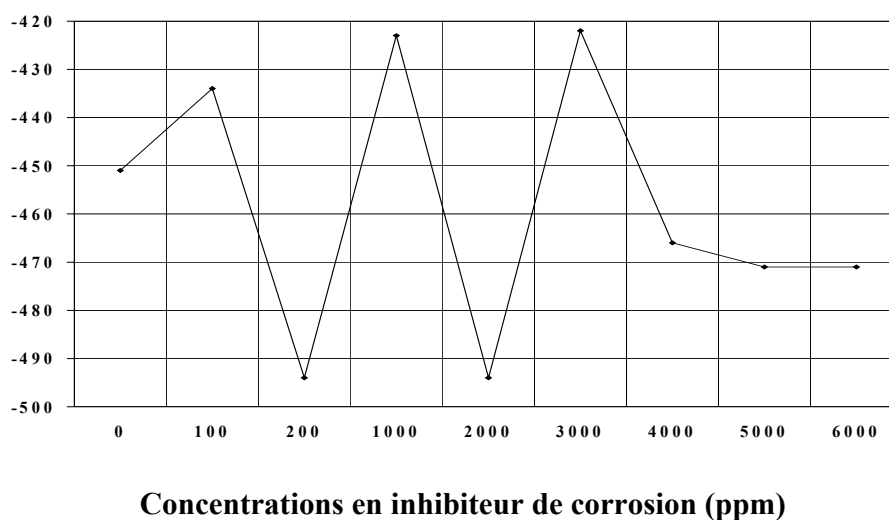


Figure 40. Effet de la concentration en inhibiteur de corrosion sur le potentiel de corrosion à l'abandon dans 6% HCl

Quant à la figure 41, elle met en évidence l'effet de la concentration en inhibiteur sur le tubing exposé dans 7.5% HCl qui est différente de celle de son exposition dans 6% HCl par le fait que l'allure de la courbe est inverse à celle obtenue dans 6% HCl avec un saut de pic observé à 200 ppm.

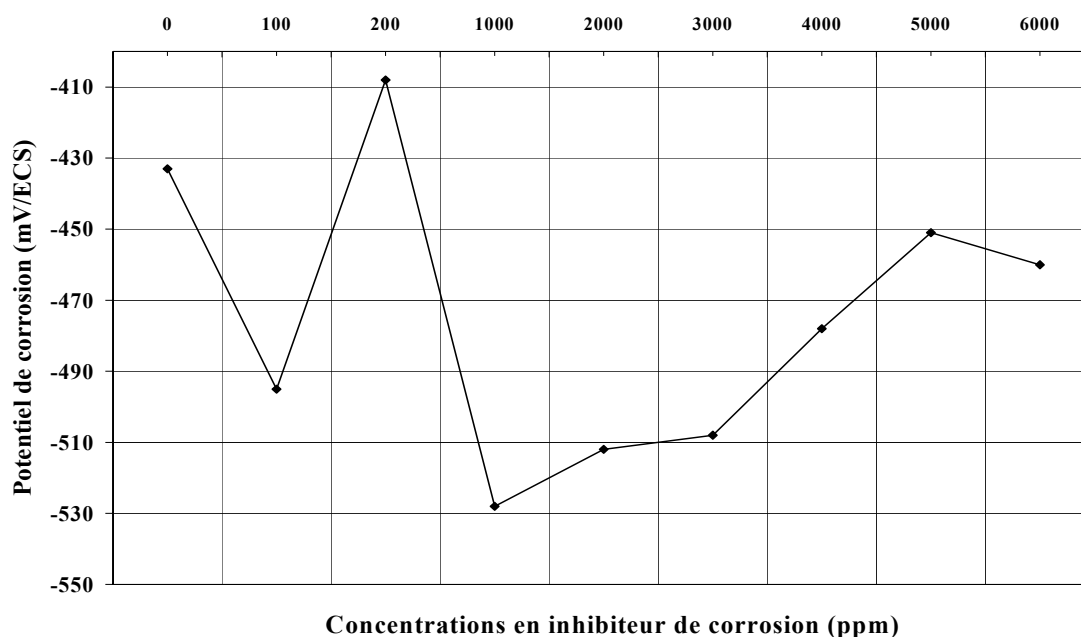


Figure 41. Effet de la concentration en inhibiteur de corrosion sur le potentiel de corrosion à l'abandon dans 7.5% HCl

Après injection de 100 ppm d'inhibiteur de corrosion, le potentiel de corrosion à l'abandon est plus électronégatif; il s'accroît à 200 ppm puis diminue à 1000 ppm ensuite, ce potentiel devient moins électronégatif à 2000 ppm, à 3000 ppm, à 4000 ppm, à 5000 ppm et à 6000 ppm en inhibiteur de corrosion. Aussi, nous relevons que les valeurs de potentiel de corrosion sont plus électronégatives après injection d'inhibiteur de corrosion comparativement à celles obtenues en son absence exception faite pour la concentration de 200 ppm.

Pour une exposition du tubing à 9% HCl, le potentiel de corrosion à l'abandon a une tendance générale à évoluer indépendamment de la concentration en inhibiteur de corrosion. A 6000 ppm en inhibiteur de corrosion injecté, le potentiel de corrosion à l'abandon devient plus électropositif (Figure 42).

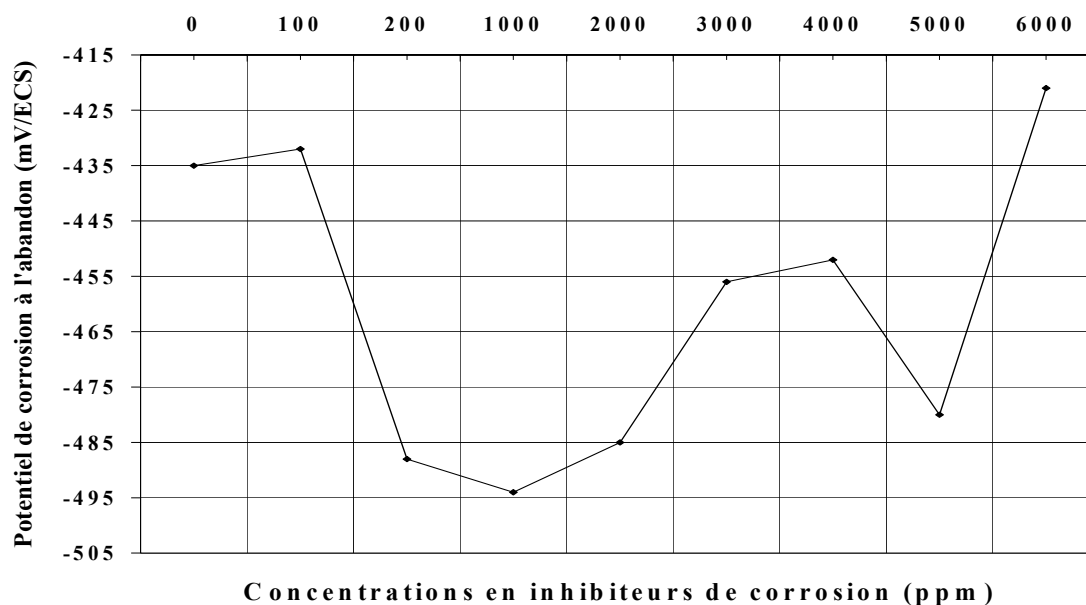


Figure 42. Effet de la concentration en inhibiteur de corrosion sur le potentiel de corrosion à l'abandon dans 9% HCl

A 12% HCl, le potentiel de corrosion est plus électronégatif et nous relevons trois sauts de pics de potentiel observés à 100 ppm, 2000 ppm et 4000 ppm (Figure 43).

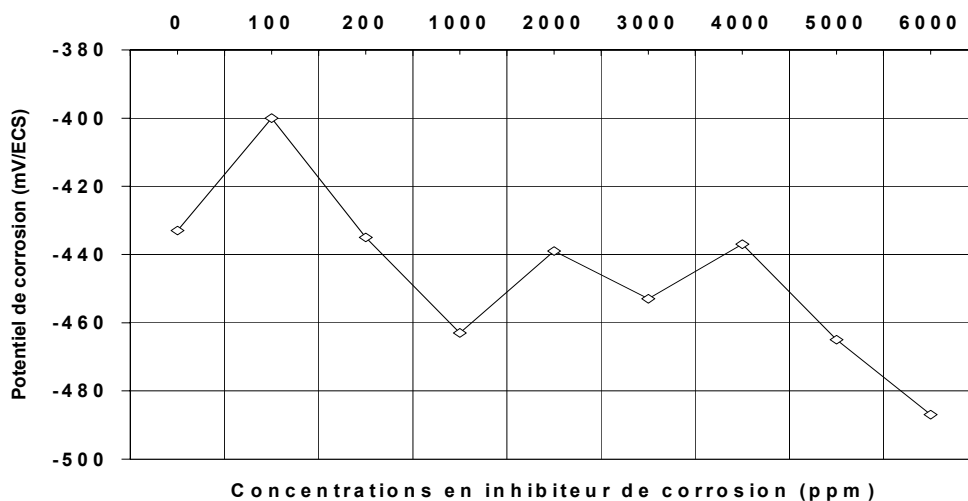


Figure 43. Effet de la concentration en inhibiteur de corrosion sur le potentiel de corrosion à l'abandon dans 12% HCl

Quant à la figure 44, elle illustre qu'à 15% HCl le potentiel de corrosion à l'abandon est plus électronégatif comparativement au potentiel de corrosion à l'abandon obtenu sans inhibiteur de corrosion. Cependant, ce potentiel a tendance à devenir plus électronégatif en présence des concentrations en inhibiteur de corrosion supérieures à 100 ppm jusqu'à 3000 ppm ensuite, il oscille entre deux valeurs de potentiel à savoir - 510 mV et - 470 mV donnant lieu à un saut de pic à 5000 ppm.

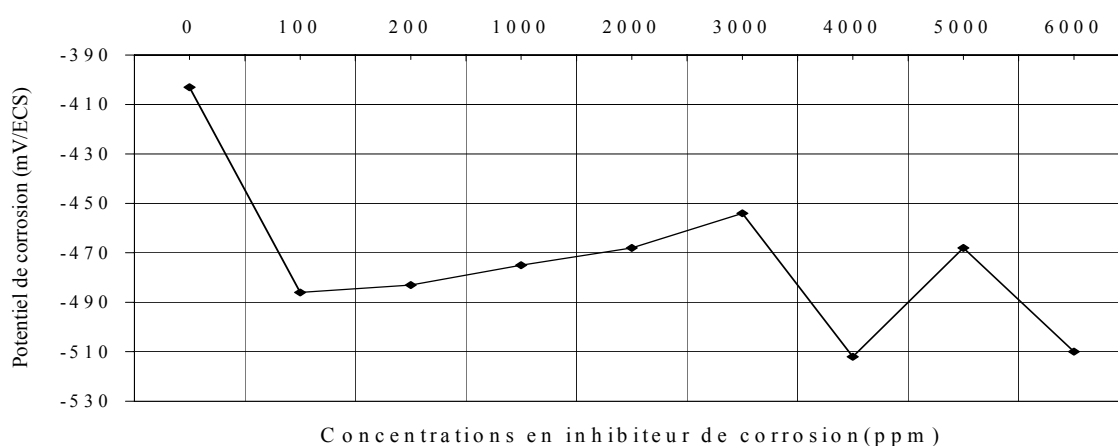


Figure 44. Effet de la concentration en inhibiteur de corrosion sur le potentiel de corrosion à l'abandon dans 15% HCl

V-2-4. Effet de la concentration en HCl sur la densité de courant de corrosion

La densité de courant de corrosion du tubing à 13% Cr, déterminée à partir du tracé des courbes de résistance de polarisation linéaire, diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion mais indépendamment de la concentration en HCl (Figure 45). Ce résultat est en accord avec la littérature qui explique ce comportement par le recouvrement de la surface métallique par un film protecteur responsable de l'inhibition de la réaction anodique [59].

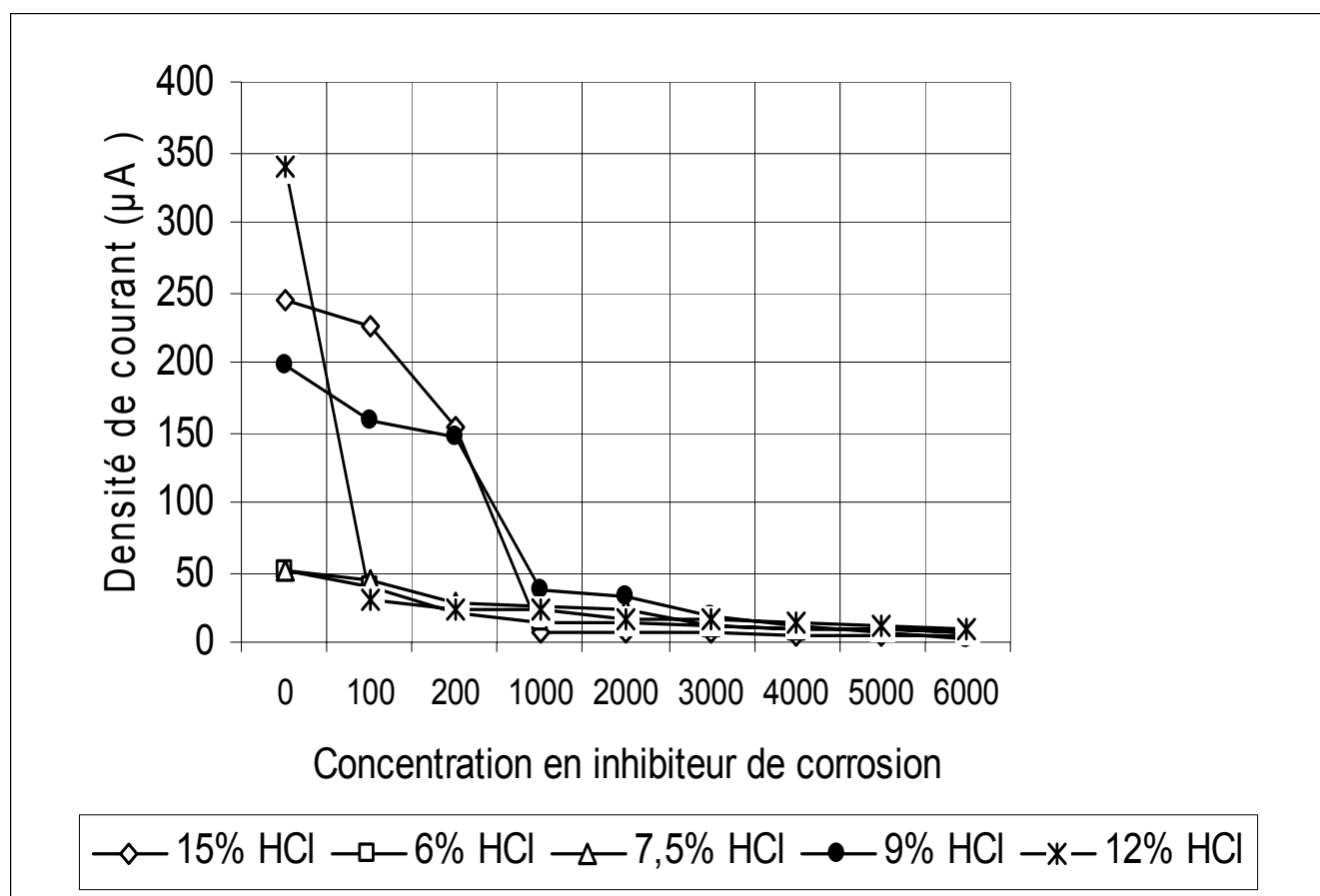


Figure 45 : Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur de corrosion dans HCl

V-2-5. Effet de la concentration en HCl sur les taux d'inhibition de la corrosion

Les taux d'inhibition de la corrosion sont calculés sur la base de la densité de courant de corrosion et par application de la relation suivante [80] :

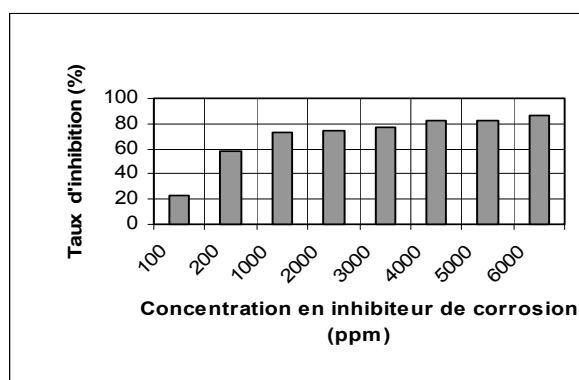
$$E (\%) = (I_{\text{cor}} - I_{\text{inh}}) / I_{\text{cor}}$$

avec E : Taux d'inhibition de la corrosion
I_{cor} : Densité de courant de corrosion sans protection
I_{inh} : Densité de courant avec protection

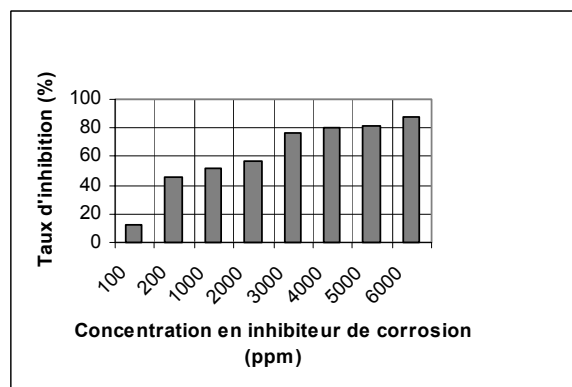
A partir des valeurs calculées, nous avons procédé au tracé des histogrammes illustrant l'effet de HCl sur les taux d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion (Figure 46). Nous avons relevé que ces taux d'inhibition augmentent avec la concentration en produit injecté dans 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl.

Le potentiel de corrosion dépend de la concentration en HCl et en inhibiteur de corrosion. En présence de 12% et 15% HCl, la concentration en inhibiteur de corrosion supérieure à 100 ppm a un faible effet. Ce qui peut être expliqué par le potentiel qui devient plus positif que le potentiel de désorption pour une polarisation anodique. Le mode d'inhibition n'est pas dépendant du potentiel de l'électrode. Ce qui permet d'avancer que la surface dissoute n'est pas plus importante que le processus de désorption de l'inhibiteur.

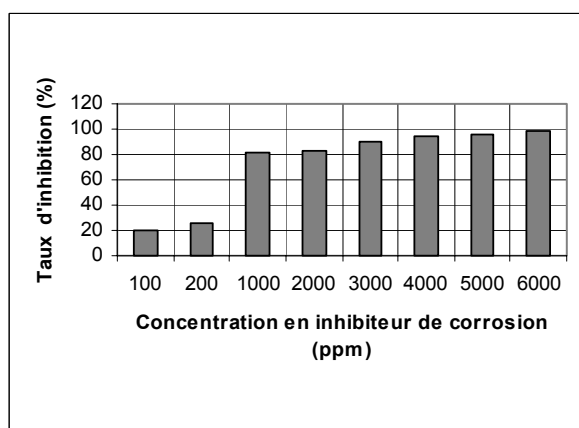
Aussi, les variations enregistrées n'ont pas permis d'établir des corrélations en raison de la complexité du phénomène étudié. Néanmoins, le changement de potentiel de corrosion vers la région anodique renseigne sur l'évolution de la réaction cathodique de l'hydrogène qui devient fortement limitée par la diffusion, par conséquent la réaction anodique est activée; par contre le faible changement de potentiel indique un retard moins prononcé de la réaction anodique.



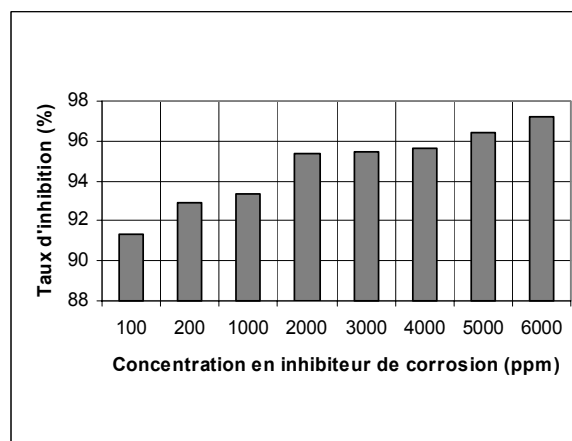
6% HCl



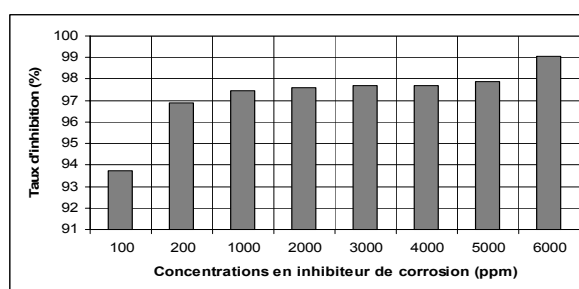
7.5% HCl



9% HCl



12% HCl



15% HCl

Figure 46 Variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion dans HCl

Les sauts de pics de potentiel observés renseignent sur le déroulement d'un processus de désorption et d'adsorption. Ce comportement pourrait être expliqué par des changements dus à un remplacement graduel des molécules d'eau par les ions de Cl^- , additivement, au phénomène d'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique qui a pour effet de limiter ou d'élargir l'étendue de la réaction de dissolution. Cette hypothèse est appuyée par certains travaux [80, 81, 82] qui ont reporté que l'adsorption des ions quaternaire d'amine ou pyridium ions de la surface du fer dans les solutions acides résulte d'un saut de potentiel positif.

L'inhibiteur de corrosion semble avoir deux effets : anodique et cathodique, probablement sous contrôle de type mixte dans HCl. L'effet inhibitif se traduit par une activité de la surface de ce composant qui entrave le transfert d'électrons à la surface de l'alliage, d'où la possibilité de la formation d'un film protecteur. Dans notre système, l'inhibition de la corrosion acide par HCl est rendue possible alors que certains travaux [18, 80] ont montré que cette inhibition est peu probable.

Par ailleurs, nous relevons que l'inhibiteur de corrosion assure une bonne protection pour l'ensemble des concentrations en HCl. Le taux d'inhibition le plus élevé est obtenu à 15% HCl pour la plus faible concentration (100 ppm) en inhibiteur de corrosion. Les valeurs des taux d'inhibition de la corrosion de ce tubing augmentent avec la concentration en inhibiteur de corrosion dans des solutions de 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl. Ensuite, elle ne dépend que faiblement de la concentration en inhibiteur de corrosion dans 12% et 15% HCl. A ces concentrations en HCl, les taux d'inhibition de la corrosion ont tendance à former des paliers qui pourraient s'expliquer par un seuil limite d'adsorption de l'inhibiteur de corrosion sur la surface du tubing à 13% Cr atteint à partir de 100 ppm. Ceci confirme que le mode de protection est fortement dépendant de la concentration en HCl (12% et 15%). Nous supposons que la surface dissoute et recouverte en inhibiteur de corrosion est plus importante que le processus de désorption. Aussi, il semble qu'un lien

existe entre le film discontinu initialement formé sur le tubing et les taux d'inhibition déterminés. Il est fort probable que ce film discontinu contribue dans le processus d'inhibition de la corrosion en renforçant le processus d'adsorption au détriment de celui de désorption ainsi, la résistance du film protecteur est renforcée.

Ceci est illustré dans la figure 47 dans laquelle nous présentons les taux d'inhibition de la corrosion en fonction des concentrations en HCl et en inhibiteur de corrosion.

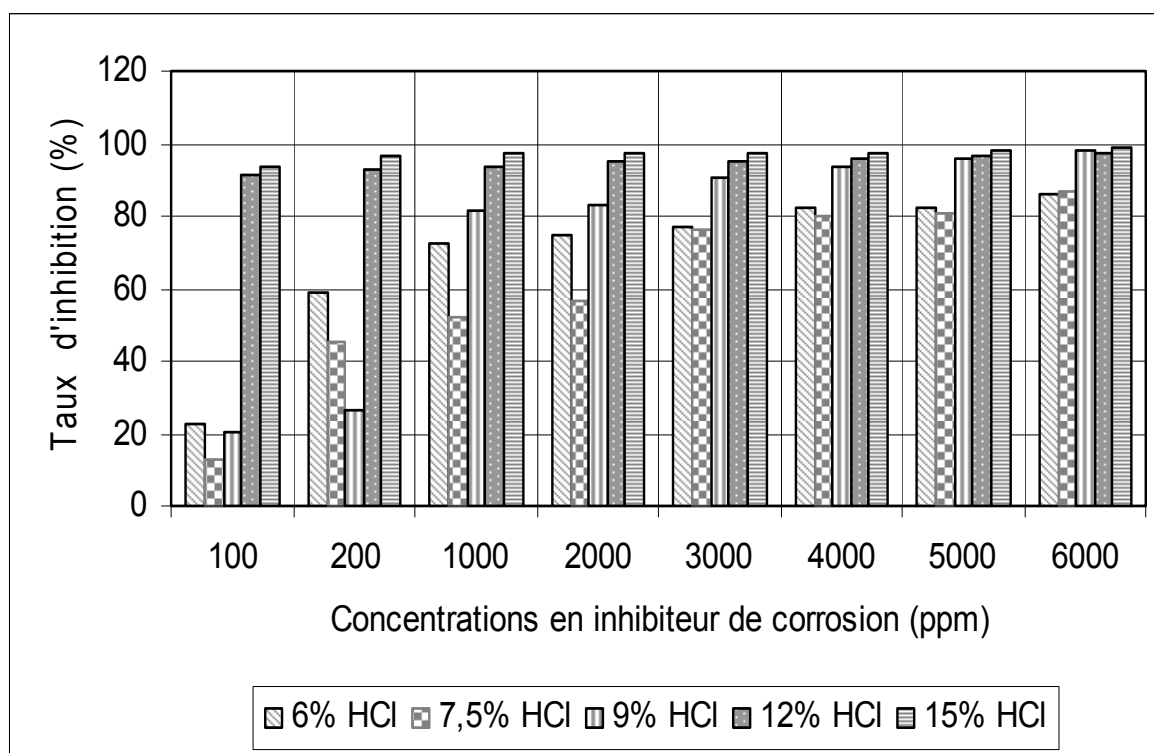


Figure 47. Effet de HCl sur les taux d'inhibition de la corrosion du tubing à 13% Cr

Il ressort de ces résultats que, pour toutes les solutions contenant 12% et 15% HCl, les taux d'inhibition sont supérieurs à 80% et ils ne dépendent pas de l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion.

V-3. Conclusion

Ce présent chapitre a mis en évidence que l'inhibiteur de corrosion commercial assure une bonne protection du tubing à 13% Cr immergé dans 6%, 7.5%, 9%, 12% et 15% HCl. Les taux d'inhibition atteignent une valeur maximale de l'ordre de 91% à 15% HCl pour 100 ppm en inhibiteur de corrosion. Un lien est établi entre les taux d'inhibition et le film discontinu initialement formé avant l'injection d'inhibiteur de corrosion. Ce dernier contribue à inhiber la corrosion.

CONCLUSION GENERALE

La présente étude a identifié l'origine de la corrosion des tubings en aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr destinés aux puits producteurs du gaz de Rhoude-Nouss (Ouargla) et expliqué la cause de la qualité non constante de ce produit qui trouve sa source dans sa phase d'élaboration où nous avons déduit que le fabricant a eu recours à de la ferraille pour son élaboration. La présence de plusieurs éléments chimiques mineurs (Al, Mo, Co, Ti, V et W) non exigés par la spécification API5CT dans la composition chimique des lots A, B et C du tubing dénote que le facteur « *choix de la ferraille* » est déterminant. Ces éléments chimiques n'ont pas amélioré les performances du produit par effet de synergie mais, bien au contraire, ils ont induit une instabilité dans le comportement électrochimique traduite par des domaines de passivation, de transpassivation et des oscillations représentant des piqûres métastables enregistrée dans une solution à 0.1N de HCl.

Concernant l'influence de HCl sur la corrosion du tubing mise en évidence par une caractérisation électrochimique et des tests d'immersion, nous avons conclu que ce produit a subi, à la fois, une corrosion générale et localisée par formation des piqûres superficielles distinctes de la corrosion par piqûres conventionnelles. Celui-ci ne se passive pas à 6, 7.5, 9, 12 et 15% HCl mais favorise la formation de film discontinu par l'accumulation des produits de corrosion constitués d'oxydes de Cr et de Fe enrichis par le Si, Mn et V. Ce film devient de plus en plus important au-delà de 6% HCl sans qu'une amélioration notable de la résistance à la corrosion ne soit relevée.

Aussi, nous avons conclu que la part de chacune des deux formes de corrosion (générale et localisée) sur le tubing dépend de la concentration en HCl et du temps d'exposition. A 6% HCl, la corrosion générale est dominante et son contrôle pourrait se faire par la réduction du temps d'exposition. A 7.5%, 9% et 12% HCl, la corrosion est à la fois

générale et localisée. Il en est de même pour le tubing exposé à 15% HCl durant 24 h et 48 h. Un temps d'exposition de 72 h dans 15% HCl favorise une corrosion générale.

Quant aux relations que nous avons établies entre le diamètre et la densité des piqûres superficielles en fonction de HCl et du temps d'exposition, elles nous ont permis de conclure que les processus de dissolution du tubing pourraient être expliqués par la cinétique de nucléation, de croissance des piqûres superficielles contrôlées par le processus de coalescence des piqûres voisines et des produits de corrosion accumulés à la surface.

Concernant l'effet de HCl sur l'inhibiteur de corrosion, nous avons conclu que :

- la densité de courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la teneur en inhibiteur de corrosion et indépendamment de la concentration en HCl qui favorise le recouvrement de la surface métallique par un film résistant.
- le potentiel de corrosion à l'abandon évolue indépendamment de la concentration en HCl et en inhibiteur de corrosion.
- une amélioration notable de la résistance à la corrosion est enregistrée avec l'injection d'inhibiteur de corrosion. Un taux de protection supérieur à 80% est obtenu à 12% atteignant 91% dans une solution à 15% HCl. Un lien pourrait être établi entre le film discontinu de produits de corrosion dont la formation est favorisée par les éléments chimiques mineurs et le taux de protection.

De ces conclusions, des perspectives se dégagent. Il s'agit d'approfondir cette étude en réalisant :

1. Une étude comparative entre un tubing conventionnel à 13% Cr synthétique et ce tubing commercial importé tout en tenant compte de deux paramètres : température et pression afin de se rapprocher davantage des conditions réelles d'exploitation appliquées sur le site d'exploitation.
2. Etudier l'effet des éléments chimiques mineurs sur le comportement à la corrosion du tubing synthétique.
3. Etudier l'effet des traitements thermiques sur la résistance à la corrosion du tubing synthétique et commercial.
4. Développer la partie « étude de la corrosion par injection d'inhibiteur de corrosion » en appliquant la technique d'impédance et les tests d'immersion.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, Les aciers inoxydables, les éditions de physiques (1990)
- [2] Corporate Research and Development Labs. Sumitomo Metal Industries, Ltd, Development of modified 13Cr martensitic stainless steel (SM13CRM) for CO₂ application, March (1996)
- [3]. Y. Kimura, Y. Miyata, Y. Yamane, T. Toyooka, Y. Nakano and F. Murasse, Corrosion resistance of high-strength modified 13% Cr steel, Corrosion Science, Vol. 8, N°.55, pp 756-761 (1999)
- [4] T. Hara and H. Asahi, Conditions under which cracks occur in modified 13% chromium steel in wet hydrogen sulfide environments, Corrosion, Vol.5, N° 56, pp 533-542 (2000)
- [5] M. Kimura, Y. Miyata, T. Toyooka, and Y.Kitahaba, Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe, Corrosion, Vol .5, N°.57, pp 433-439 (2001)
- [6] Nace International Work Group T-1F-21d and Task Group T-1F-21, Survey of CRA tubular usage, March; pp 1-39 (1996)
- [7] J.L. Crolet and M.R. Bonis, Elf Aquitaine, Prediction of the risk of CO₂ corrosion in oil and gas wells, offshore technology conference, OTC. 6280, pp 99-106 (1990)
- [8] J.L. Crolet, Acid corrosion in wells (CO₂, H₂S): Metallurgical aspects, Society of Petroleum Engineers-SPE 10045, pp 375-380 (1982)
- [9] W Michael, Joosten, Graham Payne, Preferential corrosion of steel in CO₂ containing environments, Corrosion 88, Paper 211, March, pp 21-25 (1988)
- [10] G.Schmitt, D. Steinmetz and D.Engels and W. Bruckoff, Investigations on localized corrosion of low alloy steels in sweet gas production, Society of Petroleum Engineers of ASME - SPE 13553, pp 45-52 (1985)
- [11] A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai, Corrosion behaviour of 13Cr martensitic and duplex stainless-steel in CO₂ environment, Corrosion/83, NACE, Houston (1983)
- [12] J.L. Crolet and M.R. Bonis, Experience in the use of 13% Cr tubing in corrosive field, SPE 13552, pp 344 - 350 (1986)
- [13] M. Saenz de Santa Maria and A. Turbull, The effect of H₂S concentration and pH on the cracking resistance of AISI410 stainless steel in 5% brine, Corrosion Science, Vol. 29, N°.1, pp 69-88 (1989)
- [14] Y. Yoshino and A. Ikegaya, Pitting and stress cracking of 12Cr-Ni-Mo martensitic stainless steel in chloride and sulfide environments, Corrosion, Vol.41, N°.2, pp 105-113 (1985)
- [15] J.G. Gonzalez-Rodriguez, V.M. Salinas-Bravo, and A. Martinez-Vallafane, Stress corrosion cracking of type 403 stainless steel in sodium chloride at 95°C under different heat treatment conditions, Corrosion, Vol.55, N°.10, pp 991-996 (1999)
- [16] R.B. Hutchings and A. Turnbull, The effect of prior mechanical deformation on hydrogen transport through 13% chromium martensitic stainless steel, Corrosion Science, Vol. 33, N°.5, pp 713-728 (1992)
- [17] K. Videm and A. M. Koren, Corrosion, passivity and pitting of carbon steel in aqueous solutions of HCO₃⁻, CO₂ and Cl⁻, Corrosion Science, Vol.49, N°.9, September, pp 746-754 (1993)

- [18] S. Huizinga and W.E. Miek, Corrosion behaviour of 13% chromium steel in acid stimulations, *Corrosion*, Vol.50, N° 7, pp 555-566 (1994)
- [19] R.A.Woodroof Jr and J.R. Haker, Corrosion inhibition of hydrochloric-hydrofluoric acid/mutual solvent mixtures at elevated temperatures, *SPE* 5645, pp 1-12 (1975)
- [20] C. W.Crow and S.S. Minor, Effect of acid corrosion inhibitors upon matrix stimulation results, *SPE* 11119, pp 1853-1860 (1985)
- [21] Bj Services Company Research and Technology Center, Effect and inhibition of various acid systems on CR-13 alloy at 325°F, Laboratory report no.CR-535, August 2 (1991).
- [22] Bj Services Company Research and Technology Center, Corrosion of L-80, Cr-9 and CR-13 steels in various HCl and HCl-HF acid systems, Laboratory report no.CR-547, June 16 (1992).
- [23] Bj Services Company Research and Technology Center, Corrosion tests on chrome 13 and 316 stainless steel coupon, Laboratory report no.CR-553, January 15 (1993).
- [24] Sumitomo Metal Industries LTD, Investigation results of 4-1/2'' 13Cr tubing, March 1995, WPP 0041 (1995)
- [25] Sumitomo Metal Industries LTD, Investigation results of 7'' 13Cr tubing, March, WPP 0042 (1995).
- [26] N. Chermat et M. Bounoughaz, Caractérisation des tubings (Rhoude-Nouss), Rapport technique N°60/95, Novembre, pp 1-15, CRD-Sonatrach (1995)
- [27] Specification for Casing and Tubing, API Specification 5CT, Seventh Edition, October 1, 2001, Petroleum and Naturel Gas Industries-Steel Pipes for Use as Casing and Tubing for Wells, Effective date: April, 2002, proposed national adoption (2001).
- [28] J. Bourrat et C. Goux, Aciers inoxydables durcis par précipitation, pp 681-718 (1998)
- [29] Lefèvre, les aciers inoxydables, pp 962-974 (1993)
- [30] O. Bletton; Aciers inoxydables, pp 500-501 (1990)
- [31] Steel Tubular Products, Metals Handbook, 9. Edition, Vol.09, ASM (1990)
- [32] P. Gympel et N. Arlt, Les aciers inoxydables -constitution et propriétés, traduit par G. David, Lavoisier (1990)
- [33] Edelstahl-Verinigung etVerein Deutsher Eisenhüttenleute traduit par G.David, Les aciers inoxydables, propriétés, mises en œuvre, emploi, normes, Technique et Documentation Lavoisier (1990).
- [34] E. Ghali, Electrochimie-corrosion et protection, G-M-L 10443, Université Laval (2004)
- [35] Albert de Sy et Julien Vidts, Métallurgie structurale théorique et appliquée, édition Dunod (1962)
- [36] Dieter Landolt: Traité des matériaux, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993)
- [37] J. Sedriks, Corrosion of stainless steels, pp 210-212, J.Wiley1Sons, NY (1996)
- [38] A. Ikeda, S.Mukai and M.Ueda: Corrosion behavior of 9 to 25% Cr steels in wet CO₂ environment, *Corrosion*, Vol.41, N°.4, April (1985)

- [39] I. I. Reformatskaya, A. N. Podobae, E. V. Trofimora and I. I. Ascheulova, Developing concepts of chromium function in the passivation and pitting of Fe-Cr Alloys, *Protection of Metals*, Vol.40, N°3, pp 229-235 (2004)
- [40] Masatoshi Kato and Takashi Sakaki, Corrosion behavior of pure chromium in HCl solutions ; *J. Japan Inst.Metals*, Vol.55, N°10, pp 1108-1114 (1991),
- [41] Z.Msrlolu, S. Uneri, M.L.Aksu, Corrosion behaviour of Mo and Mo containing and Mo free steels in basic and acidic media, *The Journal of Corrosion Science and Engineering JCSE*, Vol. 3, paper 8, ISSN 1466-8858, pp 1-15 (1995)
- [42] Wu Yang, Rui - Cheng Ni and Hui - Zhong Hua: The behavior of chromium and molybdenum in the propagation process of localized corrosion of steels, *Corrosion Science* Vol. 24, No.8, pp 691-707 (1984)
- [43] K. Sugimoto, Y. Sawada, Role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solution, *Corrosion Science*, Vol. 17, Issue 5, pp 425-445 (1977)
- [44] M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, Influence of molybdenum on the transpassivity of a Fe + 12% Cr alloy in H₂SO₄ solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 430, pp 169-178 (1997).
- [45] K. Miyahara, R. Sugihara, T. Satchi, and Y. Hosoi, Effect of alloying elements of Mn, C, and N and ageing treatment on corrosion resistance of Fe-Cr-Mn stainless steels, *Proc. Int. Conf. On Stainless Steels*, Chiba, Iron and Steel Institute of Japan, pp 171-182 (1991).
- [46] M. Kemp, A. van Bennekom, F.P.A. Robinson, Evaluation of the corrosion and mechanical properties of a range of experimental Cr-Mn stainless steels, *Materials Science Engineering A199*, pp 183-194 (1995)
- [47] R.N. Wright, J.R.Wood, Fe-Cr-Mn microduplex ferritic martensitic stainless steels, *Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)*, Vol. 8A, Issue 12, pp 2007-2011 (1977)
- [48] Alberto Akikazu Ono, neusa Alonso and Andre Paulo Tschiptschin, The corrosion resistance of nitrogen bearing martensitic stainless steels, *ISI International*, Vol.36, N°7, pp 813-817 (1996)
- [49] B.J. Sadana, Silicon as an alloying element for corrosion resistance of iron chromium alloys, Thesis PHD, University of Delaware (1986)
- [50] A.G. Tyurin, Thermodynamic Analysis of the silicon effect on chemical and electrochemical stability of iron chromium alloys, *Protection of Metals*, Vol.40, N°1 pp 14- 22 (2004)
- [51] E.G. Fel'dyandler and A.V. Plaskeev, Effect of Si and Cr additives on electrochemical corrosion and mechanical properties of austenitic Steel, *Metals Science and Heat Treatment*, Vol.45, N°10, pp 376-384 (2003)
- [52] H.Kim, and Y. Lee, Effect of microalloying elements on corrosion resistance of high-chromium-containing ferric stainless steels in chloride solutions, *Corrosion*, Vol.57, N°6, pp 547- 556 (2001)
- [53] G.F.Vander Voort, H.M.James, Metallographic and microstructure, *Materials Information Society, ASM Hand book*, Vol 9 (1992).

- [54] A.G. Tyurin, On the nature of the effect of copper on the corrosion resistance of iron, *Protection of metals*, Vol.40, N°3, pp 232- 239 (2004)
- [55] B. Thomas et G. Henry, *Traitements thermiques des aciers martensitique*, pp 73-74 (1990)
- [56] R.D KNUTSEN, The influence of inclusions on the corrosion behaviour of a 12wt% chromium steel, *Corrosion Science*, Vol.47, N°5, pp 115-135 (1991)
- [57] P. A. Jones, *Principles and protection of corrosion* (1991)
- [58] S. Kataigiri, M. Meguro, H.Yamasaki, T. Habazaki, A. Sato, K. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, Synergistic effect of three corrosion resistant elements on corrosion resistance in concentrated hydrochloric acid, *Corrosion Science*, Vol. 43, pp 171-182 (2001)
- [59] W.S. TAIT, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, *Pairedocs publications*, pp 63-77 (1994)
- [60] D.L. Piron, *The electrochemistry of corrosion*, National Association of Corrosion Engineers (1991)
- [61] D. David, S. Ferdjani, G.Beranger, et S. Hild, Etude des phénomènes d'oxydation anodique par la mise en œuvre combinée de plusieurs méthodes d'analyse des surfaces, *Matériaux et Techniques*, Décembre, pp 21-30 (1989)
- [62] C. Wagner, Passivité et inhibition pendant l'oxydation des métaux à haute température, *Corrosion Science*, Vol.5, N°8, pp 751-771 (1965)
- [63] J.M. DEFRANOUX, les phénomènes de passivité, *mémoires scientifiques*, Rev. Mataallurg., LXVI, N°9 (1969)
- [64] I.Couzet, A. Pourbaix, *Rap Tec. Cebelcor* 156, RT293 (1988)
- [65] M. Hashimo, Y. Ishida, Yamamoto R., *J.Phys.* F10 (1980)
- [66] R.Godec, A.Petek, and V.Dolecek, Kinetics of passive film formation on martensitic stainless steels, *Corrosion Science*, July, Vol.56, N°7, pp 694-699 (1999)
- [67] D. Hamm, K. Ogle, C.O-A. Olsson, S. Webber, D. Landolt, Passivation of Fe-Cr alloys studied with ICP-AES and EQCM, *Corrosion Science*, Vol.44, pp 1443-1456 (2002)
- [68] J.M. Defranoux, Méthodes électrochimiques d'étude du comportement des aciers inoxydables en milieu chloruré, *Corrosion Science*, Vol.3, pp 75-86 (1963)
- [69] R. Goetz, J. Laurent and D. Landolt, The influence of minor alloying elements on the passivation behaviour of iron-chromium alloys in HCl, *Corrosion Science*, Vol.25, N°12., pp 1115-1126 (1985)
- [70] G.S. Frankel, Pitting corrosion of metals, *J.Electrochemical. Society*, Vol.145, N°6, pp 2186-2197 (1998)
- [71] D.D.N. Sing, T.B. Sing and B. Gaur, The role of metal cations in improving the inhibitive performance of hexamine on the corrosion of steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol.37, N°6, pp 1005-1019 (2004)
- [72] L.L.Shreir, Vol.1, *Newnes-Butterworths* (1977)
- [73] J. L. Dawso, R.G., John, D. Gearey and R.A. King, Inhibitor evaluation methodology for oil field application , *Corrosion*, March, Vol.21, N°25, pp 361-1 - 361-13 (1988)

- [74] F.B. Growcock and V.R. Lopp, The inhibition of steel corrosion in hydrochloric acid with 3-Phenyl-2-propyn-1-ol, *Corrosion Science*, Vol.28, N°.4, pp 397-410 (1988)
- [75] A.N. Cavalloro, R. Baigorria, E. Curci, Design of an acid stimulation system with chlorine dioxide for the treatment of water I injection wells, *Petroleum Society, Canadian International Petroleum Conference*, paper 53 (2000)
- [76] C.W. Crowe and S.S. Minor, Acid corrosion inhibitor adsorption and its effect on matrix stimulation, *Society of petroleum Engineers of AIME-SPE* 10650, pp 59-65 (1982)
- [77] K. M. Morsi, Inhibitors, cladded trees protect sour gas well in Abu Dhabi, *Oil & Gas Journal*, June, Vol. 13, pp 124-126 (1994).
- [78] E.D. Burger and G.R. Chestnut, Screening corrosion inhibitors used in acids for downhole scale removal, *Materials Performance*, Vol.31, N°. 7, pp 40-44 (1992)
- [79] D.R. Davies, L. Lievaant and G. Nitters, The effect of corrosion inhibitors and mutual solvents on the matrix acidizing treatments, *Society of Petroleum Engineers-SPR* 17153, pp 101-109 (1988)
- [80] R. H. Haussler: On the use of linear polarization measurements for the evaluation of corrosion inhibitors in concentrated HCl at 200F (93°C), *Corrosion*, Vol.42, N°.12, pp 729 – 739, December (1986)
- [81] A. Miyasaka, H. Ogawa, Corrosion behaviour of corrosion resistant alloys in acid stimulation environments, *Corrosion* 90/68, NACE, Houston, TX. (1990)
- [82] H.H. Uhlig, R.W. Revie, *Corrosion and corrosion control*, John Wiley &son (1984)
- [83] Z. Szklaraska- Smialowska, *Pitting corrosion metals*, NACE, Houston, TX, p 40-51 (1986)
- [84] W.S. Tait, *corrosion*, Vol.34, N°6, pp 214-217 (1978)
- [85] W.S. Tait, *corrosion*, Vol.35, N°7, pp 296-300 (1979)
- [86] EG&G – Princeton Applied Research, *Application Note Corr1, Basics of corrosion Measurements*, P.O. Box 2565, Princeton, NJ 08 540, USA (1992)
- [87] G. Tyurin, Estimation of the effect of molybdenum on chemical and electrochemical stability of iron-based alloys, *Protection of Metals*, Vol.39, N°.4, pp 367-373 (2003)
- [88] A.G. Tyurin, Thermodynamic assessment of the effect of chromium and molybdenum on the passivity of nickel- base alloys, *Protection of Metals*, Vol.39, N°.6, pp 568- 574 (2003)

دراسة تأثير التحميص على تآكل الأنابيب ذات 13% كروم و كيفية كبحه

أجريت هذه الدراسة من اجل تحديد سبب تآكل أنابيب الإنتاج المصنوعة من مادة الفولاذ المرتنسياتي غير القابل للصدأ و التي أعدت لتجهيز الآبار المنتجة للغاز بمنطقة رورد النوس (ورقلة). عملنا هذا ركز خاصة على تحديد اثر كلوريد الهيدروجين المستخدم في العلاج عن طريق التحميص الذي اجري على هذه الأنابيب و على المادة الكابحة للتآكل. تمت هذه الدراسة بواسطة تقنية التحليل و التمييز، التقنية الكهروكيميائية و تجارب انغماس القطع المتآكلة.

و من هذا يمكن سرد أهم النتائج المتحصل عليها كما يلي : يتطابق هذا المنتج مع مواصفات المقياس الدولي API5CT إلى أن نوعيته غير ثابتة بسبب استخدام الصانع لحديد مرسل ضعيف الجودة. كما أثبتت الدراسة أن التآكل بسبب كلوريد الهيدروجين يكون عاما و محليا في نفس الوقت، ويختلف شكله من مجرد ثقب سطحية إلى مساحات خشنة. ويعود هذا الاختلاف إلى نسبة كلوريد الهيدروجين و إلى مدة التعرض. دراسة اثر كلوريد الهيدروجين على كبج التآكل أثبتت أن كثافة التآكل تتناسب عكسا مع زيادة نسبة الكابح بغض النظر عن كلوريد الهيدروجين و تتناسب نسبة الكبج طردا مع زيادة تركيز الكابح.

ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDIFICATION SUR LA CORROSION DES TUBINGS A 13% CHROME (CR) ET DE SON INHIBITION

Cette étude a été lancée pour déterminer l'origine de la corrosion des tubes de production "tubings" en acier inoxydable martensitique à 13% Cr destinés aux puits producteurs de gaz de Rhourde-Nouss (Ouargla). Ce travail a porté précisément sur la détermination de l'effet de HCl utilisé dans les traitements de stimulation par acidification sur le tubing, ainsi que sur l'inhibiteur de corrosion. Pour mener à bien cette étude, différentes techniques ont été mises en oeuvre: techniques d'analyses et de caractérisation, techniques électrochimiques et tests d'immersion des coupons de corrosion. La caractérisation des tubings étudiés confirme que ce produit répond à la spécification API5CT. Cependant, le facteur responsable de la qualité non constante de ce produit trouve son origine dans sa phase d'élaboration où il est démontré que le choix de la ferraille utilisé pour élaborer le produit est déterminant. La corrosion par HCl est à la fois générale et localisée. La morphologie des surfaces corrodées varie en apparence, de piqûres superficielles à une surface rugueuse contenant des produits de corrosion. L'étude de l'effet de HCl sur l'inhibition de la corrosion montre que le tubing a un comportement variable et indépendant de la concentration en HCl et en inhibiteur de corrosion.

STUDY OF THE INFLUENCE OF ACIDIFICATION ON THE CORROSION OF 13% CHROMIUM (CR) TUBINGS AND ITS INHIBITION

The current study was carried out for the purpose of determining the cause of corrosion of 13% Cr martensitic stainless steel "tubings" intended for Rhourde Nouss gas-producing wells (Ouargla). This work has focused specifically on determining the effect of HCl used in acidification treatment on the tubing, and on the corrosion inhibitor. For bringing this study to a successful conclusion, a number of techniques have been implemented: Techniques of analysis and characterization; electrochemical techniques and immersion tests of corrosion coupons. Characterization of the studied tubings confirms that the product meets the API5CT standard in spite of its non-constant quality which is due to the fact that the manufacturer has used scrap iron to develop the said-product. Seemingly, the morphology of the corroded surface varies from superficial pitting to a rough surface, which is functions of HCl concentration and time of exposure. The study of the effect of HCl on the inhibition of corrosion shows that corrosion has a variable behavior which is independent on HCl and corrosion inhibitor concentration; its decreases with increasing corrosion inhibitor content regardless of HCl and inhibition rates increase with the concentration of corrosion inhibitor.