

THÈSE EN CO-TUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Physico-Chimie Des Matériaux

Et

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Sciences des matériaux, surfaces et interfaces

Présentée et soutenue publiquement par

Sonia MAMERI

Le 12 juillet 2022

ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION ET SOUS POLARISATION CATHODIQUE D'ACIERS DE CANALISATIONS

Thèse dirigée par M. Jean-Paul CHOPART, Université de Reims Champagne-Ardenne

Et par Mme Dalila BOUGHRARA épouse MOHELLEBI, Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou

JURY

Mme Lamia HAMADOU,	Professeure,	UMMTO,	Présidente
Mme Dalila BOUGHRARA,	Professeure,	UMMTO,	Directrice de thèse
M. Jean-Paul CHOPART,	Professeur,	URCA,	Directeur de thèse
M. Zakaria BOUMERZOUG	Professeur,	Univ. Biskra (Algérie),	Rapporteur
M. Olivier DEVOS,	Professeur,	Univ. Bordeaux (France),	Rapporteur
Mme Florica LAZAR,	Ingénieure de recherche 2	URCA	Examinatrice

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une thèse en cotutelle internationale entre le Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (Algérie) et l'unité de recherche MATériaux et Ingénierie Mécanique (MATIM), de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (France). Cette thèse est réalisée dans le cadre du programme de bourse Algéro-Français (Profas B+), financé par CAMPUS France.

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse Mme Dalila BOUGHRARA épouse MOHELLEBI professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour m'avoir fait confiance dès le premier jour, pour avoir mis à mon profit ses connaissances scientifiques mais aussi ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien mon travail de thèse. Je souhaite souligner également son encadrement de très grande qualité, sa patience, sa disponibilité et sa gentillesse et je lui exprime toute ma reconnaissance et gratitude.

Je souhaite exprimer tout mon respect et ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse M. Jean-Paul CHOPART professeur à l'université de Reims Champagne-Ardenne, pour l'excellence de son encadrement, ses idées pertinentes, ainsi que pour sa disponibilité tout au long de la période de réalisation de mes travaux de thèse au laboratoire MATIM, et sa profonde sympathie. Il a su me conseiller et m'orienter pour que je mène à bien mes recherches en me laissant une grande part de liberté et de responsabilité. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail.

Je suis très reconnaissant envers les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail :

Mme Lamia HAMADOU, Professeure à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Mes vifs remerciements à Mme Florica LAZAR ingénieure de recherche au sein du laboratoire MATIM, à M. Olivier DEVOS professeur à l'Université de Bordeaux et à M. Zakaria BOUMERZOUG professeur à l'Université de Biskra (Algérie), pour avoir accepté de rapporter et juger ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie vivement le programme Algéro-Français (PROFAS B+ 2019) qui m'a permis par l'attribution d'une bourse doctorale, de pouvoir effectuer mon séjour scientifique dans le cadre de cette thèse.

Je remercie bien évidemment toutes les personnes avec qui j'ai travaillé pendant ces années de thèse, M. Salem Boudinar, M. Tahar Merzouk et Mme Florica LAZAR pour leur temps accordé à la préparation et la caractérisation de mes échantillons étudiés dans ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du Laboratoire MATIM à Reims et LPCM de Tizi Ouzou.

Je pense aussi à tous mes collègues doctorants (e) pour les bons moments passés ensemble. Je citerai : Rim, Mouhja, Imen, Lamia, Sirine, Mouna, Djehane, El Hassan, Abdelmounaim, Selma, Chabha, Tamazouzt et Cylia...et les personnes qui était là avant cette thèse : Mina et Farida.

Il m'est enfin agréable de clore cette page par présenter mes très chaleureux remerciements à mes très chers parents. Je tiens à leur exprimer mon amour, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour leurs soutiens et encouragements permanents tout au long de ces années, j'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi. Je vous rends hommage par ce modeste travail.

À ma chère soeur Cherifa, à mes très chers frères (Fawzi, Ferhat et Mheni) qui m'ont toujours soutenu malgré la distance vous n'avez cessez de faire preuve de votre soutien et encouragements, à mes neveux (Juba, Mayas, Ilias, Ilian et Yani), un grand merci à Ourida et Ahcene ainsi qu'à toute la famille.

Un grand merci du fond du coeur à mon fiancé Hakim qui m'a supportée tout le long de cette thèse, qui m'a écoutée quand j'en avais besoin et qui m'a toujours encouragé. J'aimerais également remercier ma belle famille pour leurs soutiens et encouragements.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Evidemment, sont associés à ces remerciements tous mes oncles, mes tentes et mes cousins...

Que tous ceux qui, par inattention j'ai omis de citer les noms me pardonnent !

Sonia



Table des matières

Liste des abréviations	i
Liste des notations	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	vii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
Introduction	5
I.1. Les canalisations enterrées.....	6
I.2. Corrosion des aciers	8
I.2.1. Définition :	8
I.2.2. Comportement à la corrosion de l'acier	8
I.3. Corrosion des aciers par les sols	9
I.3.1. Texture du sol.....	10
I.3.2. Présence des bactéries	11
I.3.3. L'humidité du sol	11
I.3.4. Concentrations en ions solubles	12
I.3.5. Le pH.....	13
I.3.6. La température.....	13
I.3.7. L'aération	14
I.3.8. La résistivité du sol	14
I.3.9. Le potentiel redox.....	15
I.4. Corrosion par courants vagabonds ou champ magnétique	18
I.5. Fissuration par corrosion sous contrainte mécanique	19
I.6. Méthodes de protection contre la corrosion.....	20
I.6.1. Principe de la protection cathodique	21
I.6.1.1. Protection cathodique par anode galvanique	21
I.6.1.2. Protection cathodique par courant imposé.....	21
I.6.2. Critères de protection cathodique.....	24
I.6.2.1. Critère du Potentiel -850 mV OFF	25
I.6.2.2. Critère du Potentiel -850mV ON.....	25
I.6.2.3. Critère de dépolarisation des 100 mV	26
I.6.2.4. Autres critères.....	27

I.6.3. Etats de l’art.....	27
Conclusion.....	29
Chapitre II :Techniques et Dispositifs Expérimentaux	
Introduction	31
II.1. Dispositifs expérimentaux	32
II.1.1. Matériels	32
a) Cellule électrochimique	32
b) Potentiostat/Galvanostat	32
II.1.2. Dispositif magnétique	33
II.1. 3. Préparation des échantillons	33
II.1.4. Electrolytes	34
II.2. Techniques de mesures expérimentales.....	35
II.2.1. Méthode gravimétrique	35
II.2.2. Techniques électrochimiques.....	36
II.2.2.1. Techniques stationnaires	36
a) Chronopotentiométrie	36
b) Chronoampérométrie	36
c) Voltampérométrie	37
II.2.2.2. Technique transitoire : Spectroscopie d’impédance électrochimique.....	39
II. 2.3. Techniques d’analyse des surfaces	44
II.2.3.1. Microscope Electronique à Balayage	44
II.2.3.2. Diffraction de Rayons X	46
Chapitre III: Etude du comportement à la corrosion des aciers X52 et X60	
Introduction	47
III.1. Influence du temps d’immersion.....	48
III.1. 1. Evolution du potentiel en circuit ouvert	48
III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	48
III.1.3. Morphologie de la surface	53
III.1.4. Courbes de polarisation potentiodynamique	55
III.1.5. Gravimétrie et spectroscopie d'absorption atomique.....	61
III.2. Influence du pH.....	62
III.2.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert	62
III.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	63
III.2.3. Courbes de polarisation potentiodynamique	65
III.3. Influence de la température	67

III.3.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert	67
III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	67
III.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique	69
III.3.4. Etat de surface de l'acier X52 après corrosion	71
III.4. Influence de l'extrait aqueux de sol	72
III.4.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert	72
III.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	72
III.4.3. Courbes de polarisation potentiodynamique	74
III.5. Analyse de surface par MEB / EDX	75
Conclusion.....	76
Chapitre IV: Evaluation de l'effet de la polarisation cathodique sur le comportement de l'acier X60	
Introduction	77
IV.1. Comportement de l'acier X60 sous polarisation cathodique	78
IV.1.1. Chronoampérométrie.....	78
IV.1.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	80
IV.2. Comportement de l'acier X60 après polarisation cathodique.....	89
IV.2.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert	89
IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	91
IV.2.3. Polarisation potentiodynamique	96
IV.3. Comportement de l'acier après polarisation cathodique suivie d'une corrosion libre..	100
IV.3.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert	100
IV.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	101
IV.4. Analyse de surface	103
Conclusion.....	104
Chapitre V: Evaluation de l'effet de la polarisation cathodique sous champ magnétique de l'acier X60	
Introduction	106
V.1. Etat de l'art sur la magnéto-électrochimie	107
V.2. Protocole expérimental.....	109
V.3. Effet de la polarisation cathodique sous champ magnétique	110
V.3.1. Chronoampérométrie	110
V.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	111
V.4. Comportement électrochimique après polarisation couplée au champ magnétique	118
V.4.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert	118
V.4.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	120

V.4.3. Mesures de polarisation potentiodynamique	123
Conclusion.....	125
Chapitre VI: Influence de la polarisation cathodique sur des aciers corrodés	
Introduction	127
VI.1. Procédure expérimentale.....	128
VI.2. Comportement de l'acier X60 sous polarisation cathodique après différents temps longs d'immersion en corrosion libre.	128
VI.2.1. Chronoampérométrie.....	128
VI.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	129
VI.3. Comportement de l'acier X60 après polarisation cathodique.....	140
VI.3.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert	140
VI.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	141
VI.3.3. Polarisation potentiodynamique	144
Conclusion.....	145
Conclusion générale et perspectives	147
Références Bibliographiques.....	150

Liste des abréviations

- API:** American Petroleum Institute
HSLA: High Strength Low Steels
PC: Protection Cathodique
REH : Réaction d'Evolution d'Hydrogène
NS4 : Solution Normalisée
CA : Courant Alternatif
CC : Courant Continu
CSC : Corrosion Sous Contrainte
EN : Norme Européenne
NACE: National Association of Corrosion Engineers
ISO : International Organization for Standardization
ECS : Electrode au Calomel Saturée
ESH : Electrode Standard à Hydrogène
SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
HF : Hautes fréquences
BF : Basses fréquences
CPE : Constant Phase Element
CEE: Circuit Electrique Equivalent
EDS : Energy Dispersive Spectroscopy (spectroscopie à énergie dispersive)
FRA : Frequency Response Analysis
EA : Electrode Auxiliaire
ET : Electrode de Travail
ER : Electrode de référence
CE : Conductivité Electrique
CA : Chronoampérométrie
MEB : Microscope Electronique à Balayage
SE : Secondary Electron (Electron Secondaire)
DRX : Diffraction des Rayons X
ASTM : American Society of Testing Materials
3D : Tridimensionnel
OCP : Open Circuit Potential

Liste des notations

b_a : Pente de Tafel anodique	S : Surface de l'échantillon
b_c : Pente de Tafel cathodique	T : Température
E^0 : Potentiel standard	P : Densité
η_a : Surtension anodique	T : Temps
η_c : Surtension cathodique	Z : Impédance électrochimique
E : Potentiel	$ Z $: Module de l'impédance électrochimique
E_{eq} : Potentiel d'équilibre	Z_{Im} : Partie imaginaire de l'impédance électrochimique
E_c : Potentiel cathodique	Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance électrochimique
Q : Charge électrique	$Z(\omega)$: Impédance électrochimique en fonction de la pulsation
C : Concentration	Z_F : Impédance faradique
D : Coefficient de diffusion	Z_C : Impédance associée à la capacité de la double couche électrique
E_{imp} : Potentiel imposé	Z_d : impédance de Warburg
E_{ref} : Potentiel de référence	ΔE : Perturbation sinusoïdale du potentiel
E_p : Potentiel de protection	L : Induction
E_{lib} : potentiel libre	$ \Delta E $: Amplitude du potentiel
E_{corr} : potentiel de corrosion	ΔI : Perturbation sinusoïdale du courant
F : Constante de Faraday (96500 C/mol)	$ \Delta I $: Amplitude du courant
f : Fréquence	Ω : Pulsation
I : Courant	Φ : Déphasage
i_a : Densité de courant anodique	\emptyset : Argument ou phase de Z
i_c : Densité de courant cathodique	Ω : Ohm
i_0 : Densité de courant d'échange	Δ : Épaisseur de la couche de diffusion
α_a : Coefficient de transfert de charge anodique	σ : Coefficient de Warburg
α_c : Coefficient de transfert de charge cathodique	α : Exposant
i_{corr} : Densité de courant de corrosion	d_{hkl} : Distance interréticulaire
i_{prot} : Densité de courant de protection	θ : Angle de diffraction des rayons
M : Métal ou masse molaire	n : Ordre de la diffraction,
Δm : perte de masse des échantillons après immersion dans la solution	λ : Longueur d'onde
m_t : Masse finale des échantillons	
m_0 : Masse initiale des échantillons	
B : Champ magnétique	
R : Constante des gaz parfait (8,314 J/K.mol)	
N : Nombre d'électrons	
M : Masse atomique	
V_{corr} : vitesse de corrosion	
R_p : Résistance de polarisation	
R_s : Résistance de la solution	
R_{tc} : Résistance de transfert de charge	
C_{dc} : capacité de la double couche électrique	
Q : Facteur de proportionnalité du CPE	

Liste des figures

Figure I. 1: Réseau du transport par pipelines en Algérie.....6

Figure I. 2: Mécanisme de corrosion des tubes enterrés dans le sol.....9

Figure I. 3: Diagramme ternaire de classification des sols.....10

Figure I. 4: Les paramètres environnementaux qui influent sur la corrosivité du sol et la corrosion des canalisations enterrées.....16

Figure I. 5: Courants vagabonds : Réseau ferroviaire à courant continu.....19

Figure I. 6: Schéma résumant les méthodes de protection électrochimique.....20

Figure I. 7: Principe de la protection cathodique par courant imposé.....22

Figure I. 8: Diagramme de Pourbaix du fer – H₂O à 25 °C.....23

Figure I. 9: Principe de la protection cathodique selon la représentation Evans.....24

Figure I. 10: Application du critère de 100 mV26

Figure II. 1 : (a) Photographie du dispositif magnétique, (b) Emplacement de la cellule électrochimique.....33

Figure II. 2: Schéma des échantillons.....33

Figure II. 3: Microstructure a) de l'acier X52 et b) de l'acier X60.....34

Figure II. 4: a) sol du sud algérien, b) préparation de l'extrait aqueux du sol.....35

Figure II. 5: Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel.....38

Figure II. 6: Détermination graphique de la résistance de polarisation.....39

Figure II. 7: (a) Schéma caractéristique de la mesure de la fonction de transfert, (b) Réponse en courant sinusoïdal avec un déphasage Φ40

Figure II. 8: Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale..41

Figure II. 9: Représentation graphique de l'impédance : (a) Nyquist, (b) Bode.....42

Figure II. 10: Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique.....43

Figure II. 11: Diagramme SIE dans le cas d'un processus de transfert de charge pur et dans le cas d'une surface hétérogène.....43

Figure II. 12: Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....45

Figure II. 13: Principe de la diffraction des rayons X.....46

Figure III. 1: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps des aciers X52 et X60 immergés dans la solution de sol simulé NS4.....48

Figure III. 2: a) et a') Diagrammes de Nyquist, b) et c) de Bode de l'acier X52 dans une solution de sol simulé (NS4) à différents temps d'immersion. d) et e) Circuits électriques équivalents utilisés pour l'ajustement des données expérimentales de la SIE.....49

Figure III. 3: a) Diagrammes de Nyquist, b) et c) de Bode de l'acier X60 dans une solution de sol simulé (NS4) en fonction du temps d'immersion.....52

Figure III. 4: Images MEB de la surface de l'acier X52 obtenue dans la solution de sol simulé NS4 après différents temps d'immersion.....54

Figure III. 5: Images MEB de la surface de l'acier X60 obtenue dans la solution de sol simulé NS4 après différents temps d'immersion.....55

Figure III. 6: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après différents temps d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH 8,3 à température ambiante....56

Figure III. 7 : Evolution de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation de l'acier X52 en fonction du temps d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.....	58
Figure III. 8 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 après : 0,5 h, 24 h et 72 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.....	59
Figure III. 9 : Vitesse de corrosion des aciers X52 et X60 après 15 jours et 80 jours d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.....	62
Figure III. 10 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 en fonction du pH pendant 24 h d'immersion à température ambiante.....	62
Figure III. 11 : Diagrammes de a) Nyquist, b) et c) Bode de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différents pH.....	64
Figure III. 12 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes valeurs de pH.....	65
Figure III. 13 : Évolution de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes valeurs de pH.....	66
Figure III. 14 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 à différentes températures.....	67
Figure III. 15 : Diagrammes de a) Nyquist, b) et c) Bode de l'acier X52 après 6 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH = 8,3 à différentes températures.....	68
Figure III. 16 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après 6 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH = 8,3 à différentes températures.....	69
Figure III. 17 : Évolution de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation de l'acier X52 après 6 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH = 8,3 à différentes températures.....	70
Figure III. 18 : Courbe d'Arrhenius obtenue pour l'acier X52 après 6 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes températures.....	71
Figure III. 19 : Micrographies MEB des surfaces corrodées de l'acier X52 après 6 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4, à 25°C et 45°C.....	71
Figure III. 20 : Évolution du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps de l'acier X52 dans les solutions de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol de pH 7,5.....	72
Figure III. 21 : Diagrammes de (a) Nyquist et de (b, c) Bode pour l'acier X52 à l'OCP après 24 heures d'immersion dans les solutions de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol de pH 7,5.....	73
Figure III. 22 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans les solutions, solution de sol simulé et extrait aqueux de sol de pH 7,5.....	74
Figure III. 23 : Micrographies MEB et analyse EDS des surfaces corrodées de l'acier X52 après 5 jours d'immersion dans (a) une solution de sol simulé NS4 et (b) un extrait aqueux de sol.....	75
Figure IV. 1 : Courbes courant-temps de l'acier de pipeline X60 dans la solution NS4 à différents potentiels cathodiques appliqués.....	79
Figure IV. 2 : Diagrammes d'impédance de l'acier X60 dans la solution NS4 à différents potentiels cathodiques appliqués : (a) -0,8 V, (b) -0,9 V, (c) -1,0 V, (d) -1,2 V, (e) -1,3 V, (f) -1,5 V, en fonction du temps.....	82

Figure IV. 3 : Circuits équivalents utilisés pour simuler les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4.....83

Figure IV. 4 : Graphiques d'évolution des paramètres électriques obtenus par ajustement des diagrammes de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4, en fonction du potentiel et du temps de polarisation (a) R_s , (b) R_f , (c) R_{tc} , et (d) C_{dc} (obtenue en utilisant l'équation (IV.8)).....87

Figure IV. 5 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier X60 dans la solution NS4 après application de différents potentiels en fonction du temps de polarisation: (a) 24 h, (b) 48 h et (c) 72 h90

Figure IV. 6 : Diagrammes de SIE (Nyquist et Bode) de l'acier X60 dans la solution NS4 obtenus à l'OCP après différents temps de polarisation : (a) 1h, (b) 5h, (c) 24h, (d) 48h et (e)72h, et à différents potentiels cathodiques appliqués de -0,8 à -1,5 V/ECS et après corrosion libre.....93

Figure IV. 7 : Courbes de polarisation potentiodynamique à l'OCP de l'acier X60 dans la solution NS4 après : (a) 1h, (b) 5h (c) 24h, (d) 48h, et (e) 72h de pré-polarisation à différents potentiels cathodiques et après corrosion libre.....97

Figure IV. 8 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier X60 dans la solution NS4 pendant 24h après 24h de polarisation à différents potentiels cathodiques de -0,9 à -1,5 V/ECS.....101

Figure IV. 9 : Diagrammes d'impédance en : (a) Nyquist, (b) et (c) Bode de l'acier X60 dans la solution NS4, obtenus à l'OCP après 24h de pré-polarisation à différents potentiels cathodiques appliqués de -0,9 à -1,5 V/ECS suivie de 24h de corrosion libre.....102

Figure IV. 10 : Morphologie de surface de l'acier X60, (a) surface polie, (b) après 40 h de polarisation à -0,9 V/ECS, et (c) après 40 h de polarisation à -1,5 V/ECS dans la solution NS4.....103

Figure IV. 11 : Diagrammes de DRX de l'acier X60 dans la solution NS4 après polarisation cathodique pendant 40 h à -0,9 V/ECS et à -1,5 V/ECS.....104

Figure V. 1 : Mesures chrono-ampérométriques de l'acier X60 dans la solution NS4 enregistrées sous champ magnétique et à différents potentiels cathodiques : -0,9 V, -1,2 V et -1,5 V.....111

Figure V. 2 : Diagrammes de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous champ magnétique et à différents potentiels cathodiques : -0,9 V (a, b), -1,2 V (c, d), et -1,5 V (e, f) en fonction du temps (1h et 5h).....114

Figure V. 3 : Circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les données de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4.....115

Figure V. 4 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier X60 après 7h de polarisation à différents potentiels cathodiques : (a) -0,9 V, (b) -1,2 V, et (c) -1,5 V/ECS et par différentes amplitudes de champ magnétique.....119

Figure V. 5 : Diagrammes de SIE à l'OCP de l'acier X60 après 7h de polarisation à différents potentiels cathodiques : (a) -0,9 V, (b) -1,2 V et (c) -1,5 V et par différentes amplitudes de champ magnétique.....121

Figure V. 6 : Evolution des résistances de transfert de charge (R_{tc}) obtenues par ajustement des diagrammes de SIE de l'acier X60 après polarisation à différents potentiels cathodiques avec et sans champ appliqué.....123

Figure V. 7 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 obtenues à l'OCP après 7h de polarisation à différents potentiels cathodiques : (a) -0,9 V, (b) -1,2 V et (c) -1,5 V et par différentes amplitudes de champ magnétique.....124

Figure VI. 1 : Courbes courant-temps de l'acier X60 dans la solution NS4 à différents potentiels cathodiques appliqués après différents temps d'immersion en corrosion libre,(a) 20 jours, (b) 40 jours et (c) 20, 40 et 90 jours à -1,5 V/ECS.....129

Figure VI. 2 : Diagrammes d'impédance de l'acier X60 dans la solution NS4 à différents potentiels cathodiques appliqués après différents temps d'immersion en corrosion libre: (a) -0,9V (20 jours CL), (b) -0,9 V (40 jours CL), (c) -1,2 V (20 jours CL), (d) -1,2 V (40 jours CL), (e) -1,5 V (20 jours CL), (f) -1,5 V (40 jours CL), (g) -1,5 V (90 jours CL), en fonction du temps.....132

Figure VI. 3 : Circuits électriques équivalents utilisés pour simuler les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4.....134

Figure VI. 4 : Graphiques d'évolution des paramètres électriques (R_{tc} et C_{dl}) obtenus par ajustement des diagrammes de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4, en fonction du potentiel et du temps de polarisation, après : (a) 20 jours, (b) 40 jours de corrosion libre suivie de 3 jours de polarisation à différents potentiels cathodiques et en fonction du temps d'immersion et du temps de polarisation (c) après 20, 40 et 90 jours à -1,5 V/ECS pendant 3 jours.....138

Figure VI. 5 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier X60 dans la solution NS4 après : (a) 20 jours, (b) 40 jours et (c) 20, 40 et 90 jours à -1,5 V/ECS, de corrosion libre suivie de 3jours de polarisation à différents potentiels cathodiques.....140

Figure VI. 6 : Diagrammes d'impédance à l'OCP de l'acier X60 dans la solution NS4 après : (a) 20 jours, (b) 40 jours (c) 20, 40 et 90 jours à -1,5 V/ECS, de corrosion libre suivie de 3jours polarisation à différents potentiels cathodiques.....142

Figure VI. 7 : Courbes de polarisation potentiodynamique à l'OCP de l'acier X60 dans la solution NS4 après : (a) 20 jours, (b) 40 jours (c) 20, 40 et 90 jours à -1,5 V/ECS, de corrosion libre suivie de 3 jours polarisation à différents potentiels cathodiques.....144

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Les nuances et caractéristiques d'aciers de pipelines utilisés.....	7
Tableau I. 2 : Corrosivité du sol selon la résistivité.....	15
Tableau I. 3 : Potentiels de protection pour l'acier au carbone (en Volt par rapport à Cu/CuSO ₄) recommandés par la norme EN 12954 : 2001.....	25
Tableau II. 1 : Composition chimique des aciers de pipeline X52 et X60 en (%-poids).....	34
Tableau II. 2 : Composition chimique de la solution NS4.....	35
Tableau III.1 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 à différents temps d'immersion avec le circuit Fig. III.2d.....	51
Tableau III. 2 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X60 dans la solution de sol simulé NS4 en fonction du temps d'immersion avec le circuit Fig. III.2e.....	52
Tableau III. 3 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X52 après différents temps d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.....	58
Tableau III. 4: Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 après différents temps d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.....	59
Tableau III. 5 : Résultats d'essais gravimétriques des échantillons d'acier X52 et X60 pour deux temps d'immersion, 15 jours et 80 jours dans une solution de sol simulé NS4.....	61
Tableau III. 6 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes valeurs de pH, en utilisant le circuit de la figure III.2d.....	65
Tableau III. 7 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes valeurs de pH.....	66
Tableau III. 8 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X52 après 6 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes températures.....	68
Tableau III. 9 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X52 après 6 heures d'immersion dans la solution de sol simulée NS4 à différentes températures.....	69
Tableau III. 10 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol de pH 7,5.....	74
Tableau III. 11 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol.....	75
Tableau IV. 1 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -0,8 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3a	84
Tableau IV. 2 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -0,9 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3a.....	85

Tableau IV. 3 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,0 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3a	85
Tableau IV. 4 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,2 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3b.....	85
Tableau IV. 5 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,3 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3c.....	86
Tableau IV. 6 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,5 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3c.....	86
Tableau IV. 7 : Potentiels instantanés de l'acier X60 dans la solution NS4 au moment de la PC, calculés par les équations (IV.5 et IV.6). ΔE est la différence entre les chutes ohmiques obtenues à 4 h et 70 h de polarisation.....	88
Tableau IV. 8 : Potentiels de corrosion de l'acier X60 dans la solution NS4 obtenus après interruption de la polarisation pendant 24 h, 48 h et 72 h suivie d'une stabilisation pendant 0,5 h.....	91
Tableau IV. 9 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3d après polarisation de l'acier pendant 1 h à différents potentiels cathodiques.....	95
Tableau IV. 10 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3b après polarisation de l'acier pendant 5 h à différents potentiels cathodiques.....	95
Tableau IV. 11 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3e après polarisation de l'acier pendant 24h à différents potentiels cathodiques.....	92
Tableau IV. 12 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3e après polarisation de l'acier pendant 48 h à différents potentiels cathodiques.....	96
Tableau IV. 13 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3a, d, après polarisation de l'acier pendant 72 h à différents potentiels cathodiques.....	96
Tableau IV. 14 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 1 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.....	99
Tableau IV. 15 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 5 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.....	99
Tableau IV. 16 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 24 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.....	99
Tableau IV. 17 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 48 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.....	100
Tableau IV. 18 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 72 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.....	100

Tableau IV. 19 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3e après 24 h de pré-polarisation à différents potentiels cathodiques suivie de 24 h de corrosion libre.....	102
Tableau V. 1 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE sous polarisation à -0,9 V à différentes amplitudes de champ magnétique (CM), avec le circuit de la Fig. V.3 (b et c).....	116
Tableau V. 2 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE sous polarisation à -1,2 V à différentes amplitudes de champ magnétique (CM), avec le circuit de la Fig. V.3(b).....	116
Tableau V. 3 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE sous polarisation à -1,5 V à différentes amplitudes de champ magnétique (CM), avec le circuit de la Fig.V.3(a)	116
Tableau V. 4 : Paramètres de transfert de charges de l'acier X60 dans la solution de sol simulé NS4 obtenues sous polarisation à différentes amplitudes de champ magnétique (CM).....	117
Tableau V. 5 : Potentiels instantanés de l'acier X60 dans la solution NS4 au moment de la PC en présence et en absence du champ magnétique (CM). ΔE est la différence entre les chutes ohmiques obtenues à 1 h et 5 h de polarisation.....	118
Tableau V. 6 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE après 7h de polarisation à -0,9 V et sous différentes amplitudes de champ magnétique, avec le circuit de la Fig. V.3c.....	122
Tableau V. 7 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE après 7 h de polarisation à -1,2 V et sous différentes amplitudes de champ magnétique, avec le circuit de la Fig. V.3d.....	122
Tableau V. 8 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE après 7 h de polarisation à -1,5 V et sous différentes amplitudes de champ magnétique, avec le circuit de la Fig. V.3b.....	122
Tableau V. 9: Paramètres électrochimiques de l'acier X60 après 7 h de polarisation à différents potentiels cathodiques sous différentes amplitudes de champ magnétique.....	125
Tableau VI. 1 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -0,9 V après 20jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3b.....	134
Tableau VI. 2: Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -0,9 V après 40jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3c.....	135
Tableau VI. 3 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,2 V après 20 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3a.....	135
Tableau VI. 4 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,2 V après 40 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3a.....	136
Tableau VI. 5 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,5 V après 20 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3e.....	136

Tableau VI. 6 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,5 V après 40 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3e.....137

Tableau VI. 7 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,5 V après 90 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI. 3e.....137

Tableau VI. 8 : Potentiels instantanés de l'acier X60 dans la solution NS4 au moment de la PC après différents temps de corrosion libre. ΔE est la différence entre les chutes ohmiques obtenues à 4 h et 70 h de polarisation.....139

Tableau VI. 9 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 après 20 jours et 40 jours de corrosion libre suivie de 3 jours polarisation à différents potentiels cathodiques (-0,9 V ; -1,2 V et -1,5 V), avec les circuits de la Fig. VI.3.....143

Tableau VI. 10 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 après différents temps de corrosion libre suivie de 3 jours polarisation à -1,5V, avec le circuit de la Fig. VI.3f.....143

Tableau VI. 11 : Paramètres électrochimiques de l'acier X60 dans la solution NS4 après différents temps de corrosion libre suivie de 3 jours de polarisation à différents potentiels cathodiques.....142

Introduction générale

Les canalisations en acier jouent un rôle extrêmement important dans le monde entier en tant que moyen de transport de différents produits tels que le gaz naturel, le pétrole et l'eau, sur de longues distances du point de gisement jusqu'aux complexes de séparations, liquéfaction, raffineries, ... etc. Le grand public ne connaît pas le nombre de pipelines qui sont continuellement en service comme moyen de transport principal. Un pipeline enterré en exploitation est plutôt discret et fait rarement connaître sa présence, sauf au niveau des vannes, des stations de pompage de compression, ou des terminaux. Comme les ouvrages enterrés ne peuvent pas faire l'objet d'un entretien régulier et qu'il est impossible de modifier la nature des sols, il est important de bien déterminer la corrosivité de ces derniers afin de prendre les mesures appropriées de protection de l'acier.

Les pipelines sont exposés à des sols agressifs, à des conditions climatiques variables, à des micro-organismes, à des courants vagabonds et à des champs magnétiques qui influent sur les processus de corrosion. Pour éviter les phénomènes de corrosion externe provoqués par les sols, ils sont souvent protégés par un double système de protection : un revêtement externe épais (protection passive) de type hydrocarboné ou polyéthylène complété par une protection cathodique (PC) par courant imposé (protection active). Cependant un tel revêtement n'est jamais parfait et la protection cathodique permet de palier les défauts en plaçant le métal exposé dans des conditions d'immunité pour une corrosion pratiquement négligeable.

Une meilleure compréhension du sol en tant qu'agent corrosif devient nécessaire pour utiliser une protection plus adéquate pour les structures enterrées. La corrosion dans le milieu sol est contrôlée par plusieurs facteurs tels que le pH, la teneur en humidité, la concentration en chlorure, l'activité microbienne, la résistivité, la température, la taille des particules du sol, l'aération...etc. Cependant, dans certaines conditions liées aux agents agressifs présents dans le sol environnant du pipe, le revêtement et la protection cathodique (PC) deviennent insuffisants. L'approche adoptée par les chercheurs pour étudier ces facteurs à la fois sur terrain ou en laboratoire, reste limitée.

L'efficacité de la PC dépend de nombreux facteurs notamment les propriétés de l'environnement entourant l'objet protégé, et aussi de la structure et des défauts de la surface métallique. La protection cathodique des structures métalliques enterrées dépend du type de sol, de la profondeur sous terre, et des conditions météorologiques. En outre, des changements dans la composition de la solution du sol après application de la protection cathodique

devraient se produire fortement à proximité de la surface métallique protégée. Ces faits rendent une analyse expérimentale techniquement difficile, surtout dans les conditions réelles.

Pour évaluer finement la probabilité de rupture d'une canalisation, il est important de distinguer chaque facteur indépendamment les uns des autres. Il est donc nécessaire de connaître l'influence du sol sur la dégradation d'un acier nu sans et avec protection cathodique.

Les objectifs assignés à notre travail sont multiples. Il s'agit dans un premier temps d'étudier le comportement à la corrosion des aciers de pipeline X52 et X60 sous l'influence de quelques paramètres du sol tels que (le pH, la température et le temps d'immersion) dans un milieu simulant le sol ainsi que l'effet d'un extrait aqueux du sol spécifique du sud Algérien. Il s'agit par la suite de tester l'efficacité de la polarisation cathodique dans des conditions de protection et/ou de surprotection et de comprendre le comportement de l'acier après interruption de la polarisation cathodique. Il a été question également de mettre en évidence l'effet de la polarisation cathodique en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode et sur des aciers pré-corrodés à différents temps d'immersion.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres. Le premier chapitre, essentiellement descriptif, concerne la corrosion des canalisations enterrées et les paramètres influençant le processus de leur dégradation, que ce soit en sol réel ou dans des solutions de simulation de sol. La seconde partie a pour objectif de décrire les moyens de lutte contre la corrosion, essentiellement la protection cathodique avec leurs critères d'efficacité.

Dans le deuxième chapitre, sont décrits les démarches et les différents aspects expérimentaux de notre travail (appareillage, mode opératoire, préparation des échantillons...etc.) ainsi que les différentes techniques de mesures électrochimiques et les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour réaliser cette étude.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse, sont présentés et discutés dans les quatre chapitres ci-dessous :

Le troisième chapitre est essentiellement consacré à la présentation des résultats de l'étude de la corrosion des aciers de pipelines X52 et X60 sous l'influence de quelques paramètres du sol tels que (le pH, la température et le temps d'immersion) ainsi que l'effet d'un extrait aqueux du sol spécifique du sud Algérien.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'effet de la polarisation cathodique (surtensions faibles et élevées) sur le comportement à la corrosion de l'acier de pipeline X60 afin d'évaluer la sensibilité de l'acier en présence d'hydrogène dans un environnement de sol simulé.

Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus de l'étude du comportement de l'acier X60, en absence et en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode et en appliquant une protection cathodique (PC), correspondant à une PC correcte ou à une surprotection.

Le sixième et dernier chapitre est consacré à l'évaluation de l'effet de la polarisation cathodique sur des aciers pré-corrodés à différents temps d'immersion. Par la suite, le comportement à la corrosion après interruption de la polarisation a été examiné.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées pour continuer ce travail.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons une synthèse bibliographique relative à notre étude. Dans un premier temps, nous commençons par une présentation générale relative à la corrosion des canalisations enterrées. Nous allons rappeler les différents travaux disponibles dans la littérature liés à la corrosion des aciers dans le sol, les paramètres influençant le processus de leur dégradation, soit dans le sol réel, soit dans des solutions de simulation des sols. Par la suite, nous allons nous intéresser aux moyens de lutte contre la corrosion, essentiellement la protection cathodique en présentant ses critères d'efficacité et une synthèse des différents travaux effectués.

I.1. Les canalisations enterrées

Les projets d'ingénierie nécessitent souvent l'utilisation de structures métalliques partiellement ou complètement enterrées dans le sol. En conséquence, on trouve des millions de tonnes de constructions métalliques souterraines dans le monde entier qui traversent les pays pour transporter l'eau, le gaz naturel et les liquides dangereux, de leurs sources jusqu'aux clients [1]. En fait, la majeure partie du total des énergies fossiles consommées passe par un oléoduc entre leur source et le point final de consommation. Ces canalisations sont enterrées à une profondeur moyenne de 1 mètre avec différents diamètres. D'importants réseaux de pipelines ont été construits à travers le monde. En Algérie le réseau de pipelines est estimé à plus de 18000 km exploités par les sociétés SONATRACH et SONALGAZ (figure I.1).

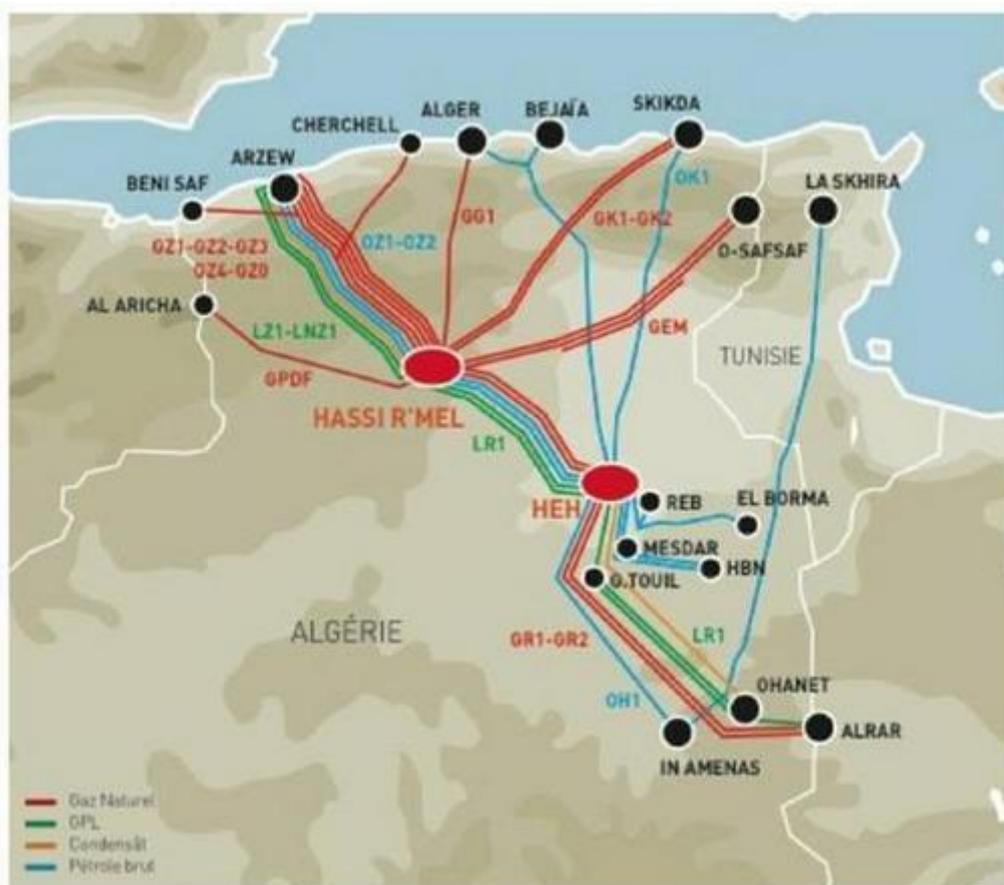


Figure I. 1 : Réseau du transport par pipelines en Algérie [2].

En présence d'eau liquide, les gaz acides (CO_2 et/ou H_2S) peuvent fortement corroder les équipements de production pétrolière mais également de raffineries. Les unités de traitement de ces gaz sont aussi soumises aux phénomènes de corrosion dus au sol. Cependant, les aciers des canalisations sont sélectionnés plus pour des propriétés telles que la résistance mécanique, la facilité de fabrication, et le coût que pour leur résistance à la corrosion. Pour répondre à ces

exigences, la classe des aciers dits (HSLA) (High Strength Low Steels) a été développée au fil des dernières années. 95% des aciers utilisés pour les tubes de transport sont des aciers micro-alliés à haute résistance (HSLA). On parle des nuances X42 à X65 qui sont utilisés pour les pipelines de diamètre fort et moyen et à forte pression de service.

Les qualités d'aciers couramment utilisés dans la construction des pipelines sont définies dans deux spécifications de l'A.P.I (American Petroleum Institute), dénommées 5L pour les qualités normales, 5XL pour la résistance mécanique. Ces spécifications sont extrêmement utilisées par les industries à travers le monde. Les nuances d'acier les plus exploitées avec leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I. 1 : *Les nuances et caractéristiques d'aciers de pipelines utilisés [3].*

Spécification A.P.I	Grade	Limite d'élasticité (kg/mm ²)	Résistance à la rupture (kg/mm ²)
5L	A	21	34
5LX	B	25	42
5LX	X42	29	42
5LX	X46	32	45
5LX	X52	37	47
5LX	X56	39	52
5LX	X60	41	55
5LX	X65	46	56

Les aciers sont fabriqués de telle façon qu'ils soient résistants contre la corrosion. Néanmoins, avec les différents milieux corrosifs qu'ils rencontrent, il est très difficile qu'ils soient efficaces contre toutes les formes de corrosion. Un remplacement du matériel corrodé, même partiel constitue pour l'industrie pétrolière une charge financière très élevée, et nécessite dans certains cas l'arrêt complet des installations pour effectuer les réparations.

Les tuyaux d'acier utilisés dans ces canalisations sont souvent protégés par un revêtement isolant en polyéthylène ou en époxyde thermofusible qui assure une qualité supérieure de protection passive contre la corrosion. Cependant dans certaines conditions liées aux agents agressifs présents dans le sol environnant du pipeline, le revêtement devient insuffisant et une protection secondaire est assurée par la protection cathodique (PC) qui doit être appliquée dès l'installation et être maintenue pendant toute la durée d'utilisation de la tuyauterie. Afin d'éviter la corrosion de l'acier dans le sol, il est nécessaire de connaître son mécanisme de corrosion pour apporter une protection adéquate pour les canalisations enterrées.

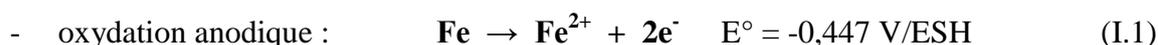
I.2. Corrosion des aciers

I.2.1. Définition :

La corrosion peut être définie d'une manière simple, comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [4]. Elle correspond au retour de la matière à son état le plus stable sous l'effet des réactions chimiques ou électrochimiques (réaction d'oxydoréduction). Il s'agit d'un phénomène naturel et normal contre lequel il faut être vigilant.

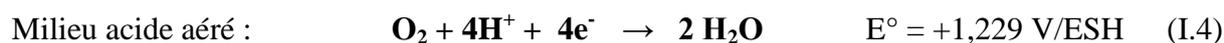
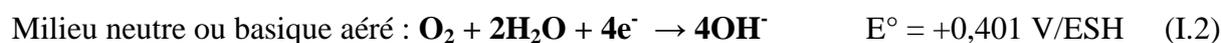
I.2.2. Comportement à la corrosion de l'acier

La corrosion de l'acier désigne communément l'oxydation du fer métallique (degré 0) qui passe en solution (degré +2) selon la réaction d'oxydation suivante :

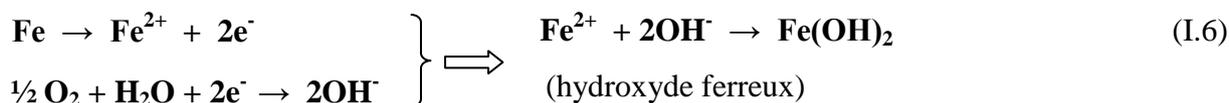


La réaction (I.1) est nécessairement couplée aux réactions de réduction dites réactions cathodiques, éliminant les électrons produits.

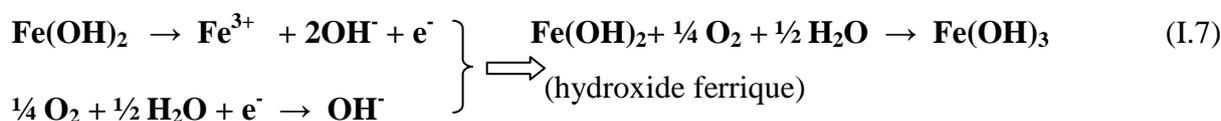
- réduction cathodique :



En milieu neutre ou alcalin aéré, les réactions anodique (Eq. I.1) et cathodique (Eq. I.2) donnent lieu à la réaction globale de la formation de la rouille selon le mécanisme suivant :



Dans une étape secondaire, l'hydroxyde $\mathbf{Fe(OH)_2}$ réagit avec l'eau et l'oxygène pour former l'hydroxyde de Fe(III) :



Finalement l'hydroxyde de Fe(III) se transforme spontanément en oxyde de Fe(III) hydraté selon :

$$2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ (hématite hydraté noir)} \quad (\text{I.8})$$


Lorsque le matériau sèche (film d'eau très fin donc forte diffusion de l'oxygène), la magnétite réagit avec l'oxygène de l'air:



Le produit de corrosion du fer est appelé rouille, c'est un mélange complexe d'oxydes/hydroxydes, d'une couleur brun-rouge avec une surface et une texture irrégulière. La figure I.2 représente la synthèse des différents processus anodique et cathodique.

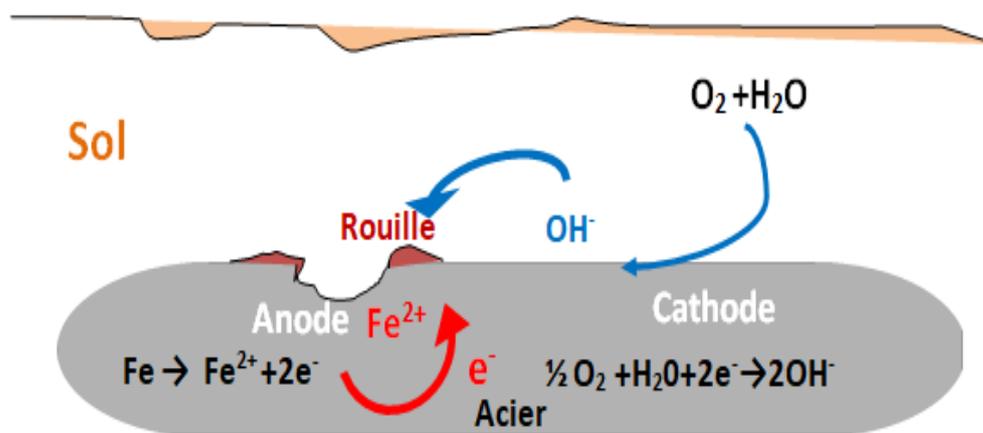


Figure I. 2 : Mécanisme de corrosion des tubes enterrés dans le sol [5].

I.3. Corrosion des aciers par les sols

Le sol peut être considéré comme un système hétérogène complexe de solides, liquides et gaz, la phase solide contient des combinaisons oxygénées de silicium, de l'aluminium, de fer, de calcium et de magnésium, ainsi que du carbonate de calcium dans les sols calcaires et de la matière organique produit de l'activité biologique. La phase liquide du sol (appelée solution du sol), est principalement constituée d'eau, dans laquelle sont présents des ions minéraux et des molécules organiques. Sa composition dépend essentiellement du milieu géologique avec lequel elle est en contact, mais aussi des eaux de pluie. La phase soluble dans l'eau du sol responsable de l'agressivité et de la conductibilité de l'électrolyte, contient essentiellement des ions HO^- , H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- et SO_4^{2-} ainsi que O_2 [6]. A la profondeur des sols, il existe une phase gazeuse qui circule entre les particules du solide, qui peut être à l'état

dissous dans les solutions de sols. La vitesse de circulation d'eau et de l'air dépend essentiellement de la texture du sol (sable ou argile).

L'environnement corrosif du sol est l'un des facteurs clé de la corrosion des structures enterrées [7,8]. Les sols et les fonctions qu'ils remplissent varient considérablement d'un endroit à un autre en raison de nombreux facteurs, notamment les différences de climat, le type du sol, leur humidité, leur perméabilité à l'air, leur résistivité, les sels solubles qu'ils contiennent, la présence de bactéries, l'aération différentielle, le pH du sol...etc [9–11]. Ce sont autant de facteurs influençant la vitesse de corrosion des structures enterrées. L'étude de la corrosion de ces matériaux enterrés dans le sol est d'une importance majeure car c'est le seul moyen terrestre utilisé pour le transport des liquides et des gaz dans le monde. Les principaux facteurs influençant la corrosion de ces infrastructures sont répertoriés comme suit.

I.3.1. Texture du sol

La texture d'un sol est la répartition granulométrique de ses constituants. Le sol est composé d'argiles (avec des diamètres inférieurs à 2 μm), de limons (avec des diamètres compris entre 2 et 50 μm), et enfin de sables, présentant les plus grosses particules (avec des diamètres supérieurs à 50 μm) [12]. En fonction des proportions de chaque type de sol, la classification des sols est définie sous la forme d'un diagramme ternaire présenté dans la figure I.3.



Figure I. 3 : Diagramme ternaire de classification des sols (silt = limon ; sand = sable ; clay = argile) [13].

Les sols argileux et limoneux sont des sols potentiellement plus corrosifs pour les structures métalliques enterrées car ils ont une texture fine et une grande capacité de rétention d'eau contrairement aux sols sableux, caractérisés par une grande circulation d'eau ou de gaz [14–17]. Ce résultat est confirmé par He et *al.* [18–21], qui ont étudié l'effet de la texture du sol sur le comportement à la corrosion électrochimique de l'acier de pipeline X70 dans l'environnement de sol sablonneux corrosif riche en NaCl. Les résultats ont indiqué que le taux de corrosion de l'acier du pipeline X70 augmente avec la diminution de la taille des particules de sol, c'est-à-dire, que la corrosion de l'acier enterré est affectée par la taille des grains du sol.

I.3.2. Présence des bactéries

Les bactéries, champignons et autres microorganismes peuvent jouer un rôle dans la corrosion des matériaux dans le sol [22]. Elles peuvent être soit à l'origine d'une corrosion primaire, soit être des facteurs aggravants pour une corrosion préexistante. La corrosion induite se manifeste souvent sous forme d'une attaque localisée rapide et peut entraîner des ruptures précoces d'éléments.

De nombreuses études faites ont montré que l'action microbienne est l'une des causes de défaillances des conduites enterrées [23–26]. Elle représente 20% de ces dommages [27,28]. En particulier, la présence de bactéries anaérobies réductrices de sulfate est importante en ce qui concerne la corrosion souterraine.

I.3.3. L'humidité du sol

La teneur en eau est un facteur capital dans la corrosion des tuyaux en métal enterrés, l'eau fait que le sol devient un électrolyte ce qui constitue un milieu favorable à la corrosion. Des études ont montré une corrélation directe entre la perte de masse des canalisations et la teneur en eau des sols. Par exemple Gupta et Gupta [29], ont étudié l'effet de la teneur en eau sur la corrosion des métaux enterrés dans trois sols différents de l'Inde (sableux, limono-sableux et argileux). Ils ont montré qu'avec l'augmentation du taux d'humidité, la corrosivité des sols augmentait jusqu'à une valeur limite à partir de laquelle elle diminue. De même, Yan et *al.* [30] ont évalué la corrosion des pipelines dans un sol rouge acide à différentes teneurs en eau. Les résultats montrent que la vitesse de corrosion dépend fortement de la teneur en eau du sol. Le taux de corrosion augmente avec la teneur en eau jusqu'à environ 30 % puis elle diminue avec l'augmentation de cette teneur. El Shamy et *al.* [31] ont obtenu le même résultat en étudiant le comportement électrochimique de l'acier doux dans la bentonite (argile naturelle) à

différentes teneurs en humidité, ils en ont déduit que la vitesse de corrosion est directement proportionnelle à la teneur en humidité jusqu'à 40% et reste constante pour des taux supérieurs à 40%. Dans l'étude faite par Akkouche et *al.* [32–34], des coupons d'acier ont été enterrés pendant 4 mois dans un sol artificiel saturé à 75% avec une solution de NaCl 0,01 M puis soumis à des cycles humidification et séchage en tenant compte de la concentration d'O₂ et de la surface active. Les résultats montrent que lorsque le taux d'humidité est fort (71-75 % de saturation) et l'aération faible, les vitesses de corrosion sont très faibles. La vitesse de corrosion est maximale pour une humidité du sol d'environ 60-70 % de saturation. Une estimation du taux de corrosion à 35 % de saturation peut être très élevée du fait d'une surface active plus élevée.

Hendi et *al.*[35] ont étudié l'effet du taux d'humidité (20-100%) sur le comportement à la corrosion électrochimique de l'acier X70 dans le sol de Skikda (Algérie), un résultat similaire a été obtenu, la vitesse de corrosion de l'acier augmente proportionnellement avec le taux d'humidité jusqu'à 50%, puis elle reste constante avec l'augmentation du taux d'humidité avec formation des produits de corrosion recouvrant la totalité de la surface de l'acier.

D'autres travaux effectués [36–38] confirment l'influence importante de l'humidité du sol sur le taux de corrosion des canalisations.

I.3.4. Concentrations en ions solubles

Parmi les éléments chimiques présents dans le sol, seul un nombre limité exerce une influence importante sur la corrosion. Les sols les plus corrosifs contiennent généralement de fortes concentrations en sels solubles, tels que les sulfates, les chlorures et les bicarbonates et peuvent être caractérisés comme très acides ou très alcalins. Les chlorures peuvent se trouver naturellement dans les sols en raison d'eaux souterraines saumâtres, de fonds marins géologiques ou de sources externes. La concentration d'ions chlorure dans le sol varie en fonction des conditions du sol, qui alternent entre l'humidité et la sécheresse [39,40]. En général, les chlorures peuvent empêcher le développement des produits de corrosion protecteurs sur la surface des métaux en favorisant une corrosion localisée. Un sol est considéré agressif pour des concentrations en chlorure de 500 ppm ou plus, ce qui influe considérablement sur la vitesse de corrosion des canalisations. L'effet des chlorures est pris en compte indirectement par une mesure de la résistivité, du fait que leur concentration ne peut pas être mesurée dans un sol typique.

En ce qui concerne l'effet corrosif des ions sulfate, il est inférieur à celui des chlorures, ils empêchent ou dégradent les produits de corrosion formés par un processus identique. Cependant, l'effet corrosif augmente en présence des bactéries anaérobies réductrices de sulfates en sulfures hautement corrosifs [41,42]. Un autre agent contribuant aux défaillances de structures enterrées est la présence d'ions bicarbonate et/ou carbonate qui proviennent essentiellement de la dissolution du dioxyde de carbone dans les solutions de sols ou d'une dissolution de roches carbonatées. L'effet du carbonate reste plus particulièrement prononcé sur le plan chimique et électrochimique, car il pourrait être soutenu par une série de réactions aérobies et/ou anaérobies avant que la détérioration ne se produise finalement [43]. Lorsque la concentration d'ions calcium et magnésium est importante dans la solution aqueuse du sol, il y a un effet d'alcalinisation et d'augmentation du pH qui provoque une précipitation sous forme de carbonate de calcium (CaCO_3) ou carbonate de magnésium (MgCO_3) sur la surface des canalisations en formant des dépôts plus au moins adhérents jouant un rôle de barrière imperméable [44–46].

I.3.5. Le pH

Le pH du sol, par définition, est une mesure de l'activité des ions hydrogène dans la solution du sol. Pour les sols naturels ayant un pH compris entre 5 et 8, le taux de corrosion est indépendant du pH [47], dans ce cas les sols sont considérés comme moins corrosifs par rapport aux sols de pH inférieur à 4 et supérieur à 8,5 [48]. Ce paramètre peut être un facteur de corrosivité considérable. Dans les zones à forte pluviosité, avec le temps, le lessivage des sels solubles et d'autres composés, rend ces sols généralement acides. Dans les zones arides, les sels solubles sont déplacés aux couches supérieures du sol par des processus capillaires et d'évaporation, ce qui rend les sols généralement alcalins [49].

De nombreuses études suggèrent qu'aucune corrélation n'existe entre le pH et les taux de corrosion [50–52]. On peut dire que le pH seul est un mauvais indicateur de la corrosion dans les conditions souterraines.

I.3.6. La température

Avec l'alternance des saisons, la température du sol change grandement. Généralement les températures subies par les canalisations enterrées sont de l'ordre de 5 à 15°C. Lorsque la température dépasse 30°C la vitesse de corrosion devient très significative [53].

À ce jour, peu de recherches ont été menées sur l'effet de la température sur la corrosion des canalisations enterrées. Par ailleurs, Nie et *al.* [54] ont étudié les caractéristiques de la corrosion électrochimique de l'acier au carbone dans un sol salé à différentes températures en fixant la teneur en humidité à 10%. Les résultats ont montré qu'à basse température, des produits de corrosion se sont formés sur la surface des échantillons, et que lorsque la température augmentait à 50 °C, la vitesse de corrosion augmentait. Cependant concernant ce point les résultats ne sont pas encore totalement établis et il existe une lacune dans la compréhension de l'effet de la température sur la corrosion des tuyaux métalliques enterrés.

I.3.7. L'aération

La concentration d'oxygène indique le degré d'aération d'un sol, elle diminue avec la profondeur. Dans le cas des sols neutres ou alcalins, la concentration d'oxygène est plus élevée, elle influe considérablement sur la vitesse de corrosion en raison de sa réaction cathodique. En présence de certaines bactéries, la corrosion peut être augmentée, même dans des conditions anaérobies et aussi dans les sols perturbés par augmentation d'aération du sol [55], contrairement aux sols non perturbés. La quantité d'oxygène dans le sol varie en fonction du type de sol ; elle est plus importante dans les sols secs à texture grossière que dans les sols à texture fine et saturés d'eau. Des conditions de concentration d'oxygène différentes à la surface des canalisations entraînent des réactions menant à une pile dite d'aération différentielle.

Les recherches relatives à l'influence de l'oxygène dans le sol sont très limitées. Il existe le travail de Neira et *al.* [56] qui ont étudié les modèles de diffusion des gaz, à savoir la diffusion de l'oxygène dans le sol et les paramètres influençant sa diffusion dans le sol.

I.3.8. La résistivité du sol

La résistivité est liée directement au taux d'humidité et aux ions solubles dans le sol qui définissent la conductivité et la corrosivité du sol. Elle varie selon les régions et la nature des sols. Comme le flux de courant ionique est associé aux réactions de corrosion, dans le cas des sols hautement résistifs, les réactions de corrosion qui se produisent sur la surface des tubes enterrés seront ralenties [57,58]. On peut dire que les sols les plus corrosifs ont généralement une teneur en eau élevée et une forte concentration d'espèces ioniques d'où une faible résistivité [59]. Il est important de souligner que l'étude de la résistivité seule n'est pas un paramètre suffisant pour évaluer le risque de corrosion [60]. Les limites de résistivité considérées sont présentées au tableau I.2.

Tableau I. 2 : *Corrosivité du sol selon la résistivité* [40].

Résistivité du sol (Ω .cm)	Corrosivité du sol
0-1500	Très corrosif
1500-3000	corrosif
3000-5000	Moyennement corrosif
5000-10000	Faiblement corrosif
> 10000	peu corrosif

I.3.9. Le potentiel redox

Le potentiel d'oxydo-réduction d'un sol est la capacité du sol à échanger un électron avec une surface métallique. La valeur du potentiel d'oxydoréduction du sol dépend de la teneur en oxygène dissous dans l'eau, plus la teneur en oxygène est élevée, plus le potentiel redox est élevé. D'une autre manière ce potentiel reflète le degré d'aération d'un sol c'est-à-dire l'équilibre entre le taux d'entrée de l'oxygène et le taux de sa consommation par les processus biologiques ou chimiques. Dans un sol anaérobie, les quantités d'oxygène sont faibles, le potentiel redox est déterminé par les ions H^+ et l'eau [61]. De faibles valeurs du potentiel redox signifient que les conditions sont favorables à l'activité microbologique anaérobie [62].

La figure I.4 regroupe les facteurs clés affectant la corrosion externe des conduites enterrées. Certains de ces facteurs dépendent les uns des autres, par exemple comme nous l'avons écrit ci-dessus, la résistivité du sol est en relation directe avec la teneur en humidité et la concentration en chlorure. Lorsque la teneur en humidité et la concentration en chlorure augmentent, la résistivité du sol diminue. L'aération du sol peut être modifiée par la pluie et l'activité bactérienne. Le pH du sol est affecté par les pluies acides et les bactéries productrices d'acide.

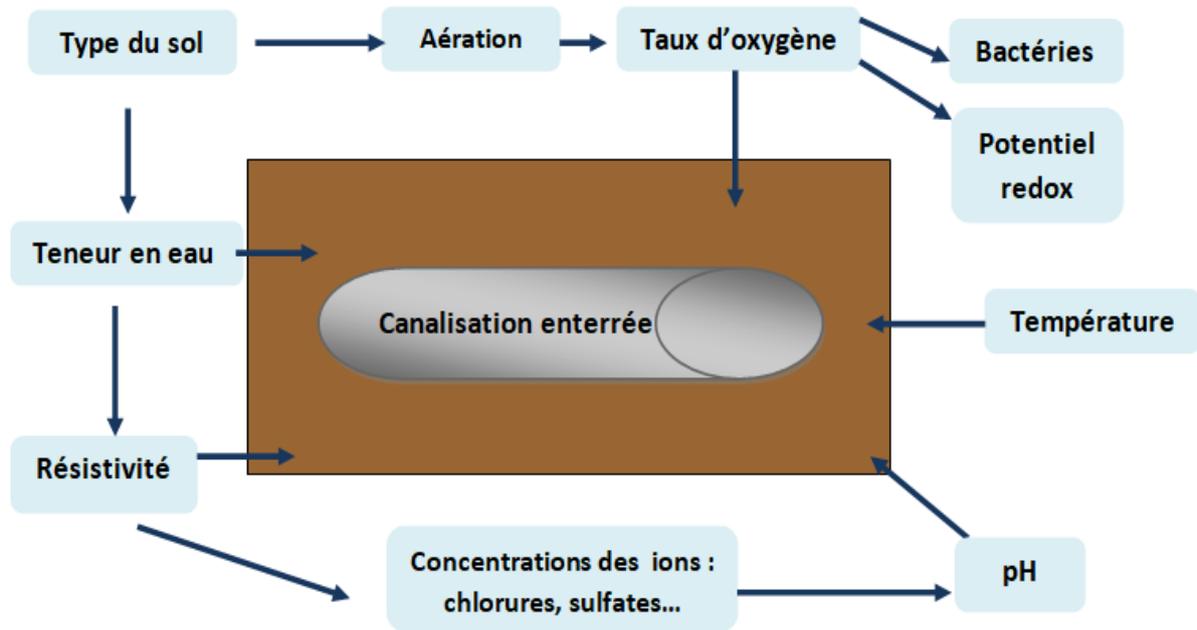


Figure I. 4 : Les paramètres environnementaux qui influent sur la corrosivité du sol et la corrosion des canalisations enterrées [11].

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à l'étude de la corrosion des aciers dans différents types de sols: Quejak *et al.* [63,64] ont étudié le processus de corrosion de l'acier de pipeline X52 dans trois sols mexicains différents, ils ont suggéré que le phénomène de corrosion est différent pour chaque sol. Les propriétés électrocinétiques du minéral d'argile rouge ont été caractérisées et liées au comportement de l'acier X80 à la corrosion dans le sol [65,66]. Les résultats montrent que les sols acides du sud-est de la Chine contiennent une teneur élevée en minéraux argileux actifs, en particulier les oxydes de fer, qui influencent le processus de corrosion de l'acier. Dans la même année Wang *et al.* [67] ont montré que la vitesse de corrosion de l'acier dans les sols rouges diminue avec le temps. Une corrosion générale avec des piqûres non uniformes et localisées se produit à la surface de l'acier. Bansode *et al.*[68] ont examiné la relation entre les propriétés du sol telles que la résistivité du sol, la teneur en humidité, le potentiel redox, et les teneurs en chlorure, sulfate et bicarbonate déterminées par analyse du sol et la corrosion des tuyaux en acier enterrés pendant sept mois dans trois sols différents. Les résultats ont montré que le taux de corrosion de l'acier de pipeline est plus élevé dans le sol ayant une teneur élevée en humidité, une faible résistivité, un faible potentiel d'oxydoréduction, un taux élevé de chlorure, de sulfate et de bicarbonate. Récemment Liu *et al.* [69] ont étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de sol et des conditions aérobies et anaérobies sur la corrosion de l'acier dans un sol argileux de Regina-

Canada. Ils ont montré que la corrosion de l'acier dépend de l'épaisseur de la couche de sol, qui est en relation directe avec la capacité de rétention d'eau, l'aération ainsi que les espèces corrosives présentes. Ils ont également enregistré un taux de corrosion maximal pour une épaisseur de 5 mm de sol en raison de sa capacité à retenir l'humidité.

Cunha Lins et *al.* [70] ont évalué la résistance à la corrosion de l'acier API 5L X52 dans 2 solutions : un extrait aqueux du sol de Brésil et une solution synthétique du sol. Selon les paramètres électrochimiques qu'ils ont obtenus, la solution synthétique est plus agressive que l'extrait aqueux du sol, ce qui est attribué à sa concentration élevée en chlorures et sulfates.

L'évaluation de la corrosion des pipelines enterrés est difficile en raison de la variété et de la complexité du sol. C'est pourquoi les phénomènes de corrosion des conduites enterrées sont étudiés dans des solutions artificielles simulant le sol pour éviter ces complexités.

À ce jour, des recherches approfondies ont été menées dans des électrolytes simulant les sols, on cite par exemple, Belmokre et *al.* [71] qui ont étudié la résistance à la corrosion de la peinture "primaire" sur de l'acier exposé à des conditions simulant le sol. Benmoussa et *al.* [72] ont mis en lumière l'effet de quelques paramètres du sol sur le comportement à la corrosion électrochimique de l'acier X60 dans des solutions de sols simulés extraits sur différents sites Algériens, contenant divers sels (KCl, NaHCO₃, CaCl₂ et MgSO₄), dont la solution agressive NS4 de pH valant 8-8,5 choisie comme solution d'étude. De même Wu et *al.*[73] ont étudié l'influence du pH (de 3 à 7) sur la corrosion de l'acier Q235 dans des solutions de sols simulés du Yingtan en Chine. D'autre part, dans des environnements de sol acide, les canalisations sont sensibles à la corrosion par piqûres [74]. Ikpi et *al.* [75] ont rapporté les effets du pH et de la température sur la corrosion de l'acier X52 dans des solutions de sols simulés. D'après ces travaux, il apparaît que la vitesse de corrosion augmente avec la température et la diminution du pH (milieux plus acides) et diminue avec le temps (formation de la couche de produits de corrosion).

Dans une autre étude Zhang et *al.* [76] ont examiné l'influence de la concentration en oxygène dissous en plus de l'effet de la température et du pH sur le comportement électrochimique de l'acier de pipeline X70 en solution simulée. Les résultats ont montré que la température, le pH et en particulier la concentration d'oxygène dissous avaient de grandes influences sur la vitesse de corrosion de l'acier. Par la suite Gadala et Alfantazi [77], en plus de l'effet de la température et du pH sur la corrosion électrochimique de l'acier X100 dans la solution de sol simulé NS4, ont étudié l'influence d'autres paramètres

environnementaux tels que les concentrations en bicarbonate (HCO_3^-), chlorure (Cl^-) et sulfate (SO_4^{2-}), le gaz de purge (5 % de dioxyde de carbone (CO_2) et 95% d'azote (N_2) ou 100% de dioxyde de carbone ou 100% d'azote). Ils ont constaté que le taux de corrosion diminue avec le pH et que la présence de bicarbonate en quantité suffisante permet la passivation de l'acier contrairement aux chlorure/sulfate qui empêchent la formation des dépôts.

Liu et *al.* [78] ont axé leurs études sur l'effet d'ajout des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ et des anions SO_4^{2-} , HCO_3^- et NO_3^- sur le comportement à la corrosion de l'acier Q235 dans une solution de sol simulé (une solution de NaCl 0,01 M à laquelle d'autres cations ou anions ont été ajoutés). Les résultats indiquent que Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent diminuer la densité de courant de corrosion de l'acier dans une solution de sol simulé contrairement aux ions K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- et NO_3^- . Ces ions peuvent diminuer la résistivité de la solution, donc ce résultat peut être utile pour évaluer la corrosivité de certains sols par analyse chimique.

D'autres études de corrosion ont été effectuées dans des solutions de sols simulés de Yingtan en Chine [74]. Certains sous influence de l'hydrogène [79], d'autres sous influence d'interférence due au courant alternatif [80,81].

I.4. Corrosion par courants vagabonds ou champ magnétique

La corrosion des canalisations enterrées peut être accélérée par un courant parasite appelé courant vagabond qui circule d'une façon non maîtrisée dans le sol. Les canalisations métalliques souterraines peuvent être soumises aux interférences magnétiques ou électriques, créant un courant alternatif (CA) ou courant continue (CC), induits par les sources d'alimentation étrangères. Ces sources extérieures d'énergies comme les lignes Haute Tension, les chemins de fer électrifiés (tramway, motrices), les exploitations minières et d'autres industries similaires entraînent la formation de zones anodiques et cathodiques, conduisant à une dégradation des structures par électrolyse. Une partie des courants passe donc dans le sol, rentre dans la canalisation voisine (création d'une zone cathodique), circule dans la conduite et repasse de cette canalisation vers la source (création d'une zone anodique). Ce processus de décharge du courant hors de la conduite accélère la corrosion des parois de la conduite au point de décharge, provoquant une corrosion par courant vagabond (Fig. I.5).

L'expérience sur le terrain et les résultats de recherches en laboratoire montrent que le courant alternatif vagabond peut causer une corrosion accélérée des canalisations souterraines [83–86].

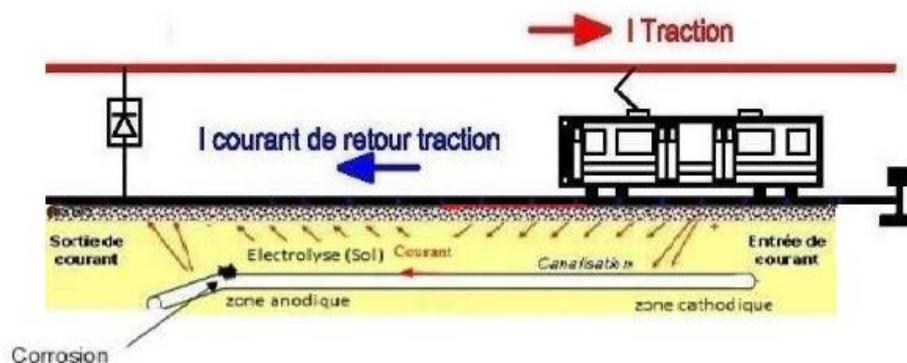


Figure I. 5 : Courants vagabonds : Réseau ferroviaire à courant continu [82].

I.5. Fissuration par corrosion sous contrainte mécanique

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) est définie comme une fissuration d'un matériau produite par l'action combinée de la corrosion et de la contrainte de traction. Les deux formes courantes de fissuration par corrosion sous contrainte sont la CSC à pH faible et la CSC à pH élevé [87]. La CSC à pH élevé est intergranulaire, les fissures se propagent entre les grains dans le métal alors que la CSC à pH faible est transgranulaire, les fissures se propageant à travers les grains dans les pointes et les côtés de la fissure et, dans certains cas, étant accompagnée de la pénétration d'hydrogène dans l'acier. Les contraintes peuvent être d'origine résiduelle, provenant des opérations de mises en forme et des traitements thermiques, ou d'origine externe qui résultent des conditions d'utilisation. Toutefois, la localisation des fissures avant l'éclatement du pipeline est incontrôlable et son élimination est vitale pour la sécurité des opérations.

Plusieurs recherches ont porté sur l'étude de la fissuration par corrosion sous contrainte des tuyaux en utilisant des solutions de sols simulés [88–90], sous protection cathodique [91,92], sous influence d'un courant alternatif (CA) [93], soumis à des environnements acides et alcalins et en fonction de la température [94]. D'autres études sur l'effet de l'hydrogène sur les métaux ont été réalisées dans des solutions de sols simulés [95–99]. Récemment, Yang et Cheng [100] ont étudié la corrosion locale aux extrémités des fissures sur des échantillons d'acier de pipeline API 5L X46 sous diverses charges dans une solution simulée de pH presque neutre. Une autre étude a été menée par Hou et *al.* [101] dans des solutions de sols simulés pendant trois périodes : 3, 6 et 9 mois, avec trois pH différents de 8,0, 5,5 et 3,5 pour étudier l'effet de la corrosion sur les propriétés mécaniques des métaux dans le sol. Les résultats ont montré que l'acier et des échantillons de fonte ont été plus corrodés à pH 3,5 qu'aux autres valeurs de pH.

En raison de la complexité des sols et de leurs porosités, l'étude du mécanisme de corrosion des structures enterrées dans le sol est assez difficile. C'est pour cela qu'il faut accorder de plus en plus d'attention à ce domaine d'étude et une meilleure compréhension du sol est nécessaire pour apporter une protection adéquate pour les canalisations enterrées.

I.6. Méthodes de protection contre la corrosion

D'après le schéma du diagramme E-pH du fer (Fig. I.6), on voit que l'on peut sortir du domaine de corrosion de 3 façons différentes :

- 1- En abaissant E au-dessous de $E_{Fe^{2+}/Fe}$ dans le domaine d'immunité (protection cathodique),
- 2- En augmentant le pH (neutralisation des eaux acides ou alcalinisation),
- 3- En élevant E dans le domaine de passivation en ajoutant des oxydants (inhibiteurs) ou par anodisation.

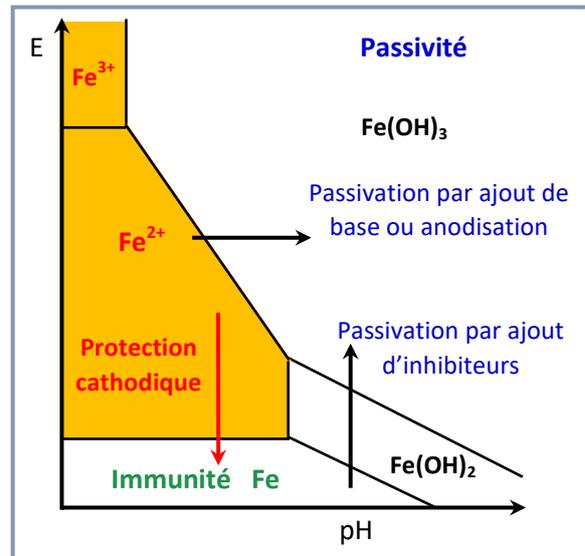


Figure I. 6 : Schéma résumant les méthodes de protection électrochimiques [102].

Durant ce travail, seule la protection cathodique a été tenue comme voie de protection de l'acier dans le sol ou solutions simulant le sol. Cette technique est basée sur le fait d'abaisser le potentiel d'un métal à un niveau dit d'immunité. C'est une technique très utilisée pour réduire, voire supprimer la corrosion de nombreuses structures métalliques. Les recherches menées au cours des dernières décennies indiquent que la protection cathodique (PC) est la méthode la plus prometteuse pour protéger les pipelines de la corrosion [103,104].

Les canalisations enterrées sont protégées de la corrosion externe par un double système de protection : un épais revêtement externe (protection passive) créant un effet barrière qui isole du milieu environnant complété par une protection cathodique par courant imposé (protection active). Malheureusement, dans certains cas, le revêtement ne fournit pas une protection absolue en raison d'imperfections ou de blessures susceptibles de se produire lors de la pose ou au cours de la vie de l'ouvrage. Pour être efficace, le revêtement appliqué doit avoir certaines spécifications : une bonne adhérence, une bonne résistance à l'impact, un bon

isolement électrique, une bonne résistance aux contraintes mécaniques et aussi une stabilité durable de sa composition chimique avec une imperméabilité maximale à l'eau [105].

Il existe plusieurs gammes de revêtements destinés à la protection des structures métalliques. Les revêtements en bitume, en goudron de houille, en asphalte, en thermoplastiques, en polyéthylène, en polypropylène, en époxy et aussi en bandes adhésives sont les types les plus disponibles [106]. Cependant la protection cathodique permet de palier les défauts en plaçant le métal exposé dans des conditions d'immunité pour garantir une corrosion pratiquement négligeable.

I.6.1. Principe de la protection cathodique

La protection cathodique consiste à fournir un courant permettant au métal d'atteindre un potentiel suffisamment négatif, au-dessous duquel la corrosion est complètement négligeable. Elle est réalisée par la circulation d'un courant continu (CC) depuis l'environnement aqueux (électrolyte) vers le métal à protéger, ce qui va favoriser ainsi la réaction cathodique au niveau du métal que l'on veut protéger contre la corrosion.

Il existe deux manières de réaliser la protection cathodique.

- Par l'emploi d'anodes galvaniques (Protection par anodes sacrificielles).
- Par imposition d'un courant (Protection par courant imposé).

I.6.1.1. Protection cathodique par anode galvanique

Le métal à protéger est relié électriquement à un autre métal moins noble en présence d'un milieu électrolytique conducteur (sol ou eau). Le métal le moins noble va se dissoudre par oxydation en émettant dans le sol un courant qui viendra protéger la structure. Les coques de navire ou les structures off-shore sont souvent protégées avec des anodes sacrificielles constituées d'un alliage de Mg, Zn ou Al.

I.6.1.2. Protection cathodique par courant imposé

Cette protection est assurée par un générateur de courant continu à partir duquel le pôle négatif est relié à l'équipement à protéger et le pôle positif à l'anode (ou plusieurs anodes montées en parallèle appelées "déversoir»), de sorte à amener l'acier dans sa zone d'immunité. Ces anodes sont le plus souvent en matériau relativement noble (graphite, oxydes métalliques stables, alliage ferro-silicium, polymères conducteurs). Le transformateur

redresseur est le dispositif le plus généralement utilisé comme source d'énergie continu. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les conduites enterrées.

Pour le cas d'une canalisation revêtue enterrée, l'abaissement du potentiel est obtenu en faisant diffuser, à partir d'anodes et à travers un électrolyte (le sol), un courant continu dans la surface métallique, à travers les porosités et les défauts du revêtement.

Le schéma présenté ci-dessous montre le principe de la protection par courant imposé.

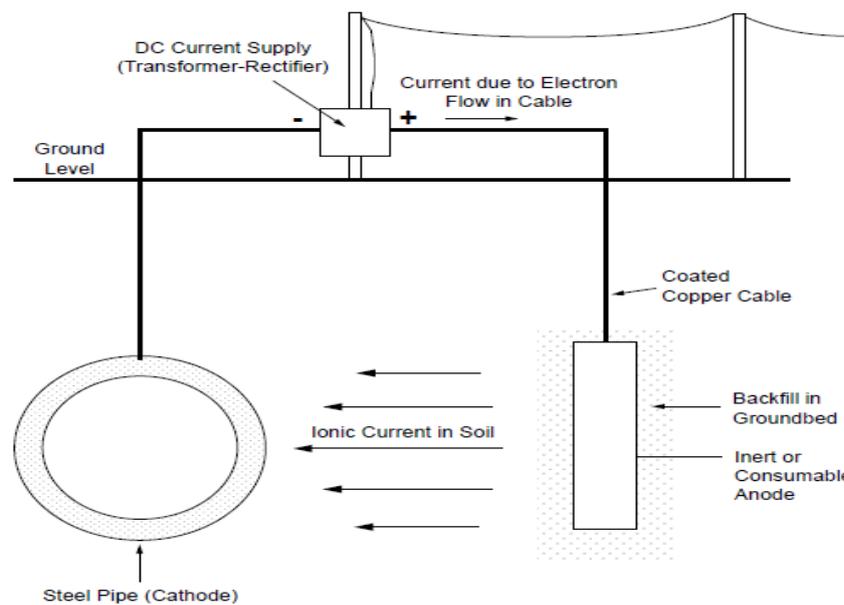


Figure I. 7 : Principe de la protection cathodique par courant imposé [107].

L'efficacité de la PC dépend de nombreux facteurs notamment les propriétés de l'environnement entourant l'objet protégé, ainsi que la structure et les défauts de la surface métallique. La PC des structures métalliques enterrées, est extrêmement variable en fonction du type de sol, de la profondeur sous terre, et des conditions météorologiques. En outre, des changements dans la composition de la solution du sol après l'application de la PC devraient se produire fortement à proximité de la surface métallique protégée [108,109].

L'application de la méthode de protection cathodique est basée sur l'interprétation des diagrammes de Pourbaix, utilisée principalement pour repérer le domaine de stabilité thermodynamique des différents états du fer dans une solution aqueuse sous différentes conditions de potentiel et de pH (figure I.7).

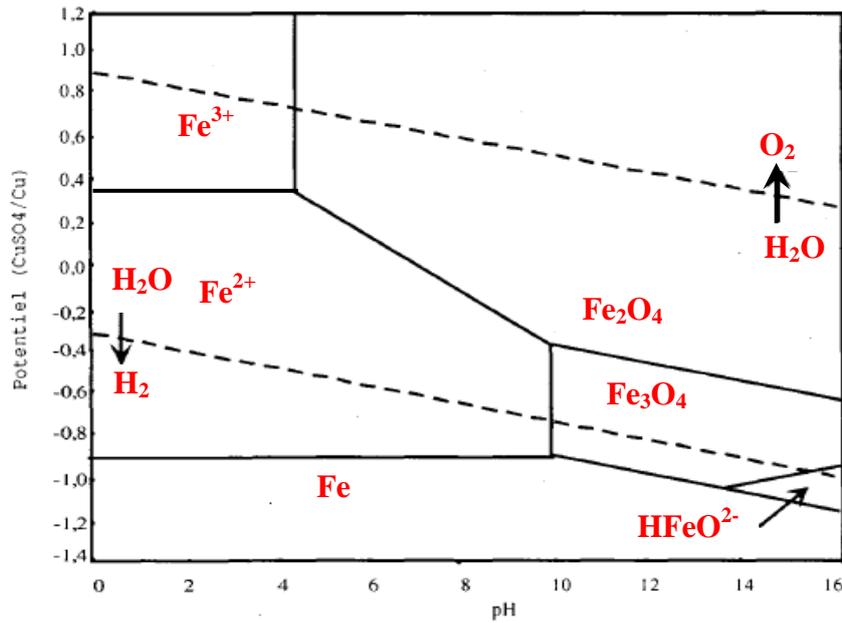


Figure I. 8 : Diagramme de Pourbaix du fer – H₂O à 25 °C [110].

La protection cathodique consiste à polariser l'acier au carbone ou le fer dans le domaine de la stabilité thermodynamique du Fe en état métallique (indiqué Fe dans le diagramme ci-dessus). Cet état est également appelé « Immunité ». Ce diagramme montre que le fer (ou l'acier) doit être polarisé à un potentiel inférieur à -0,85 V par rapport à une électrode de référence Cu/CuSO₄ pour un milieu acide ou neutre. Ce potentiel, qui est appelé potentiel de protection, ou E_{prot} , peut être déterminé à partir de l'application de l'équation de Nernst à la réaction de dissolution. Pour le fer :

$$E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \log (\text{Fe}^{2+}) \quad (\text{I.10})$$

À une température de 298 K, et avec une concentration en ions ferriques choisie égale à 10⁻⁴ mol/L, le potentiel de protection est de -0,532 V/ESH. Le potentiel de protection requis varie selon les métaux et les environnements. Cependant, pour l'acier au carbone dans le sol, il est généralement considéré comme étant de -0,85 V/Cu/CuSO₄ ($E^\circ(\text{Cu}/\text{CuSO}_4(\text{sat.})) = +0,318$ V/ESH) [111]. Lorsque le potentiel de l'acier est moins noble que -0,85 V, la densité de courant est d'environ 10 μA.cm⁻², soit la densité de courant de corrosion maximale admissible, c'est-à-dire une perte d'épaisseur de 116 μm.an⁻¹ pour une corrosion uniforme [112].

Le courant de protection (I_{prot}) correspond au courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection. Sa valeur dépend de la surface à protéger S et de la densité de courant de protection i_{prot} :

$$I_{\text{prot}} = i_{\text{prot}} \times S \quad (\text{I.11})$$

- La zone hachurée correspond au domaine de protection $E < E_{\text{prot}}$, la densité du courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut : $i_c = i_{\text{prot}}$

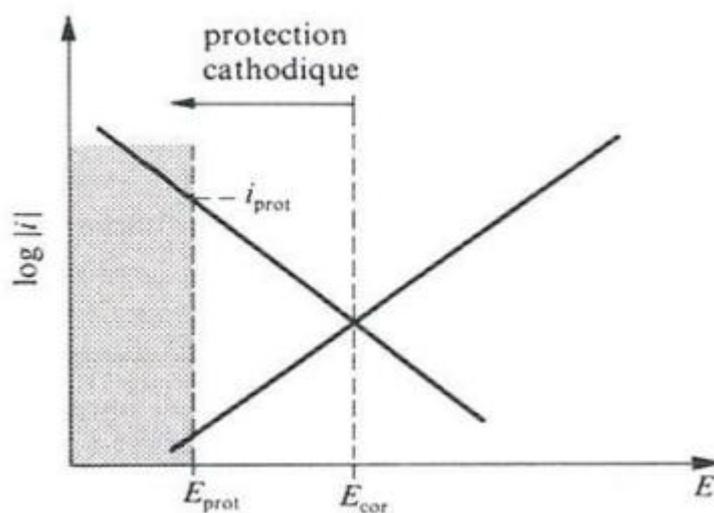


Figure I. 9 : Principe de la protection cathodique selon la représentation Evans [113].

Malheureusement, lorsque des potentiels de protection très négatifs sont appliqués, les structures en acier subissent des défaillances catastrophiques dues au dégagement de dihydrogène initié par la surtension cathodique induisant des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène [114]. De plus, des dépôts calcaires peuvent se former par polarisation cathodique et jouer un rôle anti-corrosion important [115].

I.6.2. Critères de protection cathodique

Quel que soit le système utilisé pour fournir le courant de protection, la mesure de l'efficacité de la protection consiste à vérifier, par des mesures appropriées le potentiel atteint sur la surface du métal que l'on veut protéger. C'est la valeur du potentiel ainsi obtenu qui sert de critère pour estimer l'efficacité de la protection. Une installation de protection cathodique doit être suivie et contrôlée régulièrement pour s'assurer du respect de ce critère en tous points de l'ouvrage. Dans le cadre de la protection de structures métalliques en acier, différents critères de protection sont adoptés par plusieurs normes :

I.6.2.1. Critère du Potentiel -850 mV OFF

- ✓ Selon la norme **EN 12954 : 2001**, dans les milieux électrolytiques naturels comme les sols ou les eaux, une canalisation en acier est considérée protégée cathodiquement lorsque son potentiel relevé (hors chute ohmique dans l'électrolyte entre la position de l'électrode de référence et la surface du métal) est inférieure à -850 mV par rapport à une électrode de référence Cu/CuSO₄ [116]. Ce critère est le plus souvent utilisé, mais peut être ajusté en fonction des différentes conditions du milieu, de la résistivité du milieu, de la température et des conditions aérobies du milieu :

Tableau I. 3 : Potentiels de protection pour l'acier au carbone recommandés par la norme EN 12954 : 2001 [117].

Milieu	Conditions		Potentiel de protection Ep (V/Cu/CuSO ₄)
Eau ou sol	Température (condition aérobie)	T < 40°C	-0,85
		T > 60°C	-0,95
	Résistivité (sols sableux aérés)	100 < ρ < 1000 Ω.m	-0,75
		ρ > 1000 Ω.m	-0,65
	condition d'anaérobie		-0,95

- ✓ Selon la norme **ISO 15589-1 : 2003**, ces potentiels de protection sont adéquats, mais en cas de présence de bactéries, le potentiel de -950 mV par rapport à une électrode de référence Cu/CuSO₄ est nécessaire [118].
- ✓ Selon la norme **NACE SP 0169 : 2007**, la valeur de -850mV par rapport à une électrode de référence Cu/CuSO₄ est nécessaire quelle que soit la nature du sol, tout en gardant l'électrode de référence proche de la structure pour réduire la chute ohmique durant le relevé de potentiel [111].

I.6.2.2. Critère du Potentiel -850mV ON

- ✓ Selon la norme **NACE SP 0169 : 2007**, une canalisation en acier est considérée protégée cathodiquement lorsque son potentiel relevé à courant établi (prise en compte de la chute ohmique) est inférieure à -850 mV par rapport à une électrode de référence Cu/CuSO₄ [111].

Ce précédent critère de base est parfois difficile à atteindre pour des ouvrages non revêtus, dans certains milieux pour lesquels le potentiel de corrosion naturel de l'acier est élevé ou dans le cas des ouvrages complexes.

Des critères sont apparus, le plus fondé théoriquement est le suivant :

I.6.2.3. Critère de dépolarisation des 100 mV

- ✓ Selon les normes **ISO 15589-1 : 2003** et **NACE SP01-69 : 2001**, la protection est considérée comme suffisamment efficace si le potentiel de la structure protégée est plus négatif de plus de 100 mV par rapport au potentiel de corrosion. Pour vérifier sa bonne application, il est nécessaire de dépolariser la canalisation : mesure rapide du potentiel après coupure du courant de protection cathodique, prise quelques heures après. La protection est considérée comme efficace si le potentiel de corrosion de la structure protégée remonte d'au moins 100 mV.

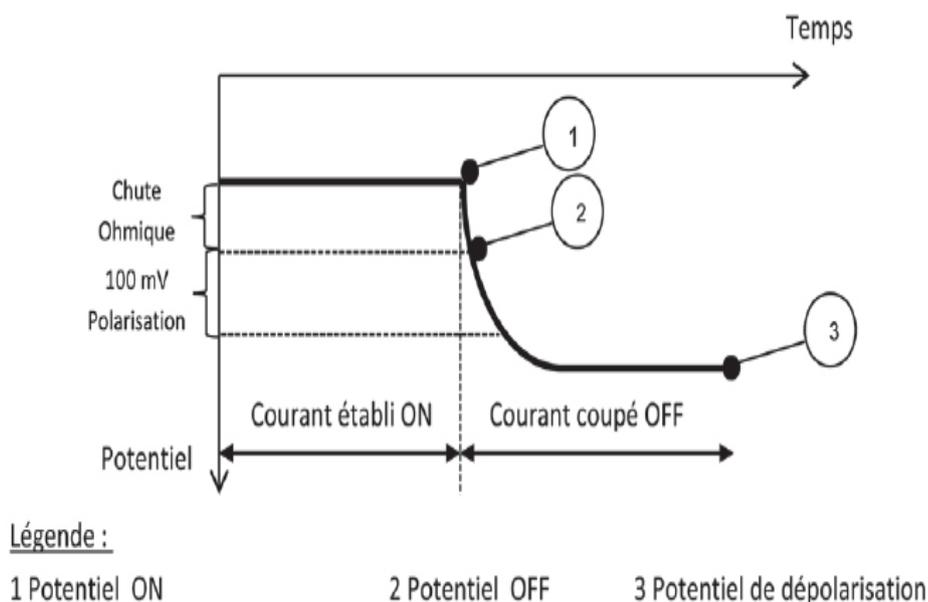


Figure I. 10 : Application du critère de 100 mV [119].

Le potentiel d'un acier sous protection cathodique ne doit pas être trop abaissé (ou la densité de courant cathodique ne doit pas être trop élevée). En effet, dans ce cas, de l'hydrogène peut se former et le pH au voisinage de l'acier devient très alcalin.

La diffusion du gaz dihydrogène risque de fragiliser certains aciers, et d'endommager le revêtement par la formation de gonflements à sa surface bloquant ainsi l'entrée des courants

de protection (cloquage) ou par perte d'adhérence avec la surface métallique (décollement cathodique).

- ✓ Selon la norme **ISO 15589-1 : 2003**, la valeur de -1200 mV par rapport à une électrode au cuivre/sulfate de cuivre saturée (hors chute ohmique dans l'électrolyte) peut être retenue comme une valeur à ne pas dépasser pour éviter le risque de fragilisation par l'hydrogène des aciers au carbone.
- ✓ Selon la norme **EN 12954 : 2001**, la valeur de -1100 mV par rapport à une électrode au cuivre/sulfate de cuivre est définie comme valeur à ne pas dépasser [116].

I.6.2.4. Autres critères

D'autres critères sont parfois retenus, pour un acier soumis à une protection cathodique, la présence d'une densité de courant d'interférence des sources de courant alternatif indésirables de 20 A.m^{-2} n'affecte pas les critères de protection alors que pour une densité supérieure à 100 A.m^{-2} , le dommage de corrosion est considérable (**NACE, 2007**). Ces courants proviennent essentiellement des lignes de transport d'énergies électriques à haute tension (HT) qui peuvent être une source de danger pour une canalisation exploitée à proximité. Cependant en présence des interférences dues au courant alternatif, la PC est modifiée par une différence de tension créée entre le pipeline et le sol environnant. Des travaux de recherche antérieurs ont montré que le potentiel de PC de $-0,85\text{V}/\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ est insuffisant pour la protection des pipelines contre la corrosion en présence d'interférences dues au courant alternatif. Plus récemment, des potentiels PC de $-0,95\text{V}$ et $-1,2\text{V}$ ont été proposés [84,116,120,121].

I.6.3. Etats de l'art

Plusieurs chercheurs se sont focalisés sur l'étude du comportement des échantillons d'acier enterrés dans le sol avec et sans protection cathodique pour estimer le taux de corrosion [122,123]. Par la suite, ils se sont intéressés aux processus de corrosion de l'acier au carbone sous protection cathodique dans les sols au cours des cycles humides/secs [124], à des niveaux de polarisation correspondant à une PC correcte ou à une surprotection [125], il a été constaté dans tous les cas que la PC conduit à une diminution du taux de corrosion, l'efficacité de la PC a augmenté avec le temps en raison de la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier, mais la couche formée est détériorée par les bulles de H_2 formées à $-1,2 \text{ V}/\text{Cu}-\text{CuSO}_4$ [125].

À ce jour, plusieurs recherches ont été menées dans des électrolytes simulant les sols, on cite par exemple : Trejo-Atecas et *al.* [126], qui ont étudié la corrosion de l'acier X60 sous différentes surtensions cathodiques en variant le temps d'immersion. Les résultats montrent que le taux de corrosion a augmenté parallèlement à la surtension et une forme de corrosion localisée a été trouvée dans tous les tests. D'autre part, divers travaux expérimentaux ont été réalisés pour évaluer les paramètres de protection cathodique dans différents environnements de sol simulés spécifiques des régions de Chine en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique combinée aux courbes de polarisation [127–130]. Les auteurs ont simulé les potentiels optimaux de protection cathodique et de dégagement d'hydrogène pour chaque type d'acier étudié dans son environnement d'essai.

Il est connu que l'application d'un potentiel cathodique inférieur au potentiel d'équilibre thermodynamique de l'hydrogène entraîne la production d'hydrogène à l'interface du métal. L'interaction qui en résulte est complexe en raison de la pénétration de l'hydrogène dans le réseau métallique, soit sous forme atomique dans les espaces interstitiels, soit sous forme moléculaire [131], ce qui peut provoquer diverses formes de ruptures de conduites. Par conséquent, la compréhension des phénomènes liés à la fragilisation par l'hydrogène, qui dépend de l'agressivité de l'environnement et de la microstructure du matériau est d'une grande importance pour assurer la sécurité des structures susceptibles d'être en contact avec l'hydrogène pendant leur durée de vie. En général, les sources d'hydrogène dans le cas des structures enterrées sont l'humidité et la réduction de l'eau résultant de la protection cathodique. Ce processus est accéléré dans un environnement acide, à haute température, en présence de H₂S, ...etc [132]. Différents chercheurs ont exploré ce problème, He et *al.* [133] ont étudié l'effet de l'application d'un potentiel cathodique sur la génération et la perméation de l'hydrogène sur l'acier du pipeline X-65 dans un environnement de sol NS4 désaéré. Ils ont déduit que la teneur en hydrogène dans l'acier chargé dépend à la fois du potentiel cathodique et de la formation d'un film de carbonate de calcium (CaCO₃). En effet, ce film superficiel s'accumule avec l'augmentation du temps de charge et réduit l'adsorption et l'absorption de l'hydrogène. De plus, la fragilisation par l'hydrogène de divers aciers de pipeline sous protection cathodique a été largement étudiée [131,134]. Les résultats confirment que les aciers étaient immunisés même à des potentiels de protection cathodique très négatifs, mais un effet inverse a été observé en présence de contraintes mécaniques [134]. Ha et *al.* [135] ont étudié le processus d'évolution de l'hydrogène sur l'acier de pipeline X100 dans des solutions presque neutres (purgées avec 5% de CO₂ et 95% de N₂). Ils ont découvert qu'à l'OCP, le CO₂

dissous augmente la cinétique de dégagement de l'hydrogène par la réaction de décharge d'acide carbonique et qu'à des potentiels plus négatifs que le potentiel de corrosion, le dégagement de dihydrogène dû à la décharge de bicarbonate domine les autres réactions cathodiques se produisant à l'OCP. En outre, une plus grande quantité d'hydrogène diffusible a été observée à des potentiels appliqués plus négatifs ainsi qu'à des pressions partielles de CO₂ plus élevées. Dai et *al.* [136] ont utilisé la méthode de polarisation par onde carrée pour évaluer l'effet de la fréquence et du temps des fluctuations du potentiel de protection cathodique sur la corrosion par piqûres de l'acier X100. La corrosion par piqûres a été observée sur l'acier polarisé cathodiquement et spécifiquement sur la matrice de l'acier au lieu des inclusions non métalliques. Des études récentes ont montré que les principales voies de diffusion de l'hydrogène dans les aciers pour pipelines sont les joints de grains et les interfaces de phases [137,138].

Conclusion

Après avoir présenté une analyse de l'état actuel des connaissances relatives au problème de corrosion des aciers avec les différents facteurs la déclenchant, nous avons présenté la technique de protection cathodique avec les différents critères utilisés pour remédier à ce problème de corrosion.

Beaucoup d'études ont été réalisées sur le processus de corrosion des aciers sous influence des paramètres environnementaux dans différents sols. Il faut rappeler que la première partie de notre étude est réalisée dans ce contexte, pour comprendre le comportement à la corrosion des aciers utilisés spécifiquement dans un sol du sud Algérien.

Jusqu'à présent, les recherches ont généralement porté sur les aspects mécaniques et métallurgiques pour améliorer la résistance de l'acier à la rugosité et à la fissuration par le dihydrogène. L'évolution du dihydrogène généré par une protection cathodique mal contrôlée, la formation de dépôts calcaires, la pénétration du dihydrogène et la fragilisation des aciers ne sont pas encore suffisamment claires. Pour combler ce manque de compréhension, il est nécessaire d'étudier le comportement de l'acier de pipeline sous polarisation cathodique (surtensions faibles et élevées) afin d'évaluer la sensibilité de l'acier en présence de dihydrogène dans un environnement de sol simulé en combinant les mesures électrochimiques et les techniques de caractérisation de surface.

Il faut néanmoins noter que le but de ce travail de thèse est d'analyser le comportement de l'acier dans une solution de sol simulé, premièrement en corrosion libre vis-à-vis des

paramètres du sol, puis ensuite par une étude complète en mettant en évidence les effets de la polarisation cathodique (protection et surprotection), de la présence d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode et en s'intéressant également à des aciers pré-corrodés. De plus, la compréhension des phénomènes après arrêt de la polarisation cathodique appliquée a été évaluée, les principaux résultats seront organisés dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Techniques et Dispositifs Expérimentaux

Introduction

Dans ce chapitre nous exposons les différents aspects expérimentaux de notre travail. Nous présentons aussi les différentes techniques d'analyse électrochimiques à savoir la voltammétrie linéaire, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous allons décrire par la suite les méthodes de caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage, par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption atomique qui permettent d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats.

II.1. Dispositifs expérimentaux

II.1.1. Matériels

Le dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques est un montage classique à trois électrodes, contrôlé par un potentiostat/galvanostat.

a) Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes en verre Pyrex à double paroi thermostatée pour les tests de corrosion à différentes températures et dans un bécher pour les tests de polarisation cathodique. Les trois électrodes sont :

- **Electrode de travail** : électrode d'acier
- **Electrode de référence** : une electrode de Ag/AgCl/KCl saturée. $E_{\text{ref(Ag/AgCl)}} = 0,197$ V/ESH ou bien l'électrode au calomel saturée ECS/ KCl saturé. $E_{\text{ref (ECS)}} = 0,244$ V/ESH (ESH électrode standard à hydrogène). Elle permet la mesure du potentiel de l'électrode de travail.
- **Contre électrode**: électrode de platine. Elle permet le passage et la mesure du courant qui circule dans la cellule électrochimique.

Les électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat, piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie.

b) Potentiostat/Galvanostat

C'est un appareil de mesure qui nous offre le choix de travailler avec deux modes différents, potentiostatique ou galvanostatique. Dans ce travail, le mode potentiostatique a été utilisé dans le cas des mesures sous polarisation cathodique, en imposant différents potentiels cathodiques à l'électrode de travail par apport à l'électrode de référence et en mesurant le courant traversant la contre électrode et l'électrode de travail. Les potentiostats-galvanostats utilisés au LPCM-Algérie, sont de type **RadiometerPGP201** et **AutolabPG STAT 3**, piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel Autolab software version 4.8 pour Windows, en utilisant le programme **FRA** (Frequency Response Analysis). Les appareils utilisés au laboratoire MATIM-France sont de type **Radiometer VoltaLab PGZ 100** et **Orignalys** géré par le logiciel Origa Master.

II.1.2. Dispositif magnétique

Des tests sous champ magnétique ont été réalisés au laboratoire MATIM en utilisant le dispositif (DRUSLH EAM20G) (Fig. II.1a), composé de pièces polaires de l'électroaimant d'un diamètre de 20 cm. Cet électroaimant permet de délivrer un champ magnétique contrôlé, horizontal et uniforme ($B_{max}= 1 \text{ T}$) sur tout le volume de la cellule électrochimique qui est placée dans l'entrefer de l'électroaimant (Fig. II.1b). Un courant d'alimentation stable fourni par l'appareil (110V-110A) alimente les bobines de l'électroaimant refroidies par une circulation d'eau.

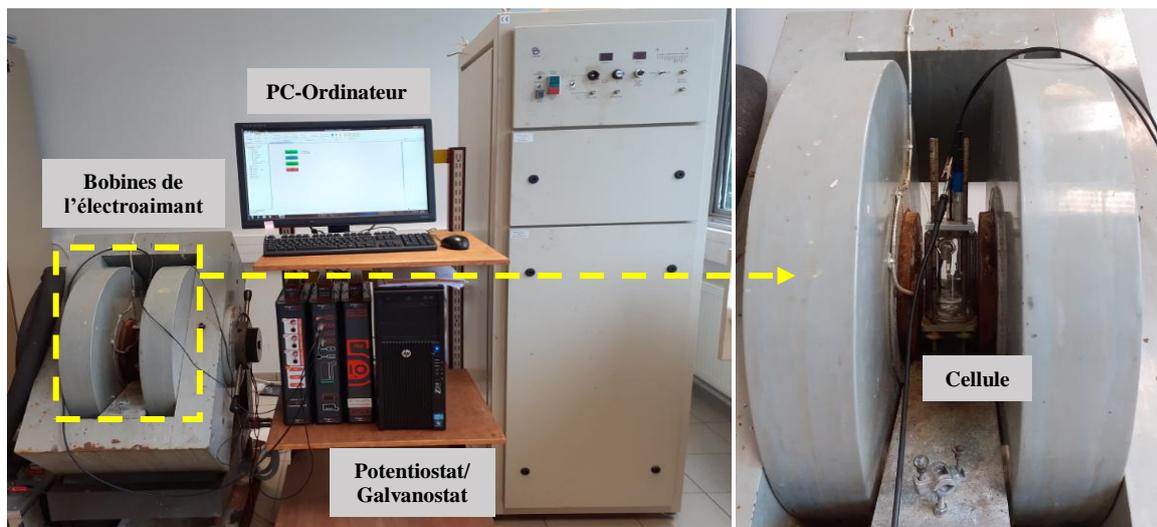


Figure II. 1 : (a) Photographie du dispositif magnétique, (b) Emplacement de la cellule électrochimique.

II.1. 3. Préparation des échantillons

Les échantillons d'acier **API 5LX52** et **X60** utilisés dans notre travail ont été prélevés des pipelines utilisés par Sonatrach dans le sud algérien. La composition chimique des matériaux d'essais est donnée dans le tableau (Tab. II.1). Les échantillons d'acier ont été découpés mécaniquement à l'aide d'une machine de découpe, revêtus d'une résine polymérisable afin de ne laisser exposée au milieu corrosif qu'une surface de $0,48 \text{ cm}^2$ pour l'acier X52 et $1,4 \text{ cm}^2$ pour l'acier X60 (Fig. II.2.).

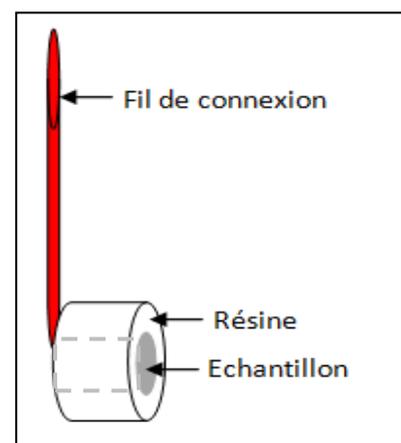


Figure II. 2 : Schéma d'un échantillon.

Tableau II. 1: Compositions chimiques des aciers de pipeline X52 et X60 en (%-poids).

Type d'acier	C	Mn	P	S	As	Nb	Cr	Ni	Si	Cu	Al	Mo	Co	V	Sn	Fe	Autres
X52	0,1805	0,908	0,009	0,01		<0,001	0,018	<0,001	0,276	0,016	<0,001	0,003	0,010			bal	
X60	0,14	1,07	<0,0005	<0,0002	0,004		0,14	0,059	0,43	0,19	0,025	0,019	0,013	0,034	0,007	97,8	0,0683

Avant chaque essai, la surface est polie avec des papiers abrasifs en carbure de silicium de granulométrie allant de 120 μm à 1000 μm . Un polissage de finition est réalisé avec une suspension d'alumine de 1 μm pour avoir l'aspect miroir. L'échantillon d'acier est ensuite rincé à l'eau distillée, puis séché à l'air chaud.

➤ **Microstructure**

Généralement les aciers à faible teneur en carbone ont une microstructure ferrite-perlite. Afin d'observer la microstructure des échantillons, une attaque chimique avec une solution Nital à 2% (acide nitrique à 2% + éthanol à 98%) a été utilisée. L'analyse a été effectuée à l'aide d'une observation au MEB, comme le montre la figure II.3. Les aciers (X52 et X60) ont révélé des microstructures similaires, une ferrite (sombre) et une perlite (brillante) [139], ce qui est caractéristique de la microstructure des aciers de pipeline à faible résistance mécanique.

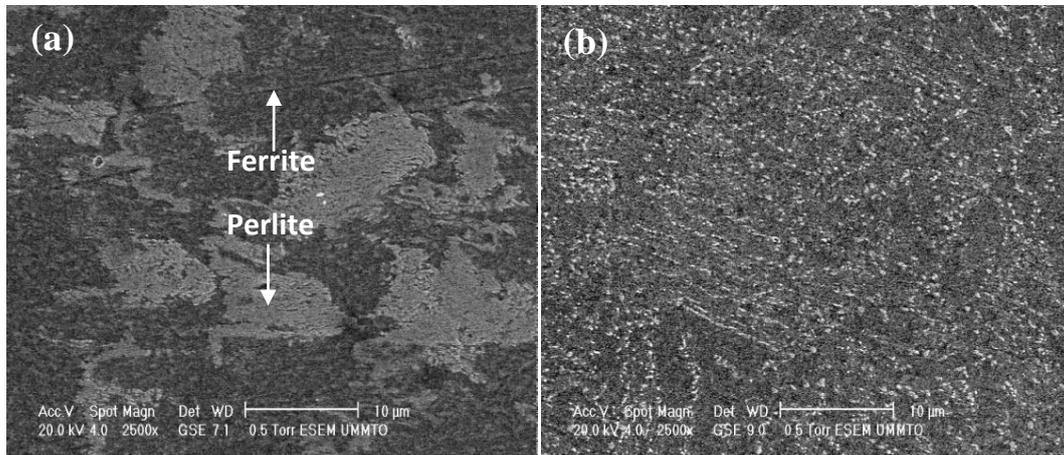


Figure II. 3 : Microstructures a) de l'acier X52 et b) de l'acier X60.

II.1.4. Electrolytes

La solution utilisée pour les essais de corrosion et de polarisation cathodique a été préparée à partir de réactifs de qualité analytique et d'eau distillée. Le pH de la solution d'électrolyte synthétique NS4 est compris entre 8 et 8,5. La composition chimique de la solution de NS4 est donnée dans le tableau II.2.

Tableau II. 2: Composition chimique de la solution NS4 [140].

Composant	CaCl ₂	MgSO ₄	KCl	NaHCO ₃
Concentration (g/l)	0,181	0,131	0,122	0,483

L'extrait aqueux de sol a été préparé à partir de sol sableux pris du sud Algérien d'une zone de Hassi-Messaoud proche des canalisations enterrées, selon le procédé suivant : 200 g de sol sec et 1 litre d'eau distillée ont été versés dans une fiole jaugée (1) et agités pendant 3 heures, puis laissés au repos pendant une nuit. Après décantation du sol, la phase liquide (extrait aqueux) a été obtenue par filtration (2, 3) (Fig. II.4b) [70]. Le pH de l'extrait aqueux obtenu est de 7,5.

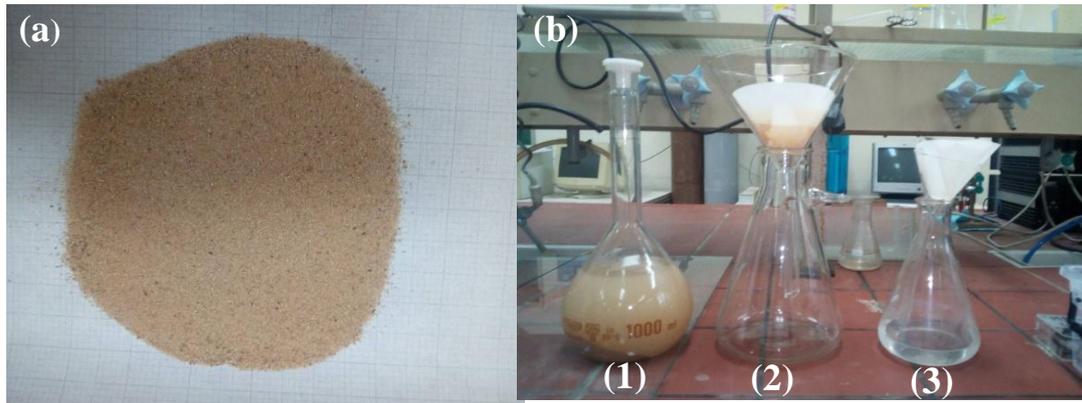


Figure II. 4 : a) sol du sud algérien, b) préparation de l'extrait aqueux du sol.

II.2. Techniques de mesures expérimentales

II.2.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode simple repose sur la mesure de la perte de masse par pesée des échantillons avant et après immersion ($\Delta m = m_0 - m_t$) durant un temps, t , dans la solution test. Pour déterminer correctement la perte de masse, les échantillons nécessitent un nettoyage minutieux après corrosion, afin d'ôter les produits de corrosion qui s'accrochent à la surface par immersion dans une solution inhibée de HCl (500 ml de HCl + 500 ml d'eau distillée + 3,5 g d'hexaméthylènetétramine) pendant trois minutes à 25°C [141–144]. Les échantillons ont ensuite été lavés à l'eau distillée, séchés à l'air froid et pesés à nouveau. La vitesse de corrosion des échantillons d'acier a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho \times S \times t} \quad (\text{II.1})$$

Où V_{corr} est la vitesse de corrosion ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$), $\Delta m = (m_0 - m_t)$ la perte de masse, S la surface spécifique (cm^2), ρ la densité de l'acier ($\rho = 7,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), et t le temps d'exposition (jours \times 365).

Des mesures de conductivité électrique (CE) et la détermination de la concentration en ions fer (taux de fer) des solutions par spectroscopie d'absorption atomique ont été également obtenues après des tests de corrosion.

II.2.2. Techniques électrochimiques

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques électrochimiques ont été exploités. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires : la chronopotentiométrie (potentiel de corrosion ou à circuit ouvert), la chronoampérométrie, les courbes courant-tension (résistance de polarisation linéaire et Tafel), et les méthodes transitoires, à savoir ici la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II.2.2.1. Techniques stationnaires

a) Chronopotentiométrie

Cette technique consiste à mesurer en fonction du temps la variation du potentiel (E), qui est la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, pour un courant imposé. Lorsque le courant global est nul, la courbe obtenue représente l'évolution temporelle du potentiel d'abandon ou de corrosion libre. Cette méthode permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode.

b) Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et à mesurer la réponse en courant en fonction du temps. Cette méthode permet d'étudier l'établissement des conditions stationnaires lorsque l'électrode de travail est soumise à une tension de protection cathodique imposée durant un temps déterminé.

Toutes les mesures sous polarisation cathodique ont été réalisées à l'aide de la technique chronoampérométrie, $i = f(t)$, à différents potentiels cathodiques (-0,8 ; -9,0 ; -1,0 ; -1,2 ; -1,3 et -1,5 V/ECS) avec un intervalle d'enregistrement de 5 s.

c) Voltampérométrie

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail une rampe linéaire de potentiel par rapport à l'électrode de référence et à mesurer la réponse en courant, ce qui permet d'obtenir la courbe de polarisation potentiodynamique linéaire, $i = f(E)$, qui caractérise les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface métal-électrolyte. Ces courbes courant-tension stationnaires nous renseignent sur la vitesse de la réaction électrochimique, l'étape régissant le processus et sur d'éventuelles modifications de la surface d'échange.

Les courbes de polarisation des réactions d'un couple mixte, contrôlées par le transfert de charge suivent la loi de Butler-Volmer [145]:

$$i = i_a + i_c = i_0 \left\{ e^{\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_a} - e^{-\frac{\beta_c n F}{RT} \eta_c} \right\} \quad (\text{II.2})$$

i_0 : la densité de courant d'échange, remplacée dans le cas d'un système mixte par i_{corr} : densité de courant de corrosion ; α_a et β_c : les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique ; η : la polarisation (ou surtension) de l'électrode ($E - E_{corr}$), F : la constante de Faraday, R : la constante des gaz parfaits, T : la température et n : le nombre d'électrons mis en jeu.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse de corrosion, V_{corr} (liée à i_{corr}), le potentiel de corrosion E_{corr} , les pentes de Tafel, b_a et b_c , la résistance de polarisation, R_p , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable car en absence de phénomène de transport de masse elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel. Cette méthode dite de Tafel consiste à polariser fortement (loin de l'équilibre) des deux côtés anodique ($\eta_a \gg 100 \text{ mV}$) et cathodique ($\eta_c \ll -100 \text{ mV}$) dans un domaine de potentiel de $\pm 300 \text{ mV}/E_{lib}$. L'équation (II.2) devient alors linéaire, entre la surtension et le logarithme de la densité de courant. La composante (cathodique ou anodique) de la relation devient négligeable devant l'autre lorsque :

$$\text{- Pour } \eta < 0 \text{ processus cathodique : } \quad i = i_c = -i_{corr} e^{\frac{(-\beta_c) n F \eta_c}{RT}} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{- Pour } \eta > 0 \text{ processus anodique : } \quad i = i_a = i_{corr} e^{\frac{\alpha_a n F \eta_a}{RT}} \quad (\text{II.4})$$

Ces relations peuvent être écrites sous forme d'équations de Tafel :

$$\log|i| = \log i_{corr} + \frac{1}{b_c} \eta_c \quad (\text{II.5})$$

$$\log i = \log i_{corr} + \frac{1}{b_a} \eta_a \quad (\text{II.6})$$

$b_a = \frac{2,3RT}{(\alpha_a)nF}$ et $b_c = \frac{-2,3RT}{(\beta_c)nF}$ sont les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique respectivement.

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion (Fig. II.5a) fournit la densité de courant de corrosion, i_{corr} [146]. Le coefficient de transfert α peut être déterminé à partir de la valeur de la pente anodique ou cathodique. Cependant, on peut aussi déduire le courant de corrosion en considérant uniquement le courant limite de diffusion cathodique dans le cas d'une réaction contrôlée par la diffusion (Fig. II.5b).

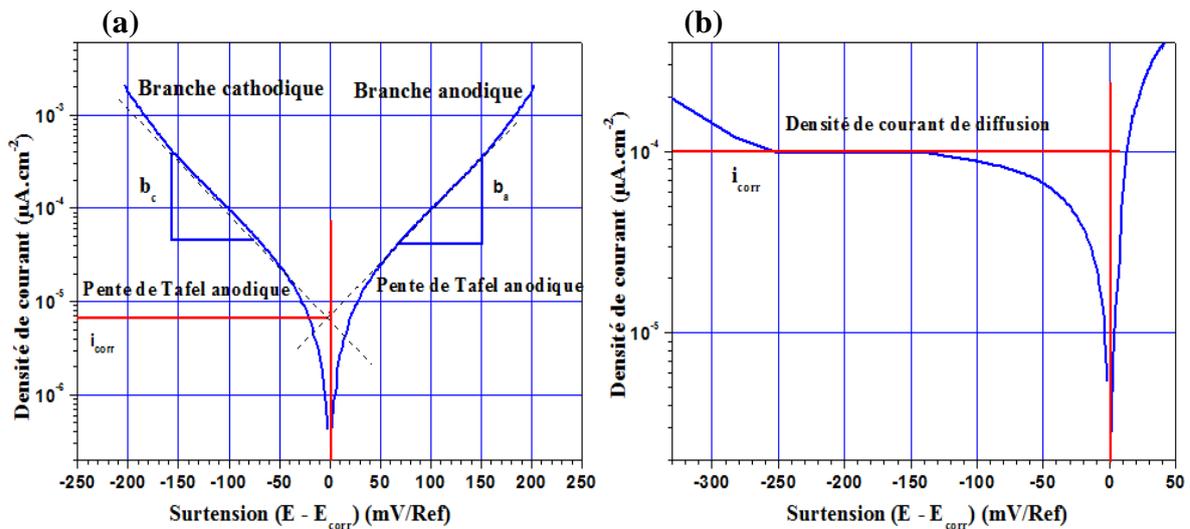


Figure II. 5 : Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel [146].

Les tracés des courbes de polarisation ont été enregistrés en modifiant le potentiel de l'électrode de -1 V à E_{corr} et +0,3 V au-dessus de E_{corr} ou bien ± 1 V/ E_{corr} , en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique avec une vitesse de balayage de 1 mV/s, pour garder des conditions stationnaires.

- **Résistance de polarisation :**

Cette technique consiste à faire un balayage en potentiel de quelques millivolts de l'ordre de ($\Delta E = \pm 10 \text{ mV}$) au voisinage de E_{corr} et de déterminer la densité de courant correspondante i . Il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodique et d'assimiler la courbe $i = f(E)$ à une droite.

Elle est également connue sous le nom de polarisation linéaire et exprimée par la formule de Stern et Geary [147] :

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{\text{corr}}} = \frac{b_c \times b_a}{2.3(b_c + b_a)i_{\text{corr}}} = \frac{B}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{II.7})$$

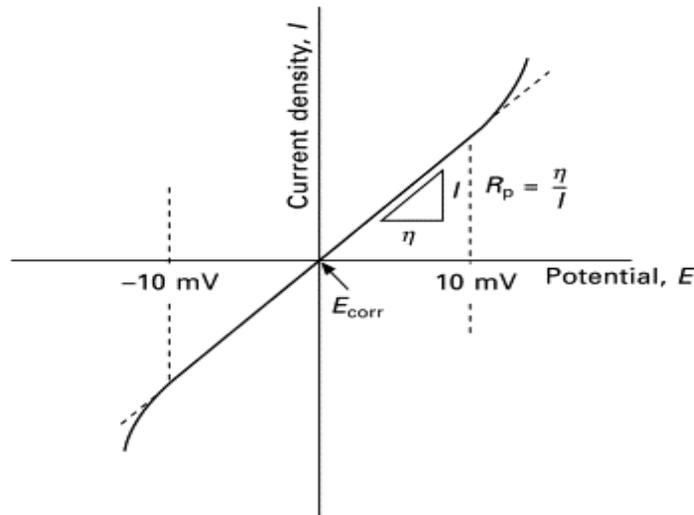


Figure II. 6 : Détermination graphique de la résistance de polarisation [148].

Cette méthode permet de calculer le courant de corrosion (la vitesse de corrosion) d'un métal dans un milieu donné à partir de la valeur de R_p , tangente à l'origine de la courbe intensité-potentiel du système considéré, en appliquant la formule de Stern et Geary valable pour des réactions simples de transfert de charge.

Certaines de ces techniques entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point une technique dite transitoire, basée sur l'utilisation des fonctions de transfert, qui est la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II.2.2.2. Technique transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire (non-stationnaire) permettant d'analyser les systèmes électrochimiques complexes, de séparer

théoriquement les contributions des différents phénomènes se déroulant à l'interface métal/solution et de déterminer leurs paramètres cinétiques, notamment par leur temps de relaxation. Ceci n'étant pas possible avec les méthodes stationnaires qui ne donnent pas d'information sur les vitesses respectives des différentes étapes du processus électrochimique.

- **Principe**

La SIE consiste à mesurer la réponse de l'interface électrode/électrolyte à un signal électrique qui est la superposition d'une modulation sinusoïdale à une composante continue dans une large gamme de fréquences (Fig. II.7a).

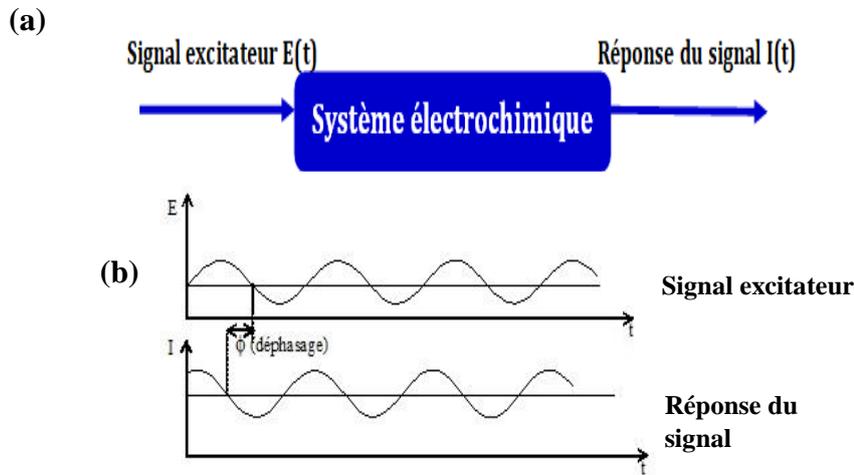


Figure II. 7 : (a) Schéma caractéristique de la mesure de la fonction de transfert, (b) Réponse en courant sinusoïdal avec un déphasage Φ [149].

En mode potentiostatique, la perturbation est une tension sinusoïdale. La réponse est un courant déphasé d'un angle Φ par rapport à la tension excitatrice (Fig. II.7b). L'amplitude de la modulation doit être faible, ne dépassant pas les 10 mV, afin de conserver une réponse linéaire de l'électrode.

Le signal exciteur, exprimé en fonction du temps dans le plan complexe, a la forme suivante

$$E(t) = |E_0| \exp(j\omega t) \quad (\text{II.8})$$

La réponse du signal, exprimée aussi en fonction du temps dans le plan complexe, a la forme :

$$I(t) = |I_0| \exp(j(\omega t + \Phi)) \quad (\text{II.9})$$

Si l'on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un oscilloscope X-Y, on obtient le schéma (Fig. II.8). En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée

autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0), que l'on suppose quasi-stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système [150].

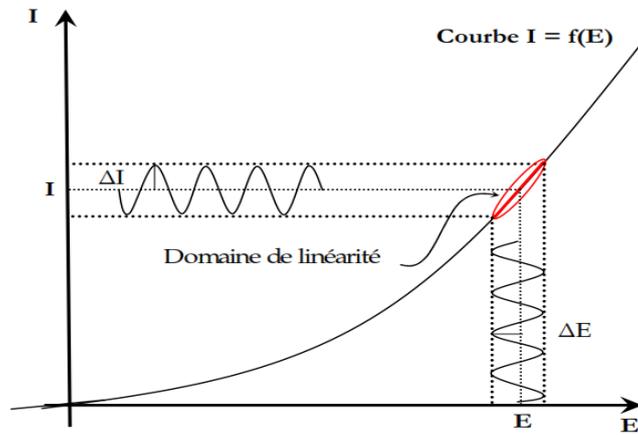


Figure II. 8 : Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoidale [150].

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport entre le potentiel complexe et le courant complexe $E(t)/I(t)$:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E_0| e^{j\omega t}}{|I_0| e^{j(\omega t + \Phi)}} = |Z| \exp(j\Phi) = |Z| \cos \Phi + j |Z| \sin \Phi \quad (\text{II.10})$$

avec $Z_{re} = |Z| \cos \Phi$ et $Z_{im} = |Z| \sin \Phi$ (II.11)

Où $j = \sqrt{-1}$, Z_{re} est la partie réelle et Z_{im} la partie imaginaire en Ohm.

Avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}) et un déphasage Φ .

$Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)} \quad \text{en coordonnées polaires} \quad \text{Plan de Bode} \quad (\text{II.12})$$

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega) \quad \text{en coordonnées cartésienne} \quad \text{Plan de Nyquist} \quad (\text{II.13})$$

$|Z|$: le module de l'impédance : $|Z|^2 = Z_{re}^2 + Z_{im}^2$ (II.14)

Φ : le déphasage : $\Phi = \tan^{-1} \frac{Z_{im}}{Z_{re}} = \text{Arctan} \frac{Z_{im}}{Z_{re}}$ (II.15)

• **Représentation des diagrammes d'impédance**

Il existe principalement deux manières de représenter l'analyse fréquentielle de la variation d'impédance.

- **Diagrammes de Nyquist** : représentation du terme $Im(Z)$ en fonction de $Re(Z)$ (Fig. II.9a). Dans ce diagramme la fréquence apparaît d'une façon indirecte. Cette représentation est utilisée pour identifier les phénomènes se déroulant à l'interface électrode/solution. $-Z_{Im}(\omega) = f(Z_{Re}(\omega))$

- **Diagramme de Bode** : représentation du module et du déphasage en fonction du logarithme de la fréquence (Fig. II.9b). Ce diagramme a pour but de visualiser la dépendance en fréquence. Elle est utilisable lorsque les informations recherchées à hautes fréquences sont masquées par la représentation de Nyquist.

Le module : $\log(|Z(\omega)|) = f(\log(f))$

Et le déphasage : $\Phi = f(\log(f))$

⇒ Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes et sont complémentaires.

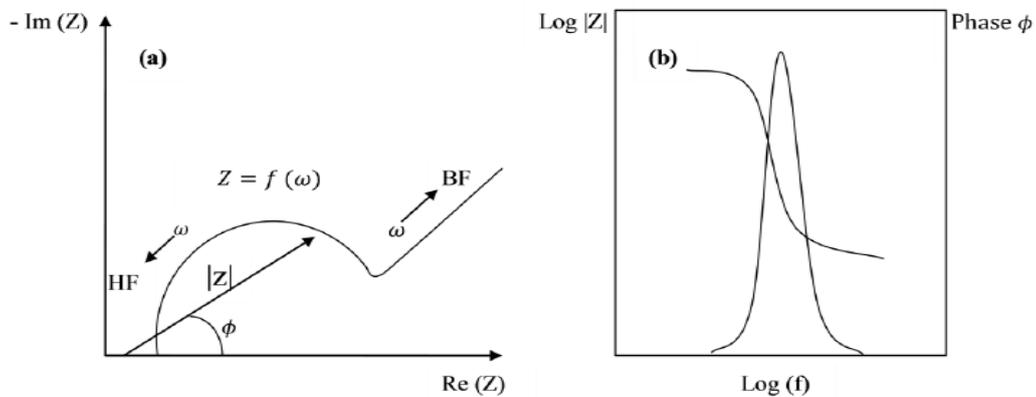


Figure II. 9 : Représentation graphique de l'impédance : (a) Nyquist, (b) Bode [151].

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences (transfert de charge) ; par contre aux basses fréquences, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes (adsorption ou de diffusion) [152].

• **Circuit équivalent**

Les données recueillies lors des mesures de SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système. Un circuit équivalent est composé d'éléments simples (résistance, capacités, inductances) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps.

Généralement, le circuit équivalent d'une interface électrode/électrolyte est composé de deux impédances : l'impédance faradique (Z_F) due aux phénomènes faradiques liés à la réaction électrochimique et l'impédance (Z_C) associée à la capacité de la double couche électrique (C_{dc}). A ces deux composantes on ajoute la résistance de l'électrolyte (R_e), ce qui donne finalement le circuit équivalent en Fig. II.10.

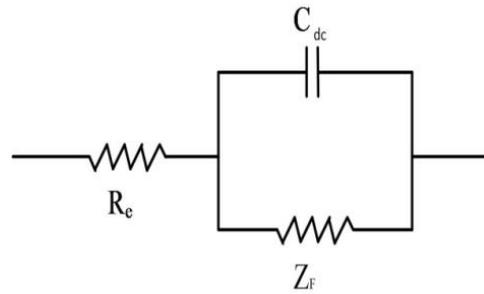


Figure II. 10 : *Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique.*

- **Dans le cas d'un transfert de charge pur**

L'interface métal/électrolyte [153], est modélisée par le circuit de Randles (Fig. II.11), composé de la résistance de l'électrolyte, R_e , en série avec la résistance de transfert de charge R_t qui est en parallèle avec la capacité de double couche C_{dc} . L'impédance faradique Z_F se réduit donc à la résistance de transfert de charge notée R_t .

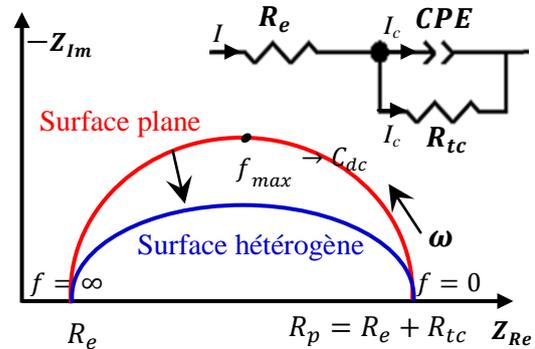


Figure II. 11 : *Diagramme SIE dans le cas d'un processus de transfert de charge pur et dans le cas d'une surface hétérogène [154].*

Les diagrammes d'impédance électrochimique présentent souvent une dispersion en fréquence (aplatissement des boucles en Fig. II.11) habituellement décrite comme étant une variation de la capacité qui est exprimée, dans ce cas, par une pseudo-capacité en termes de CPE (Constant Phase Element) qui permet d'ajuster les déviations par rapport à un comportement capacitif idéal. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de la surface. Elle est caractérisée par un exposant n , de valeur comprise

entre 0 et 1. Cet exposant est relié à la pente de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Bode. Le CPE correspond à une capacité pure si $n = 1$.

- **Dans le cas d'un transfert de charge associé à la diffusion :** L'impédance faradique Z_F est constituée d'une résistance de transfert de charge R_t et d'une résistance de diffusion Z_d dite impédance de Warburg, représentée par deux boucles capacitives dans le plan de Nyquist. La première boucle correspond au couplage RC, permet la détermination de R_e , R_t et C_{dc} [155].
- **Dans le cas de l'adsorption :** En présence d'adsorption d'un réactif ou de produits de corrosion à la surface de l'électrode, on peut observer l'apparition aux basses fréquences d'une seconde boucle parfois inductive, représentée dans ce cas par l'élément inductance, L .

Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux. Cependant, il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution. Pour que le circuit électrique soit utile, il faut que les différents éléments aient une signification physique, et puissent être associés à des processus élémentaires.

Les mesures électrochimiques de la partie liée à l'étude du comportement à la corrosion de l'acier X52 sous l'influence des paramètres du sol tels que (le pH, la température et le temps d'immersion) ont été réalisées avec un potentiostat / galvanostat de type AUTOLAB PGSTAT-30. Il est équipé d'un analyseur de fréquence intégré, entre 10 μHz à 1 MHz et d'un générateur de tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV. Le contrôle des paramètres et l'acquisition des données sont gérés par le logiciel (FRA ECOCHEMIE LTD) installé sur un ordinateur. Pour la suite du travail deux types de potentiostat / galvanostat ont été utilisés Radiometer PGP201 et Orignalys : fréquence intégrée (10 μHz – 5 MHz), amplitude AC (6 μV à 7,5 V) et l'acquisition des données est gérée par le logiciel Origa Master.

II. 2.3. Techniques d'analyse des surfaces

II.2.3.1. Microscope Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais *Scanning Electron Microscopy*) est une technique d'analyse et d'observation fine de l'état de surface des échantillons, elle offre un agrandissement élevé jusqu'à 300 fois supérieur à celui d'un

microscope optique classique. Elle permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray) en utilisant le principe des interactions électrons-matière qui permet l'identification de la majorité des éléments présents à la surface de l'échantillon observé (sur la zone cible).

• **Principe**

Un faisceau d'électrons accélérés bombarde la surface de l'échantillon et des électrons interdépendants, émis par l'échantillon, peuvent être recueillis sélectivement puis exploités (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X) tel que résumé sur la figure II.12.

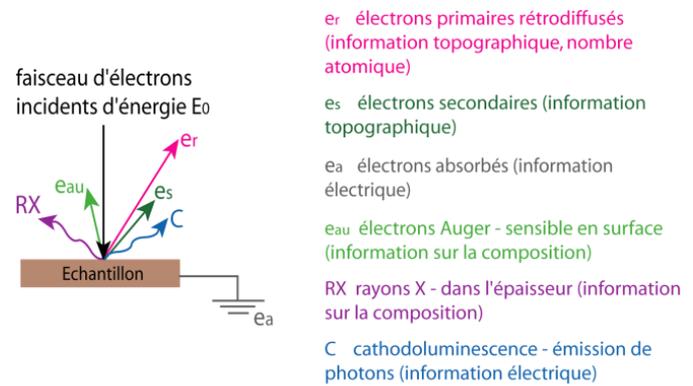


Figure II. 12 : Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [156].

Le faisceau d'électrons très fin balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon. Les images obtenues en microscopie électronique à balayage sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés).

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage permettent d'obtenir des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sa morphologie (par imagerie en électrons secondaires (SE) qui sont à l'origine du contraste de topographie), mais aussi sur la répartition des phases en présence (contraste de numéro atomique dit souvent contraste chimique à l'aide des électrons rétrodiffusés).

L'analyse par spectrométrie de rayons X à sélection en énergie (EDS) constitue une des méthodes d'analyse quantitative associables au MEB. Dans une première étape, elle permet d'identifier les éléments présents à la surface de l'échantillon dans un volume délimité en surface par l'aire du faisceau incident. Elle permet aussi de déterminer la distribution des éléments analysés sur la surface de l'échantillon.

L'analyse morphologique de la surface de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un MEB classique de l'université de Tizi-Ouzou de type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène et celui du laboratoire MATIM, université de Reims de type JEOL JSM 6460LA.

II.2.3.2. Diffraction de Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX ou en anglais XRD : X-ray diffraction) est une méthode non destructive, utilisée pour l'identification de phases, la détermination de paramètres de maille et l'analyse des imperfections structurales des matériaux solides cristallisés.

- **Principe**

La diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de photons X de longueur d'onde λ avec la matière, en faisant un angle θ avec une famille de plan réticulaire d'indices hkl (Fig. II.13). La condition de diffraction vérifie la loi de Bragg :

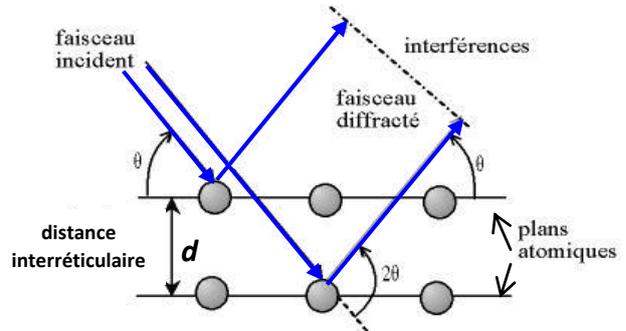


Figure II. 13 : Principe de la diffraction des rayons X [157].

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.16})$$

Où

d_{hkl} : Distance interréticulaire (Å),

θ : Angle de diffraction des rayons X,

n : Ordre de la diffraction,

λ : Longueur d'onde des rayons X (Å), pour l'anode en cuivre utilisée : $\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$.

Les rayons X ainsi diffractés permettent d'enregistrer l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction, ce qui est appelé diffractogramme.

Dans le cadre de notre étude, les échantillons ont été analysés au laboratoire MATIM avec un diffractomètre à rayons X (D8 Advance Bruker) équipé d'une anticathode en cuivre, dans la gamme 2θ de $20-90^\circ$ avec un pas de $0,06^\circ$ et à une vitesse de balayage de 1 s par pas.

Chapitre III

Etude du comportement à la corrosion des aciers X52 et X60

Introduction

Ce troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de l'étude de la corrosion des aciers de pipelines API X52 et X60 couramment utilisés pour les canalisations de transport de pétrole, exploités par la société SONATRACH dans le sud Algérien. Les résultats de l'influence de quelques paramètres du sol tels que le pH, la température et le temps d'immersion, ont été obtenus dans une solution normalisée NS4. L'effet d'un extrait aqueux du sol spécifique du sud Algérien sur la corrosion de l'acier API X52 est également présenté ici.

III.1. Influence du temps d'immersion

III.1.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

La figure III.1 montre l'évolution du potentiel de corrosion des échantillons d'acier de pipeline X52 et X60 immergés dans une solution de sol simulé aérée (NS4) en fonction du temps à température ambiante.

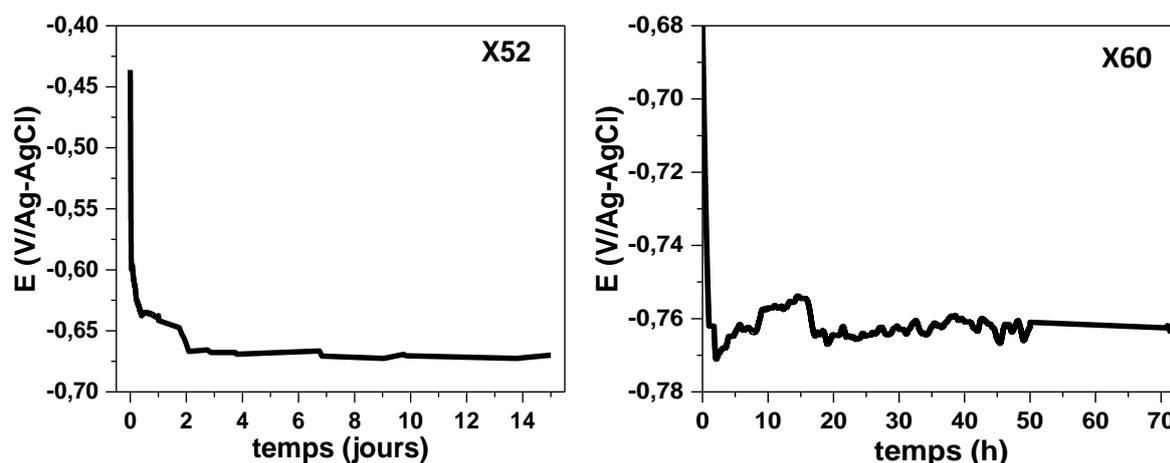


Figure III. 1 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps des aciers X52 et X60 immergés dans la solution de sol simulé NS4.

Pour les deux types d'acier une même allure de l'évolution du potentiel est obtenue. Un déplacement important du potentiel de corrosion vers des valeurs plus actives (plus négatives) est observé au cours des premières heures du test. Après cela, la diminution du potentiel est ralentit avec le temps et évolue progressivement pour des temps d'immersion plus longs jusqu'à atteindre un état pseudo-stationnaire. Après un certain temps, le potentiel libre des aciers X52 et X60 se stabilise autour d'une valeur de l'ordre de $-0,67$ V/Ag-AgCl et de $-0,757$ V/Ag-AgCl, respectivement. La diminution du potentiel de corrosion caractérise une augmentation du processus de dissolution et donc de la corrosion du matériau.

III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'étudier le comportement cinétique de l'interface, des mesures d'impédance ont été réalisées sur l'acier dans la solution de sol simulé (NS4), en variant le temps d'immersion, la gamme de pH et la température. La réponse du système a été examinée dans une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV. Les diagrammes de Nyquist ont été corrigés de la chute ohmique et tracés en retranchant la résistance de la solution, R_s , des valeurs de la composante $Z_{Réelle}$ de l'impédance :

$$Z_{\text{corrigée}} = Z_{\text{Réelle}} - R_s \quad (\text{III.1})$$

$$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{\text{Réelle}}(\omega) \quad (\text{III.2})$$

La figure III.2 montre les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'échantillon d'acier X52 obtenus après différents temps d'immersion dans la solution de sol simulé NS4. Les diagrammes d'impédance sont constitués d'un demi-cercle capacitif incomplet et déprimé (aplati) qui est dû à la résistance de transfert de charge et à la capacité de double couche.

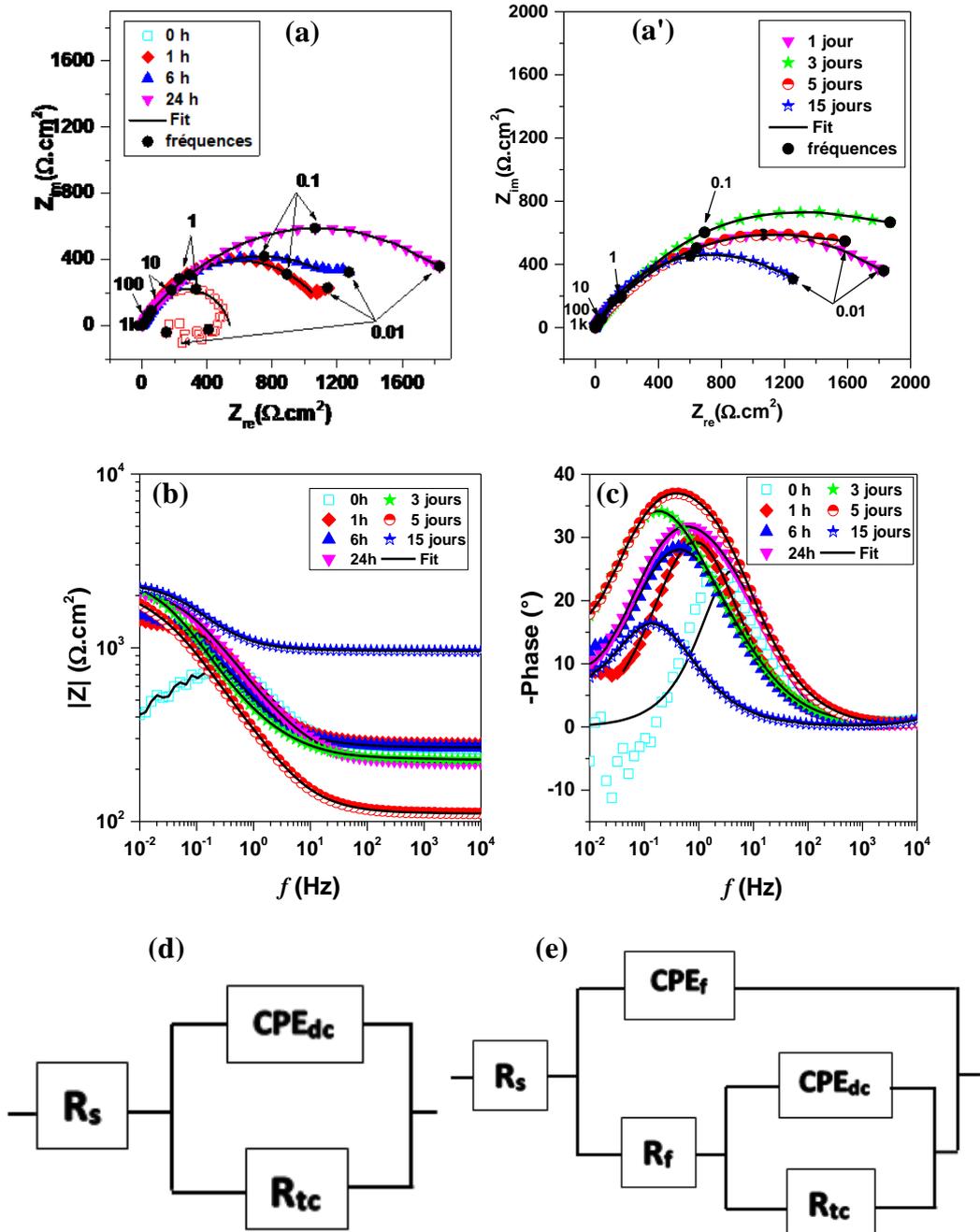


Figure III. 2 : a) et a') Diagrammes de Nyquist, b) et c) de Bode de l'acier X52 dans une solution de sol simulé (NS4) à différents temps d'immersion. d) et e) Circuits électriques équivalents utilisés pour l'ajustement des données expérimentales de la SIE.

À basses fréquences, l'apparition d'une seconde boucle capacitive est observée pour 1 et 6 h, puis disparaît avec le temps, ce qui peut être dû à un effet de diffusion, attribué au transport de l'oxygène dissous du sein de la solution vers l'interface de l'électrode. Initialement (à $t = 0$), la dispersion des points est due à l'instabilité du potentiel. Le diagramme de Nyquist constitué d'un demi-cercle, combiné à un seul pic de l'angle de phase dans les diagrammes de Bode (Fig. III.2c), indique le comportement de l'impédance avec une seule constante de temps.

La boucle capacitive est adaptée à l'aide du circuit électrique équivalent (CEE) représenté sur la figure III.2d. Les paramètres du CEE correspondent à une résistance de solution, R_s , connectée en série avec une résistance de transfert de charge, R_{tc} , qui est en parallèle avec une capacité de double couche remplacée par un élément à phase constante, CPE (constant phase element), avec ses paramètres (n et Q). Le CPE peut être expliqué par l'hétérogénéité de l'interface électrode/solution. Pour des comparaisons quantitatives de l'effet du temps sur la corrosion de l'acier, les paramètres de SIE du circuit équivalent, sont listés dans le tableau III.1.

En général, la taille du demi-cercle est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion de l'acier. La taille du demi-cercle augmente régulièrement avec le temps d'immersion jusqu'à 3 jours, puis diminue avec le temps. Les paramètres de SIE enregistrés dans le tableau III.1 indiquent également une augmentation de la valeur R_{tc} avec le temps d'immersion de 0 à 3 jours, ce qui représente une amélioration de la résistance à la corrosion et inversement une diminution de la vitesse de corrosion pour l'acier X52 avec le temps. Ce résultat suggère la formation d'un film protecteur généralement formé de produits de corrosion sur la surface de l'acier dont la protection devient faible avec le temps d'immersion. Après 3 jours, la résistance à la polarisation commence à diminuer ce qui signifie que le film perd progressivement son aptitude à bien protéger la surface de l'acier en devenant poreux.

La diminution des valeurs de n avec le temps indique que la surface de l'électrode devient plus hétérogène et suggère une contribution du processus de transport de masse à travers les pores de la couche de produits de corrosion ou du processus d'adsorption selon Ikpi et *al.* [75]. Après 3 jours, une légère augmentation de la valeur n est associée à une activation de la surface due à la dissolution et à la désorption de certains produits de corrosion.

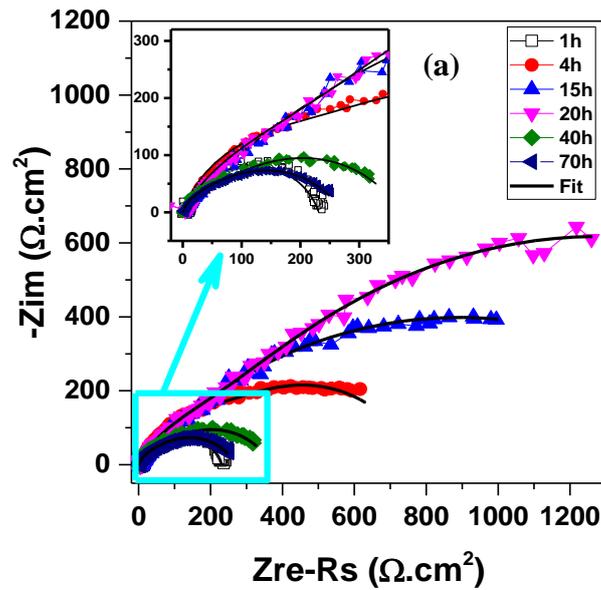
Les modules de l'impédance en représentation de Bode (Fig. III.2b) montrent aussi une seule constante de temps liée aux propriétés électriques de l'interface acier/solution de sol.

Cependant, le point d'inflexion est déplacé vers des valeurs plus faibles lorsque le temps d'exposition augmente (Fig. III.2c).

Tableau III. 1 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 à différents temps d'immersion avec le circuit Fig. III.2d.

Temps d'immersion	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		$10^4 Q$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n	
0 h	265	2,40	0,87	530
1 h	280	5,67	0,75	1177
6 h	267	8,44	0,66	1461
1 jour	155	14,00	0,64	1670
3 jours	82	11,33	0,60	2600
5 jours	111	10,66	0,65	2450
15 jours	956	15,35	0,67	1760

La figure III.3 présente les diagrammes d'impédances relatifs à l'acier X60 exposé à la solution de sol simulé NS4 en fonction du temps d'immersion selon les représentations de Nyquist et de Bode. Le circuit équivalent de la figure III.2e est le mieux adapté. Il est constitué de la résistance de la solution, R_s , de la résistance du film, R_f , et de la résistance de transfert de charge, R_{tc} . Les éléments CPE_f et CPE_{dc} correspondent respectivement aux éléments à phase constante du film de dépôt et de la double couche, utilisés pour remplacer les capacités pures et pour des raisons d'inhomogénéités de la surface de l'électrode.



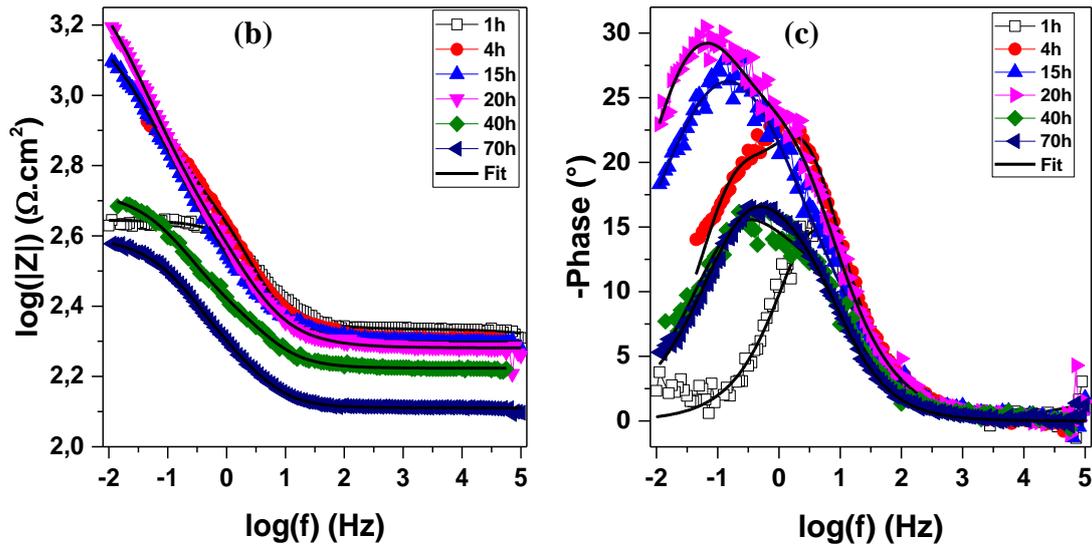


Figure III. 3 : a) Diagrammes de Nyquist, b) et c) de Bode de l'acier X60 dans une solution de sol simulé (NS4) en fonction du temps d'immersion.

On remarque une augmentation du diamètre de la boucle, du module de l'impédance, et de l'angle de phase jusqu'à 20h, indiquant la formation d'une couche de produits de corrosion sur la surface qui fait augmenter R_{tc} (Tab. III.2). Avec le temps, tous les paramètres diminuent ce qui indique une dissolution active de l'acier suite à la porosité et au détachement de cette couche des produits.

Tableau III. 2 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X60 dans la solution de sol simulé NS4 en fonction du temps d'immersion avec le circuit Fig. III.2e.

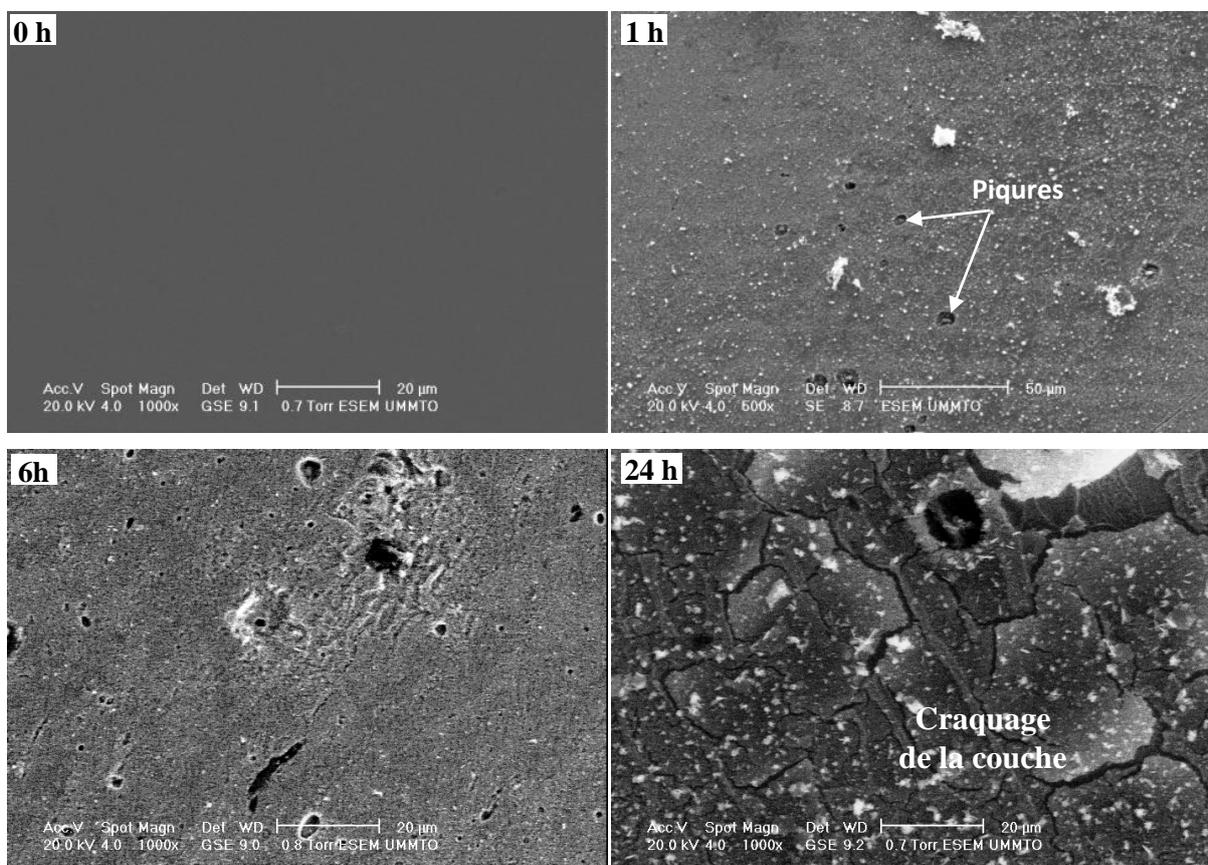
Temps (h)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_f		R_f ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	$10^{-4}X^2$
		$10^4 Q$ ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		$10^4 Q$ ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
1	197	0,0486	0,65	18,95	4,69	0,80	0,23	4,95
4	208	5,02	0,80	369,3	27,9	0,80	0,40	3,17
15	199	4,69	0,80	69,67	17,3	0,50	1,75	3,29
20	191	8,16	0,71	386,2	20,8	0,62	2,02	4,84
40	167	8,57	0,80	107,1	40,4	0,65	0,26	2,31
70	129	11,72	0,83	74,22	42,4	0,62	0,20	0,853

Si nous comparons les résultats obtenus pour les deux aciers après 1 h et 3 jours, on peut constater que les valeurs de R_{tc} obtenues pour l'acier X60 sont faibles, d'où une corrosion plus active, l'acier X52 possède une meilleure résistance à la corrosion et une passivation de surface supérieure, comparé à l'acier X60.

III.1.3. Morphologie de la surface

Les images MEB de la surface des aciers X52 et X60 obtenues dans la solution de sol simulé NS4 après différents temps d'immersion sont présentées en Figure III.4 et 5, respectivement. Ces images montrent une corrosion sévère des surfaces des aciers immergés dans la solution de sol simulé (NS4) par rapport à l'état de l'acier poli avant immersion où l'on observe une surface lisse et homogène.

Comme on peut le voir (Fig. III.4), dans les premiers instants d'immersion (1 h), la formation de piqûres est en phase d'induction et des produits blancs se forment et se répartissent non uniformément à la surface. Ces produits peuvent être des précipités des composés présents dans la solution, et/ou des produits de corrosion. Par ailleurs, la corrosion de la surface s'intensifie avec le temps d'immersion, donnant une surface hétérogène. Les produits croissent et forment une couche compacte qui pourrait être constituée d'oxydes de fer carbonatés de différentes compositions, d'aragonite et de calcite comme l'a montré une étude précédente [158].



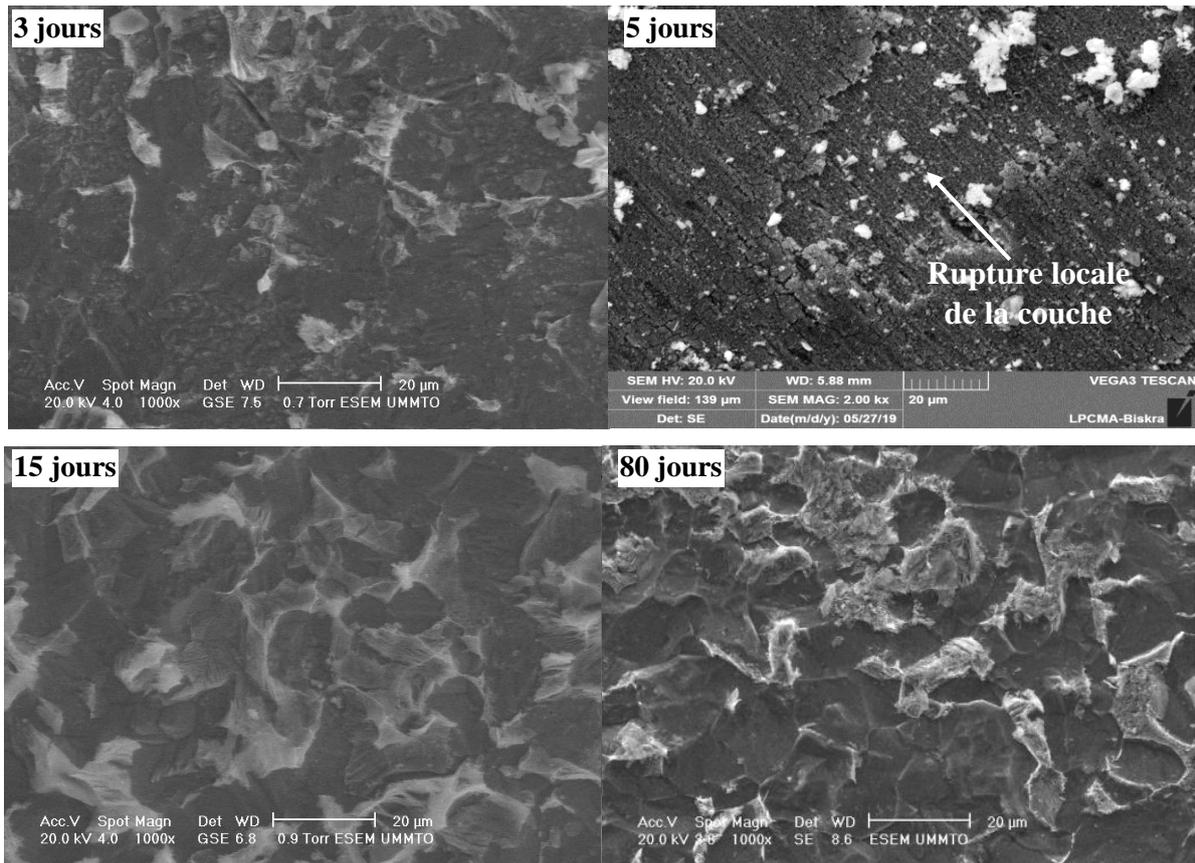


Figure III. 4 : Images MEB de la surface de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 obtenues après différents temps d'immersion.

Pour des temps d'immersion très élevés (image à 5 jours, Fig. III.4), les pores et les piques croissent dans la couche de produits de corrosion, ce qui facilite la diffusion des produits de réaction à travers cette couche et l'accès des oxydants à la surface du matériau. Ceci peut finalement conduire au craquage et à la rupture de la couche, réduisant ainsi la résistance à la corrosion.

La surface de l'acier X60 (Fig.III.5) après immersion dans la solution de sol simulé NS4 présente l'aspect d'une sévère corrosion généralisée qui augmente avec le temps d'immersion due à une plus forte dissolution des échantillons comparés à X52 .

En comparaison, on peut dire que la surface de l'acier X52 semble moins attaquée. Ceci est attribué à la couche de produits de corrosion formée qui a ralenti le processus de dégradation de la surface de l'acier. Notons également qu'avec l'augmentation du temps d'immersion, la corrosion des échantillons augmente mais nous pouvons voir que l'acier X60 est plus attaqué que le X52 en raison des différences dans la distribution des phases perlite-ferrite.

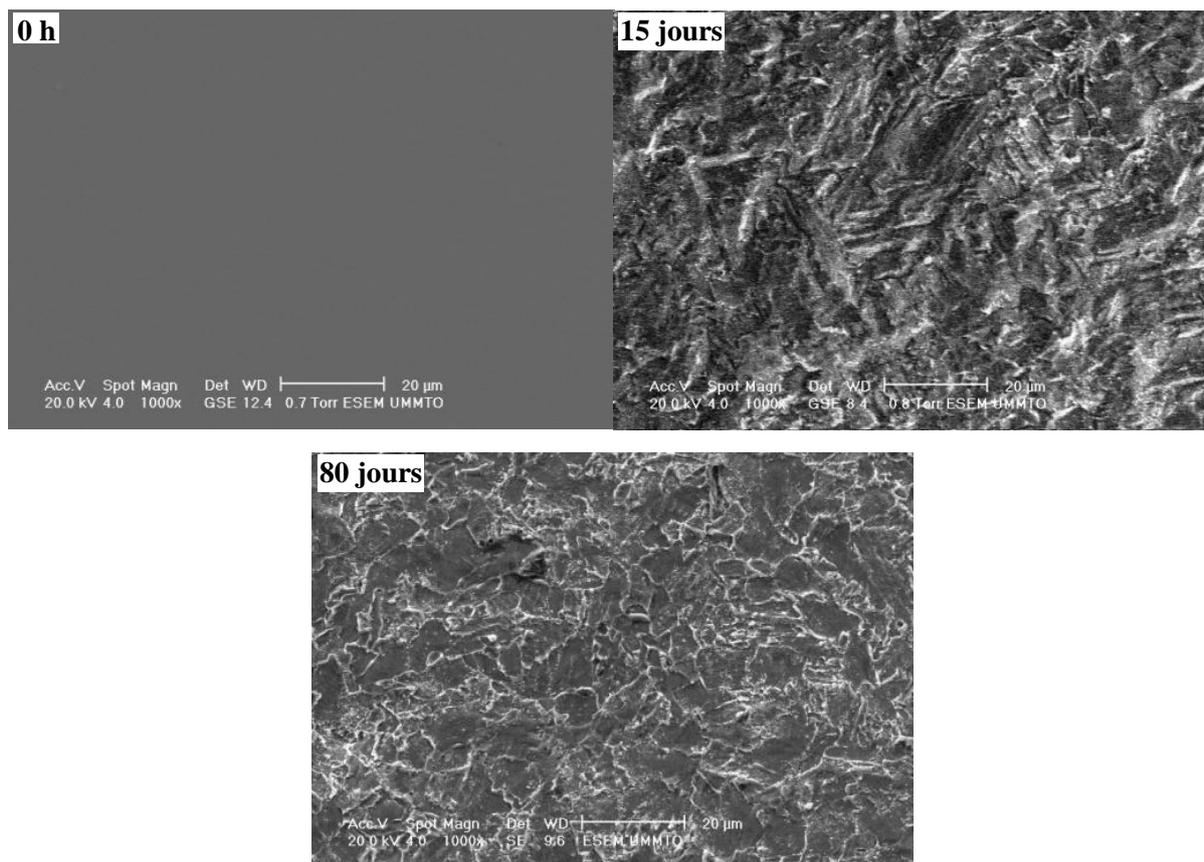


Figure III. 5 : Images MEB de la surface de l'acier X60 dans la solution de sol simulé NS4 obtenues après différents temps d'immersion.

III.1.4. Courbes de polarisation potentiodynamique

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques relatifs à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentiodynamiques.

La Figure III.6 montre les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après différents temps d'immersion dans la solution de sol simulé (NS4). L'évolution de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation est présentée dans la figure III.7. Les valeurs des paramètres de corrosion, les pentes de Tafel cathodique (b_c) et anodique (b_a), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) et la vitesse de corrosion (V_{corr}), sont rapportées dans le tableau III.3. On peut noter que les résultats ont été déterminés en utilisant la méthode d'extrapolation de Tafel.

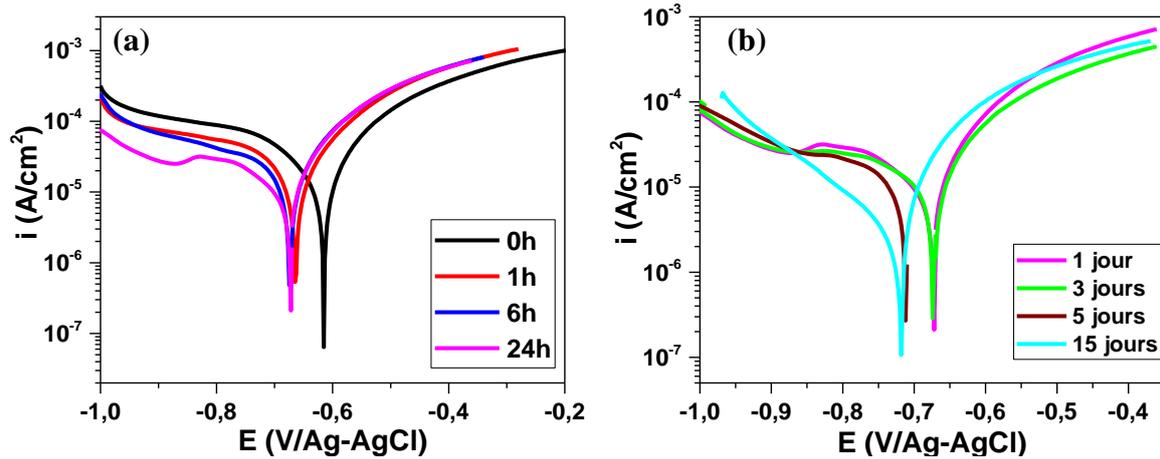


Figure III. 6 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après différents temps d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH 8,3 à température ambiante.

L'équation de Stern-Geary est utilisée pour calculer la résistance de polarisation, R_p [147] :

$$R_p = \frac{1}{i_{corr}} \times \left(\frac{b_c \times b_a}{2,3(b_c + b_a)} \right) \quad (III.3)$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (III.4)$$

$$\text{Où} \quad B = \frac{b_a \times b_c}{2,3 (b_a + b_c)} \quad (III.5)$$

La constante de Stern-Geary, B, a été calculée en utilisant les valeurs des pentes de Tafel cathodique et anodique basées sur l'analyse de Tafel de la courbe de polarisation. La vitesse de corrosion, V_{corr} est calculée en utilisant la densité de courant à l'aide de la loi de Faraday [159,160] :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \times k \times M/n}{\rho} \quad (III.6)$$

Où , i_{corr} est la densité du courant de corrosion en $A.cm^{-2}$, k est une constante qui définit les unités de la vitesse de corrosion ($k = 3272 \text{ mm}/(A.cm.an)$), M/n est le poids équivalent de l'alliage de fer en grammes/équivalent ($M/n = 27,93 \text{ grammes/équivalent}$) et ρ est la masse volumique de l'acier à faible teneur en carbone ($\rho = 7,86 \text{ g.cm}^{-3}$).

$$\text{D'où,} \quad V_{corr} (\mu m.an^{-1}) = 10^3 \times 11627 \times i_{corr} \quad (III.7)$$

En solution, les réactions prédominantes qui peuvent se produire pendant la polarisation cathodique et anodique sont la réduction de l'oxygène et la dissolution du fer, respectivement.



Les ions Fe^{2+} peuvent réagir avec OH^- et O_2 dissout en solution pour donner $FeOOH$ et Fe_3O_4 [6].

Pour toutes les courbes anodiques présentées en Fig. III.6, un comportement électrochimique similaire sans phénomène de passivation, a été observé. Dans une première étape, les densités de courant augmentent avec le temps puis diminuent pour une longue période. Initialement, (Fig. III.6a) la surface de l'électrode est active car les produits de corrosion ne sont pas encore formés [161]. Au fil du temps, la diminution des densités de courant peut être liée à la réduction de la surface active en contact avec l'électrolyte suite à son recouvrement par les produits de corrosion. L'augmentation du courant suggère que la couche de produits n'a pas d'effet de protection contre la corrosion en raison de l'augmentation de sa porosité et de sa fissuration (Fig. III.4). Les pentes des courbes E-log(i) bien définies, qui diminuent (de 180 à 60) tout au long de la période d'immersion, suggèrent un contrôle d'activation.

Cependant, les courbes de polarisation cathodique présentent un plateau de densité de courant, caractéristique de la réduction de l'oxygène limitée par la diffusion. Ce palier s'aplatit progressivement avec le temps d'immersion et tend à disparaître pour des temps très longs (Fig. III.6b), indiquant une consommation progressive de l'oxygène jusqu'à son épuisement après 15 jours. L'augmentation puis la diminution des pentes cathodiques (360 \rightarrow 480 \rightarrow 185) suggère un régime de diffusion devenant progressivement mixte (diffusion-activation).

En outre, la diminution des pentes cathodiques peut suggérer que la couche des produits de corrosion à la surface de l'acier réduit la surface active et devient une couche barrière qui empêche l'accès de l'oxygène [162]. Cela a été confirmé par les paramètres de corrosion qui sont répertoriés dans le tableau III.3. L'augmentation du temps d'immersion déplace les valeurs de E_{corr} légèrement vers des valeurs plus négatives. Comme prévu, les valeurs de i_{corr} et de V_{corr} diminuent au fur et à mesure que le temps s'écoule, de manière inversement proportionnelle à R_p (Fig. III.7) ; cela pourrait résulter du dépôt de produits de corrosion avec le temps qui bloquent la surface (Fig. III.4). La surface est soumise à la corrosion par piqûre et la surface n'est pas protégée.

Tableau III. 3 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X52 après différents temps d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.

Temps	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	b_a (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)
0h	-616	32,6	360	180	1593	379
1h	-663	26,9	380	185	2039	313
6h	-675	20,0	480	140	2356	233
1 jour	-673	8,3	190	85	3180	97
3 jours	-674	8,1	185	90	3250	94
5 jours	-713	7,5	140	-----	----	87
15 jours	-720	3,0	150	60	6211	35

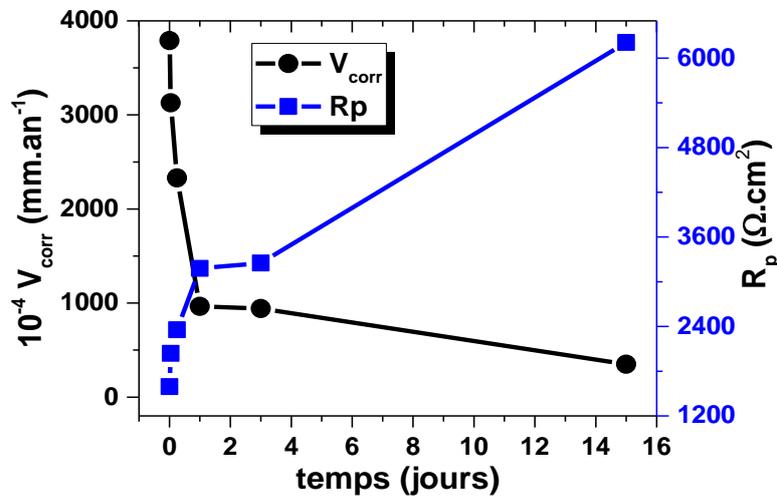


Figure III. 7 : Evolution de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation de l'acier X52 en fonction du temps d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.

La figure III.8 montre les courbes de polarisation potentiodynamique (PP) de l'acier X60 en corrosion libre dans la solution de sol simulé NS4 après différents temps d'immersion (0,5 ; 24 et 72 h).

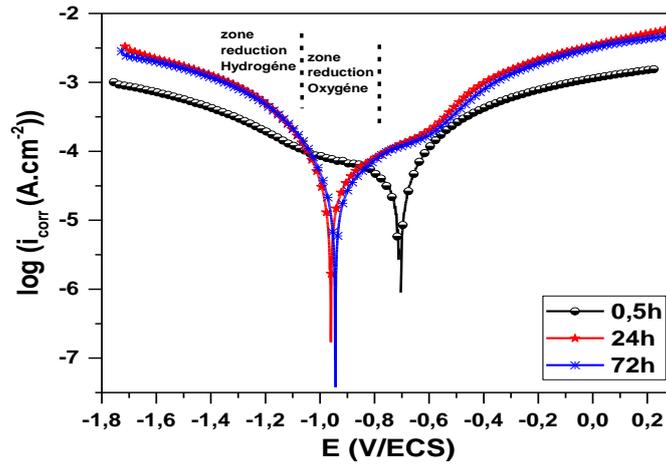


Figure III. 8 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 après : 0,5 h, 24 h et 72 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.

Un comportement différent est obtenu avec l'acier X60 comparé à l'acier X52. Les courbes montrent initialement une dissolution anodique sans passivation, car aucun film de passivation n'est encore formé dans le processus anodique. Et du côté cathodique un palier de diffusion est observé et il est attribué à la réaction de réduction de l'oxygène dissous. On peut voir que le potentiel de corrosion (E_{corr}) est de l'ordre de -0,70 V/ECS. Mais après un temps long d'immersion (24 h et 72 h) un comportement différent est observable avec la superposition des courbes. Un palier de passivation anodique est observé indiquant la formation d'une couche de produits de corrosion et la disparition du palier de diffusion cathodique suite à la consommation totale de l'oxygène avec le temps. L'évolution des pentes de Tafel anodiques et cathodiques (augmentation de b_a et diminution de b_c) sont en accord avec ces observations.

Les courbes PP de cet échantillon indiquent initialement un contrôle cinétique mixte (transfert de charge-diffusion) qui évolue avec le temps en contrôle de transfert de charge seul, donnant une corrosion uniforme avec un taux de 186, 233 et 209 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour 0,5 ; 24 et 72 h, respectivement, obtenu à partir de la densité de courant de corrosion en utilisant la loi de Faraday (Eq. III.6).

Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 après différents temps d'immersion dans la solution NS4.

Temps (h)	E_{corr} (V/ECS)	b_a (mV.dec ⁻¹)	b_c (mV.dec ⁻¹)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	i_{lim} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{corr} ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)
0,5	-0,70	88	-150	16	54	186
24	-0,96	182	-115	20	---	233
72	-0,94	190	-120	18	---	209

Les plages de potentiel pour la protection cathodique et la surprotection de l'acier peuvent être déterminées à partir de la courbe de polarisation potentiodynamique (Fig. III.7 (0,5 h)). On peut distinguer deux zones : la première consiste en une section de courant limite (courant relativement stable) qui implique la réaction de réduction de l'oxygène, contrôlée par le phénomène de diffusion des molécules d'oxygène dans la solution neutre, selon l'équation suivante [163]:



Dans la deuxième zone, à des potentiels plus négatifs que -1 V, une forte augmentation de la valeur du courant et un domaine de Tafel ont été observés qui correspondent à l'équation suivante de la réduction de l'eau, c'est-à-dire l'évolution de l'hydrogène :



Le potentiel de protection de l'acier en absence d'oxygène est souvent calculé sur la base de cette réaction. Pour l'acier dans une solution de sol simulé NS4 de pH = 8, le potentiel réversible de l'hydrogène est :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = - 0,059 \times 8 = - 0,472 \text{ (V/ESH)} = - 0,712 \text{ (V/ECS)} = - 0,792 \text{ (V/Cu/CuSO}_4\text{)}.$$

Pour des potentiels plus négatifs que cette valeur, l'apparition de bulles d'hydrogène à la surface de l'acier résulte d'une augmentation du dégagement d'hydrogène qui peut pénétrer dans le réseau interstitiel et fragiliser l'acier [163].

Pour une surface protégée cathodiquement, la vitesse de corrosion est négligeable et la densité de courant cathodique globale stationnaire est la somme des vitesses d'évolution de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène, comme suit :

$$i_{\text{tot}} = i_{\text{H}_2} + i_{\text{O}_2} \quad (\text{III.12})$$

La réaction dominante à la surface est déterminée par le potentiel appliqué et la qualité du dépôt [164]. Comme le montre la figure III.8, la plage dans laquelle le dégagement d'hydrogène ne se produit pas peut être comprise entre - 0,8 et -1,0 V. La section dans laquelle le dégagement d'hydrogène a lieu à un taux faible, est comprise entre -1,0 et -1,2 V et au-delà de cette valeur, le dégagement d'hydrogène est généré de façon importante.

Sur la base de ces résultats, et pour évaluer la sensibilité de l'acier en absence ou en présence d'hydrogène, les potentiels cathodiques appliqués sélectionnés sont : -0,8 ; -0,9 ; -1,0 ; -1,2 ; -1,3 et -1,5 V/ECS, les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres suivants.

III.1.5. Gravimétrie et spectroscopie d'absorption atomique

Les vitesses de corrosion des aciers X52 et X60 en fonction du temps, ont été également obtenues sur la base de la méthode gravimétrique. Les mesures de pertes de masse, de conductivité électrique (CE) des solutions ainsi que des mesures du taux de fer après dosage des solutions par spectroscopie d'absorption atomique, ont été obtenues après 15 jours et 80 jours d'immersion dans la solution de sol simulé NS4. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III. 5 : Résultats d'essais gravimétriques des échantillons d'acier X52 et X60 pour deux temps d'immersion, 15 jours et 80 jours dans une solution de sol simulé NS4.

Aciers	Temps (Jours)	Δm (g)	V_{corr} ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)	[Fe] $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
	0			0	900
X52	15	0,0137	184	0,8991	976
	80	0,0554	069	1,1453	1107
X60	15	0,0554	307	1,1239	1182
	80	0,0628	074	1,3593	1958

Où V_{corr} est la vitesse de corrosion, Δm la perte de masse, [Fe] la concentration en ions fer dans la solution et CE la conductivité électrique de la solution.

Il est clair que la vitesse de corrosion diminue au bout de 80 jours pour les deux aciers. Cela suggère la formation des produits de corrosion à la surface de l'acier qui ont bloqué le processus de dégradation en limitant l'accès de l'oxygène à la surface.

En comparant la vitesse de corrosion des deux aciers après 15 jours et 80 jours d'immersion (Fig. III.9), on constate que la vitesse de corrosion de l'acier X60 est supérieure à celle de l'acier X52 pour les deux temps d'immersion. En outre, on voit une augmentation du taux de fer et de la conductivité électrique de la solution après 80 jours d'immersion qui est liée à l'augmentation des ions dissous pendant le processus de corrosion (Tab. III.5).

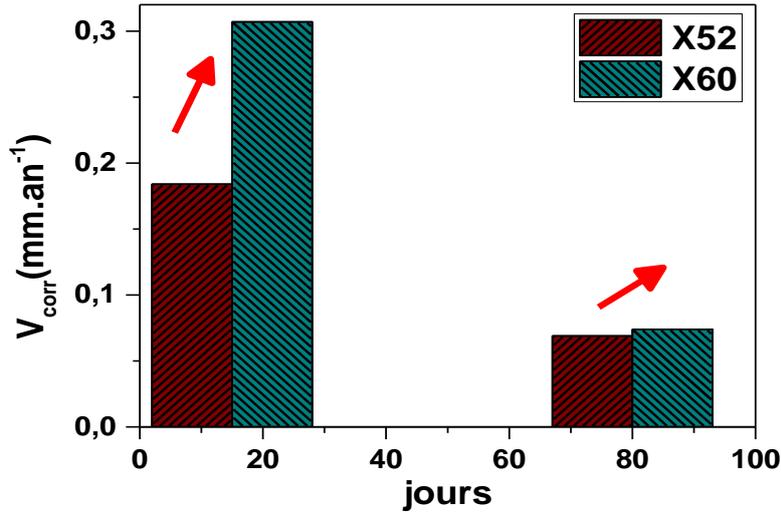


Figure III. 9 : Vitesse de corrosion des aciers X52 et X60 après 15 jours et 80 jours d'immersion dans la solution de sol simulé NS4.

III.2. Influence du pH

Afin d'étudier l'effet du pH de la solution sur la corrosion de l'acier du pipeline API 5L X52, des mesures d'OCP, d'impédance et de polarisation, ont été effectuées à pH 4, 5, 7, 8 et 10 après une immersion de 24 h dans une solution de sol simulé NS4 à température ambiante.

III.2.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

La figure III.10 montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier X52 en fonction du pH de la solution.

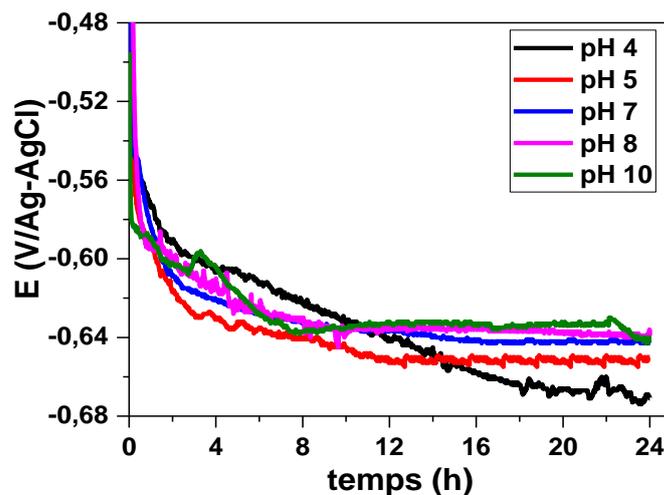


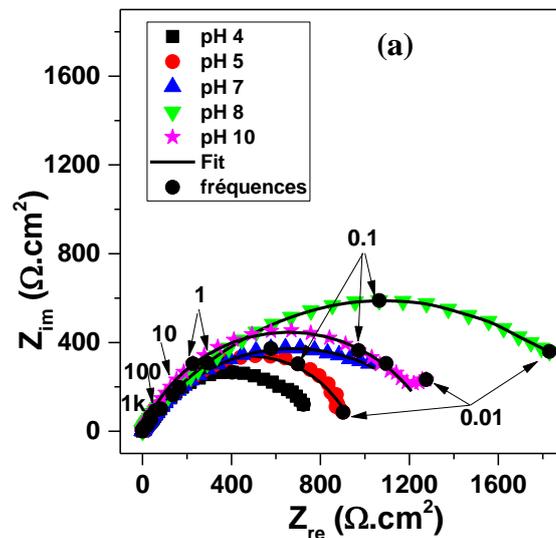
Figure III. 10 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 en fonction du pH pendant 24 heures d'immersion à température ambiante.

Il a été constaté que le potentiel en circuit ouvert de l'acier X52 diminue rapidement dans les premières heures, puis ralentit avec le temps. Cette allure indique une dissolution spontanée de l'échantillon. Les fluctuations observées sur les courbes, associées à l'instabilité du potentiel, indiquent une corrosion non uniforme (corrosion par piqûres).

A pH acide (4 et 5), le potentiel se déplace vers des valeurs plus négatives (-0,67 V/Ag-AgCl et -0,65 V/ Ag-AgCl, respectivement) comparé au potentiel pour la solution neutre (pH 7). Dans le cas du pH alcalin, l'OCP se stabilise à des valeurs plus nobles tout en augmentant avec le pH (-0,64 et -0,635 V/Ag-AgCl pour pH 8 et 10, respectivement). D'après le diagramme E-pH du fer (Fig. I.7) [110], dans cette gamme de pH, une couche d'oxydes-hydroxydes de fer se forme et ralentit la vitesse de corrosion. A pH 10 on remarque que le potentiel de corrosion de l'acier est stable à la valeur la plus noble, jusqu'à 22 heures d'immersion puis il diminue dans les dernières heures, ceci peut être attribué au détachement des produits formés à la surface d'où une activation de la corrosion. La couche de passivation du fer est connue pour être poreuse et peu adhérente ; sa rupture met à nue la surface de l'acier et l'expose ainsi aux agents corrosifs de la solution d'où l'augmentation de la dissolution.

III.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats de SIE pour l'acier X52 dans une solution de sol simulé NS4 à différents niveaux de pH après 24 heures d'immersion, sont présentés à la figure III.11. Les valeurs des paramètres électriques obtenues après ajustement avec le CEE (Fig.III.2d) sont présentées dans le tableau III.6.



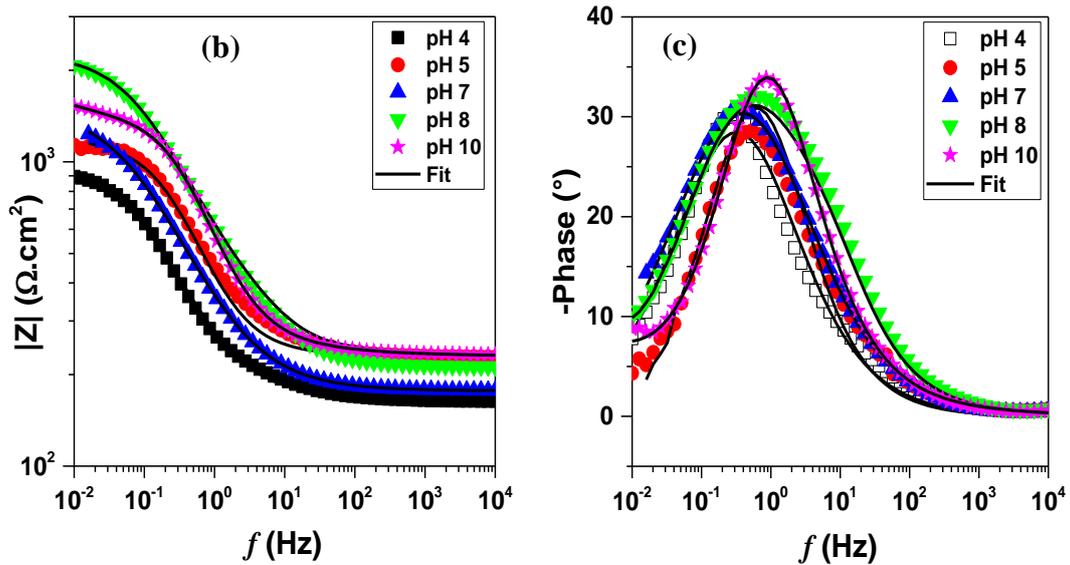


Figure III. 11 : Diagrammes de a) Nyquist, b) et c) Bode de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différents pH.

Tous les diagrammes d'impédance obtenus à différentes valeurs de pH (4, 5 et 8), sont identiques à ceux de la figure III.2; un demi-cercle incomplet et déprimé. On constate que la taille du diamètre (R_{tc}) augmente avec le pH de la solution de sol simulé NS4 jusqu'à atteindre une valeur maximale à pH 8, indiquant une vitesse de corrosion la plus faible dans ces conditions [78].

A pH 10, le demi-cercle diminue par rapport à celui obtenu à pH 8, ce qui indique une augmentation de la vitesse de corrosion. Ceci est en accord avec les mesures d'OCP qui prévoient une augmentation de la dissolution suite à la rupture de la couche de passivation.

A basse fréquence, l'apparition d'un début du processus de diffusion est probablement due à la diffusion de l'oxygène à travers la couche poreuse de produits de corrosion. Les valeurs de n sont inférieures à 1 (entre 0,62 et 0,79), ce qui signifie que la surface est réellement hétérogène avec l'implication du régime de diffusion. Les valeurs de la capacité de double couche sont en accord : une augmentation jusqu'à pH 8 puis une diminution à pH 10 sont associées à la diminution puis l'augmentation de la surface active.

Tableau III. 6 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes valeurs de pH, en utilisant le circuit de la figure III.2d.

pH	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		$10^4 Q$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n	
4	166	18	0,69	0,85
5	231	8,2	0,79	0,95
7	177	12	0,64	1,36
8	155	14	0,64	1,67
10	235	5,2	0,76	1,31

III.2.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

La figure III.12 illustre les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 dans la solution de sol simulé (NS4) obtenues après 24 heures d'immersion à température ambiante en faisant varier le pH de 4 à 10. Le tableau III.7 présente les valeurs des paramètres obtenus à partir de ces courbes.

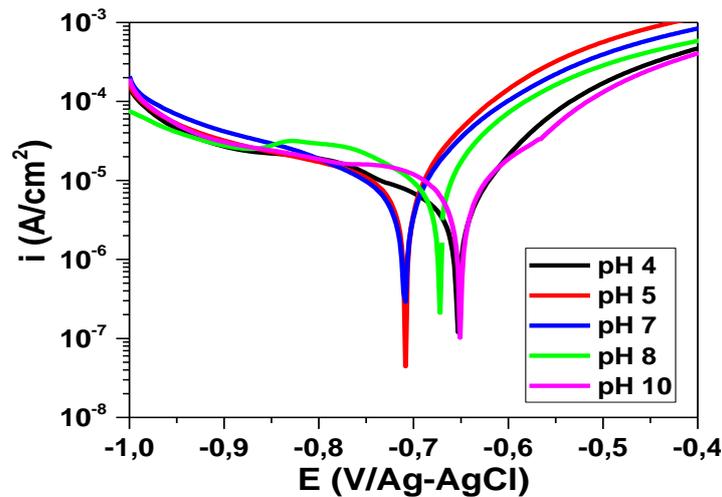


Figure III. 12 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes valeurs de pH.

Dans la gamme de pH étudiée, toutes les courbes de polarisation ont la même forme indiquant un même processus de corrosion et montrent une augmentation considérable de l'activité de corrosion en fonction du pH dans les environnements acides (pH 4 et 5) et alcalins (pH 8 et 10). La densité de courant limite cathodique est pratiquement identique en fonction du pH. La densité de courant anodique est faible aux valeurs de pH (4, 8 et 10) par rapport à la valeur de pH neutre (7) par contre elle augmente légèrement à pH 5.

Tableau III. 7 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes valeurs de pH.

pH	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	b_a (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)
4	-652	11,0	660	73	2598	128
5	-708	10,0	388	90	3176	116
7	-708	6,0	182	79	3991	69,8
8	-673	8,3	191	89	3180	96,5
10	-650	14,5	490	100	2490	169

D'après les résultats, reportés dans le tableau (III.7) ci-dessus, les valeurs de la densité de courant de corrosion obtenues par extrapolation des portions linéaires des branches cathodiques et anodiques des courbes de Tafel au point d'intersection à E_{corr} sont élevées dans les environnements acides (pH 4 et 5), puis ils diminuent à mesure que le milieu devient neutre. Cependant, lorsqu'on augmente le pH de la solution, on enregistre une augmentation de la vitesse de corrosion (Fig. III.13) due au détachement des produits formés à la surface provoquant une activation de la corrosion. En résumé, i_{corr} qui est inversement proportionnel à R_p et proportionnel à la vitesse de corrosion, augmente avec l'acidité et l'alcalinité de l'environnement du sol (Fig. III.13), ce qui est en accord avec les résultats précédents.

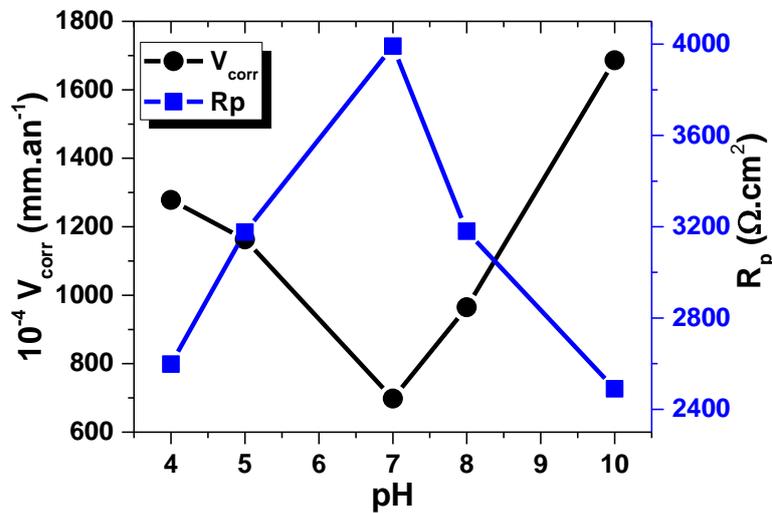


Figure III. 13 : Évolutions de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes valeurs de pH.

Il est clair que les tendances des deux courbes (vitesse de corrosion et résistance de polarisation) en fonction du pH sont opposées. Dans un environnement acide et alcalin, la

vitesse de corrosion de l'acier est significative, ce qui nous amène à conclure que l'acidité du sol est un paramètre très important et influe considérablement sur les canalisations enterrées.

III.3. Influence de la température

La capacité de résistance de l'acier API X52 est également étudiée aux différentes températures 25, 35, 45 et 55 °C dans la solution de sol simulé NS4 de pH 8,3 durant 6 heures d'immersion.

III.3.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

La Figure III.14 montre l'évolution de l'OCP de l'acier X52 en fonction de la température. La valeur de l'OCP passe à des valeurs très négatives lorsque la température augmente de 25 °C à 55 °C et les valeurs diminuent progressivement de -0,63 à -0,67 V/Ag/AgCl, respectivement. Cette observation indique une augmentation de la dissolution et de la corrosion de l'acier X52 avec la température, avant d'atteindre un état quasi-stationnaire.

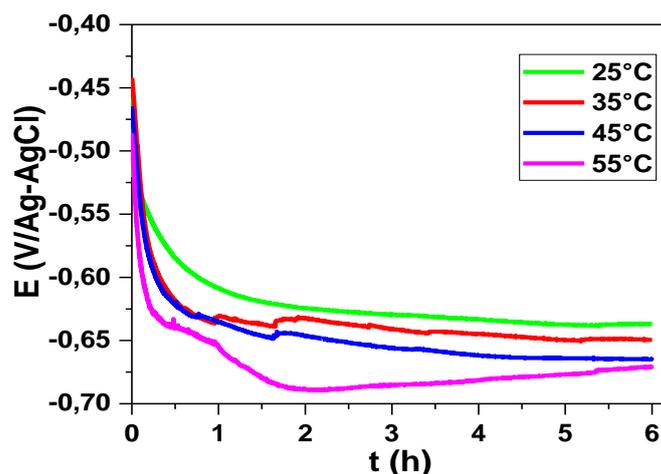


Figure III. 14 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 à différentes températures.

III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure III.15 montre les tracés de Nyquist et Bode de l'acier obtenus après 6 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH = 8,3, à différentes températures. Les données de SIE sont mieux adaptées au circuit électrique équivalent (CEE), montré en Figure III.2d et les valeurs d'ajustement sont présentées dans le Tableau III.8.

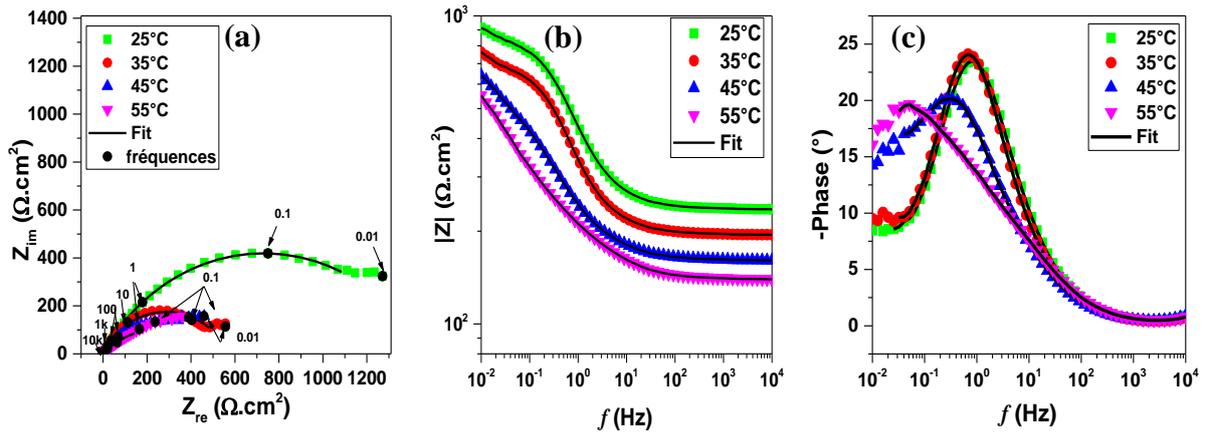


Figure III. 15 : Diagrammes de a) Nyquist, b) et c) Bode de l'acier X52 après 6 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH = 8,3 à différentes températures.

Comme prévu l'élévation de la température provoque une diminution des valeurs de l'impédance (Fig. III.15a et b), ce qui est en accord avec une activation de la corrosion de l'acier. Il est également important de noter une nette évolution de la forme générale des graphiques lorsque la température augmente. À basse température, la courbe a une forme semi-circulaire unique et définie, mais à haute température, la courbe montre une diminution de la forme semi-circulaire. Le pic de l'angle de phase (Fig. III.15c) s'aplatit et se déplace vers les basses fréquences, ce qui indique que la couche de produits de corrosion produite à des températures plus élevées est plus mince que celle formée à des températures plus basses.

Le tableau III.8 montre clairement que les valeurs des résistances R_s et R_{tc} diminuent progressivement avec l'augmentation de la température, ce qui peut être dû à l'augmentation de l'activité ionique dans la solution suite à l'augmentation de la dissolution de l'acier. Ce résultat est en bon accord avec l'étude de Okonkwo *et al.* [165].

La diminution des valeurs de n (de 0,66 à 0,49) avec la température indique une augmentation de la contribution de la diffusion et de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode, comme on peut l'observer sur les micrographies MEB montrées ci-dessous (Fig. III.19).

Tableau III. 8 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X52 après 6 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes températures.

T (°C)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE _{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)
		$10^3 Q$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n	
25	267	0,84	0,66	1,46
35	195	1,30	0,70	0,57
45	160	2,90	0,59	0,55
55	138	4,40	0,49	0,54

III.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

La figure III.16 montre les courbes de polarisation de l'acier X52 à différentes températures (25°C à 55°C) dans la solution de sol simulé (NS4). Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues à partir des courbes de polarisation sont résumées dans le tableau III.9.

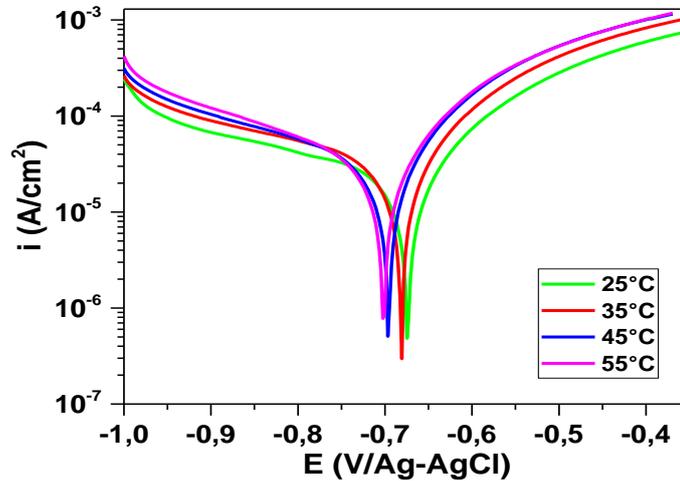


Figure III. 16 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après 6 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH = 8,3 à différentes températures.

Dans la gamme de températures étudiée, les courbes de polarisation ont la même allure ce qui indique un mécanisme identique. La branche anodique est caractéristique d'une corrosion active, sans phénomène de passivation et dont les densités de courant augmentent et les pentes de Tafel, b_a , diminuent avec la température. Du côté cathodique l'amplitude du palier de diffusion de l'oxygène augmente et la pente de Tafel, b_c , diminue, indiquant une accélération du processus de transport de matière. L'augmentation de la température déplace les courbes de polarisation vers des potentiels plus cathodiques en accord avec les résultats des mesures de l'OCP, ce qui indique que le processus de corrosion est contrôlé par la réduction cathodique de l'oxygène.

Tableau III. 9 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X52 après 6 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes températures.

T (°C)	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	b_a (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)
25	-675	20	480	140	2,36	233
35	-680	23	460	145	2,09	267
45	-695	28	380	130	1,50	326
55	-705	30	310	130	1,33	349

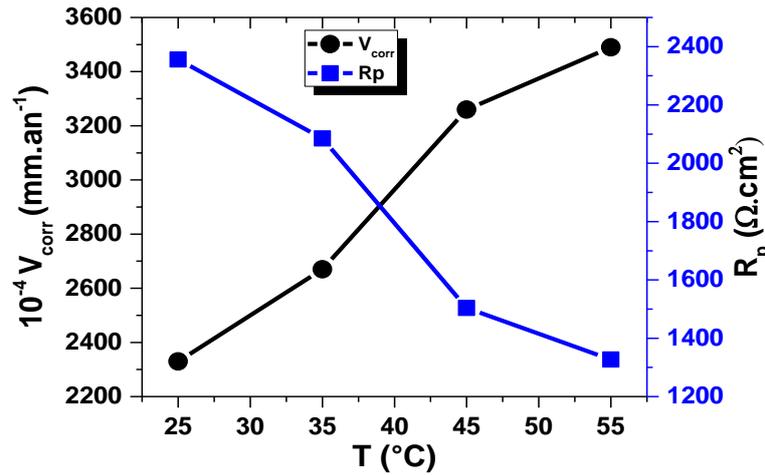


Figure III. 17 : Évolutions de la vitesse de corrosion et de la résistance de polarisation de l'acier X52 après 6 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH = 8,3 à différentes températures.

Une augmentation de la température de 10 °C conduit à une augmentation linéaire des densités de courant de corrosion et donc de la vitesse de corrosion [166], inversement à la résistance de polarisation (Tab. III.9). Cette évolution est clairement visible en traçant (Fig. III.17) les deux paramètres en fonction de la température [54,72,75]. Ce résultat est bien corrélé avec ceux des techniques précédentes (OCP et SIE) et confirme que la variation de température dans le sol entourant la canalisation conduit à une dégradation significative de celle-ci.

La formule d'Arrhenius [167] est utilisée pour déterminer l'énergie d'activation du processus de corrosion :

$$\ln(i_{\text{corr}}) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III.13})$$

Où A est la constante d'Arrhenius, R est la constante molaire des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T(K) la température de la solution, E_a (J.mol⁻¹) représente l'énergie d'activation de la réaction de corrosion.

La figure III.18 représente les tracés des densités de courant en fonction de la température selon l'équation III.12. Il est clair que la dépendance entre la vitesse de corrosion et la température suit la loi d'Arrhenius. La valeur ajustée de E_a est déterminée à partir de la pente du tracé d'Arrhenius, elle est égale à 11,5 kJ.mol⁻¹ avec R² = 0,98 et A = 2,1.10³ A.cm⁻². Cette valeur est en accord avec la valeur rapportée par Benmoussa et al. [72] (13,91 kJ.mol⁻¹) pour la corrosion de l'acier dans un sol neutre (pH = 6,7). Cependant, cette valeur est faible par rapport à la valeur de l'énergie d'activation de la corrosion de l'acier dans des solutions de sol simulé obtenues par Ikpi et al. [75] 47,01 kJ.mol⁻¹ et 42,96 kJ.mol⁻¹ dans des sols acides et

pouvant atteindre une valeur de 60 kJ.mol^{-1} selon Larabi et al. [168,169], en présence d'inhibiteurs elle est de l'ordre de $41,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'après Aljbour [170]

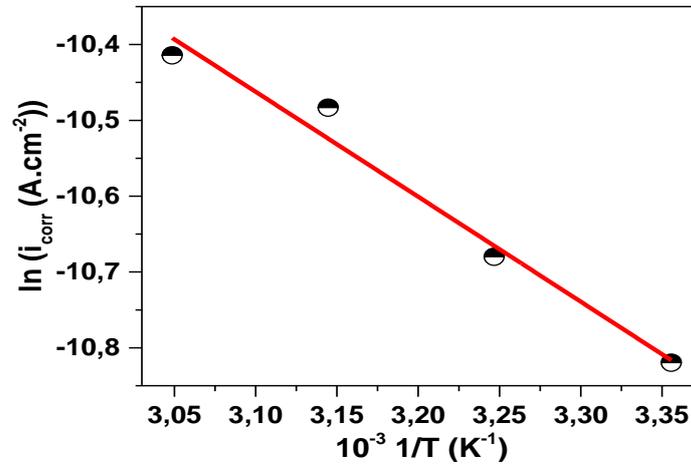


Figure III. 18 : Courbe d'Arrhenius obtenue pour l'acier X52 après 6 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 à différentes températures.

III.3.4. Etat de surface de l'acier X52 après corrosion

Les morphologies de surface des échantillons d'acier X52 après 6 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 de pH 8,3, sont illustrées en figure III.19 à 25 °C et 45 °C.

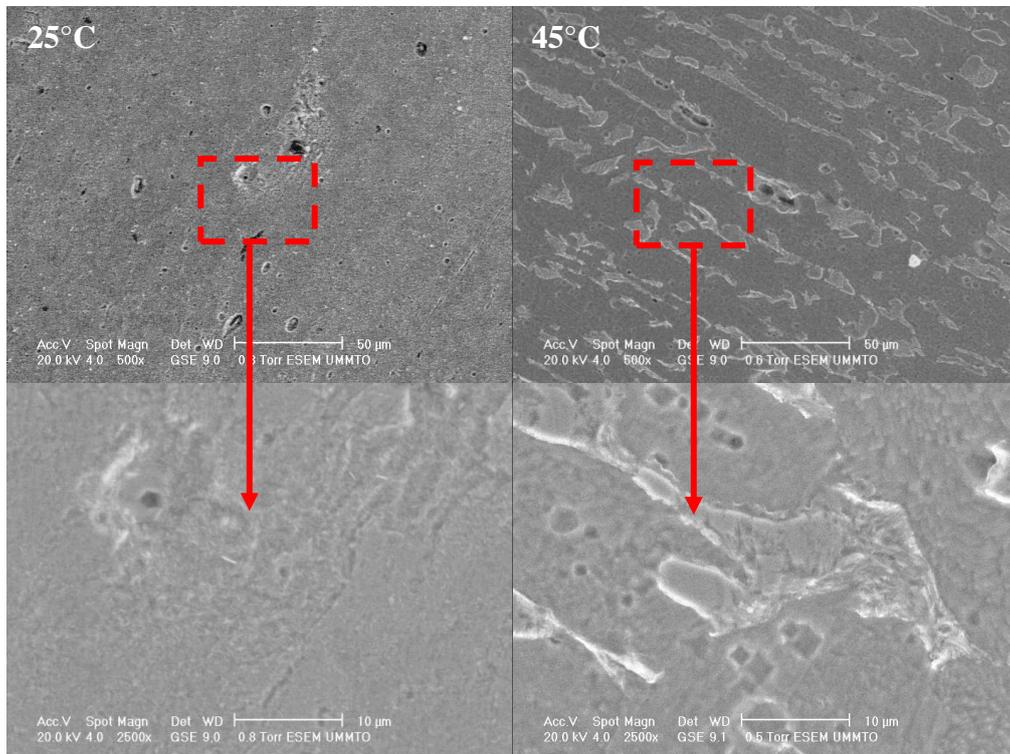


Figure III. 19 : Micrographies MEB des surfaces corrodées de l'acier X52 après 6 h d'immersion dans la solution de sol simulé NS4, à 25 °C et 45 °C.

Les images MEB à 25 °C et 45 °C montrent des surfaces corrodées. L'observation à 25 °C, montre une corrosion par piqûres et lorsque la température atteint 45 °C, la surface devient rugueuse, indiquant une augmentation de la corrosion avec la possibilité que les piqûres se combinent pour former une corrosion uniforme.

III.4. Influence de l'extrait aqueux de sol

Une étude comparative a été réalisée dans deux solutions différentes (extrait aqueux de sol et solution de sol simulé NS4) de pH = 7,5, pendant 24 heures d'immersion à 25 °C.

III.4.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

La Figure III.20 montre le potentiel en circuit ouvert de l'acier de pipeline X52 pendant 24 h d'exposition dans la solution de sol simulé NS4 et dans l'extrait aqueux de sol de pH = 7,5.

On remarque que l'OCP de l'échantillon présente la même allure pour les 2 solutions, à savoir une diminution rapide dans les premières heures de l'immersion, ce qui est synonyme d'une dissolution rapide de l'acier. Après 5 heures d'immersion, un état quasi-stationnaire est atteint avec une valeur de -0,64 V/Ag-AgCl dans la solution de sol simulé NS4, plus négative que la valeur obtenue dans l'extrait aqueux de sol (-0,58 V/AgCl), ce qui signifie que la solution de sol simulé NS4 est la plus corrosive des deux.

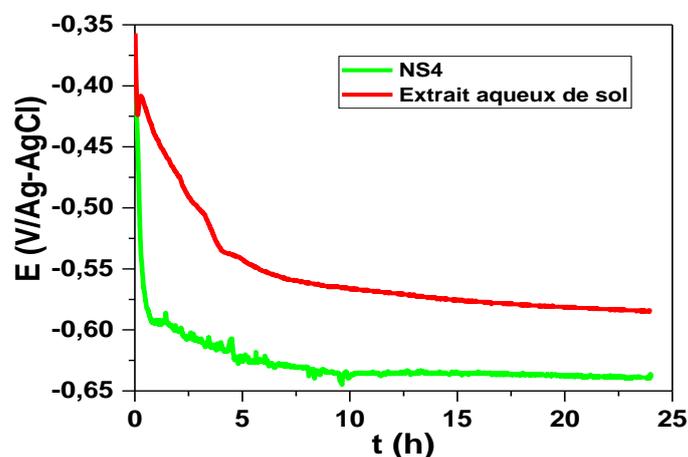


Figure III. 20 : Évolution du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol de pH 7,5.

III.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures par SIE de l'acier X52 effectuées à l'OCP et après 24 heures d'immersion dans les deux milieux corrosifs (la solution de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol) de pH = 7,5, sont présentées en figure III.21. Les paramètres de SIE obtenus par ajustement selon leur

meilleure adaptation au modèle de circuit équivalent présenté dans la figure III.2d, sont listés dans le tableau III.10.

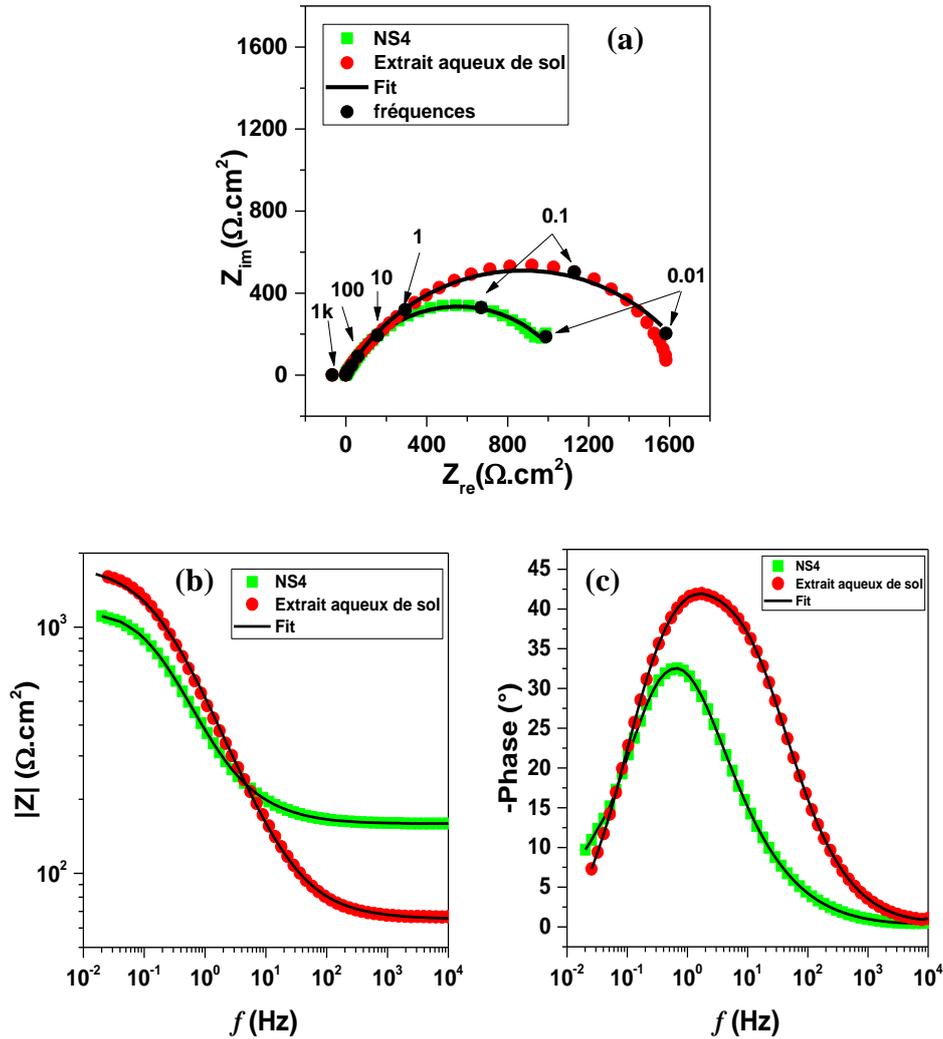


Figure III. 21 : Diagrammes de (a) Nyquist et de (b, c) Bode pour l'acier X52 à l'OCP après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol de pH 7,5.

Les paramètres énumérés dans le tableau III.10 présentent une valeur de la résistance de polarisation, R_{ic} , plus faible et une valeur de Q plus élevée dans la solution de sol simulé NS4 comparativement à l'extrait aqueux de sol. Ceci indique une dissolution de la couche passive et une accélération de la corrosion de l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'OCP.

Tableau III. 10 : Paramètres électriques obtenus par ajustement des données de SIE de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol de pH 7,5.

Solution	R_s ($\Omega.cm^2$)	$\frac{CPE_{dc}}{10^3 Q}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)
		n		
Solution de sol simulé NS4	127	0,92	0,69	1,11
Extrait aqueux de sol	65	0,52	0,67	1,75

III.4.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

La Figure III.22 montre les courbes de polarisation obtenues pour l'acier X52 dans la solution de sol simulé NS4 et dans l'extrait aqueux de sol après 24 heures d'immersion et les paramètres correspondant à la courbe de polarisation sont reportés dans le Tableau III.11.

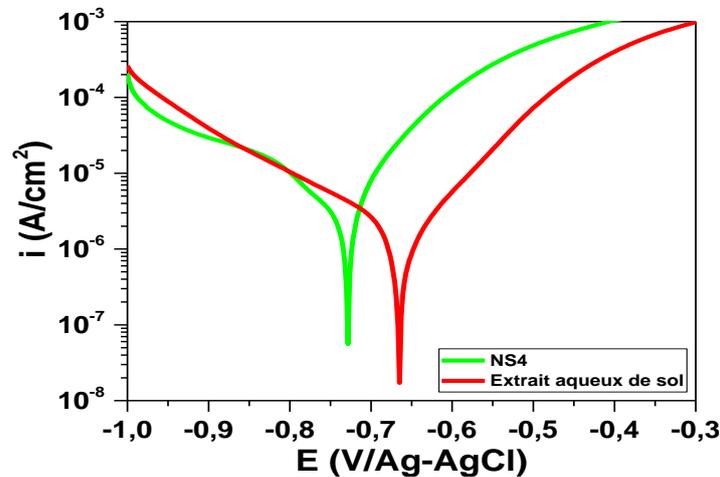


Figure III. 22 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans les solutions, solution de sol simulé et l'extrait aqueux de sol de pH 7,5.

Il ressort clairement de la Figure III.22 que l'acier X52 dans les deux solutions est dans un état de dissolution active sans phénomène de passivation. On observe un potentiel de corrosion plus négatif dans la solution de sol simulé NS4 et une augmentation de la densité de courant de corrosion comparativement à l'extrait aqueux de sol.

De plus, selon les paramètres électrochimiques résumés dans le tableau III.11, la solution de sol simulé NS4 est plus agressive que l'extrait aqueux de sol, puisque les valeurs obtenues de i_{corr} et V_{corr} sont plus élevées inversement à la valeur de R_p qui est plus faible. La valeur de E_{corr} plus négative que celle obtenues dans l'extrait aqueux de sol, est en accord avec les résultats de Lins *et al.* [70]. Les résultats des courbes de polarisation sont en bon accord avec ceux obtenus par les mesures d'OCP et de SIE.

Tableau III. 11 : Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X52 après 24 heures d'immersion dans la solution de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol.

Solution	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	b_a (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)
Solution NS4	-728	8,1	296	109	4,3	94,2
Extrait aqueux de sol	-665	2,0	187	96	13,8	23,3

III.5. Analyse de surface par MEB / EDX

Les micrographies MEB et l'analyse EDS des surfaces corrodées de l'acier API X52 après 5 jours de corrosion libre dans la solution de sol simulé NS4 et l'extrait aqueux de sol, sont présentées en figure III.23.

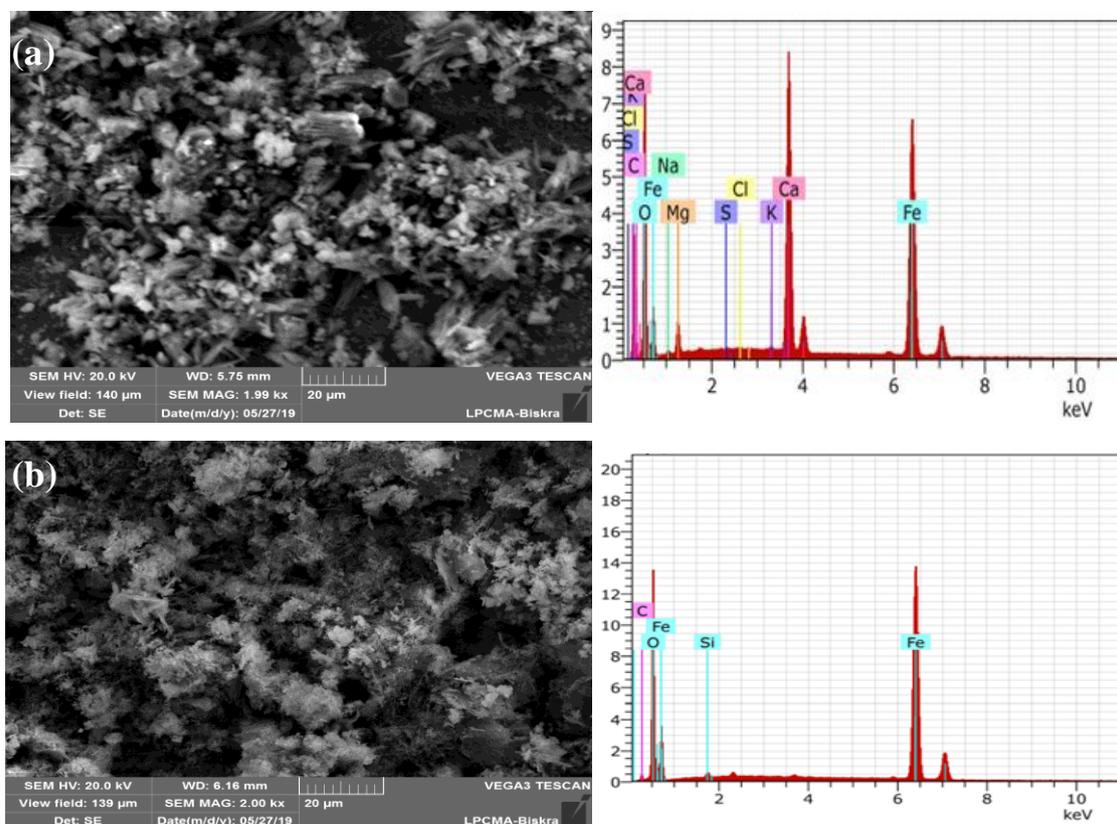


Figure III. 23 : Micrographies MEB et analyse EDS des surfaces corrodées de l'acier X52 après 5 jours d'immersion dans (a) une solution de sol simulé NS4 et (b) un extrait aqueux de sol.

Les résultats du MEB (Fig. III.23) confirment que les surfaces des échantillons d'acier ont été corrodées dans les deux solutions d'essai. La surface totale est couverte de produits de corrosion de topographie irrégulière et poreuse. L'analyse EDS de l'échantillon corrodé dans la solution de sol simulé (image (a)) montre des pics de haute intensité relatifs aux éléments

fer, oxygène et calcium avec un faible pic de Mg, indiquant la présence d'oxydes de fer avec des sels en combinaison. L'échantillon corrodé dans l'extrait aqueux de sol (image (b)), en plus des pics de fer et d'oxygène, présente un faible pic relatif au silicium, c'est-à-dire que les produits de corrosion sont principalement des oxydes de fer. Au final, on peut conclure que la solution de sol simulé NS4 est plus corrosive que l'extrait aqueux de sol en raison de la forte concentration en sels de calcium et de magnésium. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'étude électrochimique.

Conclusion

Dans cette partie du travail, le comportement en corrosion électrochimique des aciers de pipeline X52 et X60 dans des solutions simulant le sol, a été étudié et nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- En plus du temps d'immersion, les paramètres du sol tels que le pH et la température du sol peuvent affecter de manière significative la corrosion de l'acier enterré dans le sol.
- Comparé au comportement en solution neutre ($\text{pH} = 7$), la corrosion de l'acier X52 augmente, inversement à la résistance de polarisation qui diminue, lorsque le sol est acide ou alcalin et lorsque la température augmente.
- Inversement à la résistance de polarisation qui augmente, la vitesse de corrosion de l'acier X52 diminue avec le temps jusqu'à 3 jours puis la corrosion augmente. Le même résultat est obtenu pour l'acier X60. Ceci suggère la formation et l'épaississement d'un film de produits de corrosion à la surface de l'acier qui forme une barrière à la dissolution de l'acier.
- L'acier de type X52 présente une résistance à la corrosion supérieure à celle de l'acier X60 (R_{ic} faible ; teneur en fer, vitesse de corrosion et conductivité électrique élevées). Cependant l'acier X60 est le plus utilisé par la compagnie Sonatrach du fait qu'il est le moins cher. Pour cette raison le choix a été porté sur l'acier X60 pour la poursuite de notre travail.
- L'étude comparative de la solution de sol simulé NS4 et de l'extrait aqueux de sol a permis de conclure que la solution de sol simulé NS4 est plus corrosive que l'extrait aqueux de sol en raison de sa forte concentration en ions.

Chapitre IV

Evaluation de l'effet de la polarisation cathodique sur le comportement de l'acier X60

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différents résultats expérimentaux de l'étude de l'effet du potentiel cathodique (surtensions faibles et élevées) sur le comportement à la corrosion de l'acier de pipeline X60 afin d'évaluer la sensibilité de l'acier en présence d'hydrogène dans un environnement de sol simulé (solution NS4). La relation entre la polarisation cathodique, l'évolution de l'hydrogène et la formation de dépôts calcaires sur l'acier du pipeline X60 ont été également examinées.

IV.1. Comportement de l'acier X60 sous polarisation cathodique

IV.1.1. Chronoampérométrie

Afin de maintenir un certain potentiel imposé à l'acier X60 dans une solution de sol simulé, des mesures de chronoampérométrie (courant cathodique en fonction du temps) illustrées à la Figure IV.1, ont été effectuées pour étudier le processus cathodique sur la surface de l'acier X60 polarisée à différents potentiels. On remarque que la densité de courant cathodique, rapportée comme une entité positive, a diminué immédiatement après l'application du potentiel sélectionné. Le plateau de courant est atteint après environ 1 h à 3 h de polarisation à faibles potentiels (de -0,8 à -1,0 V), mais à des surtensions élevées (inférieures à -1,0 V), l'état stationnaire n'est pas atteint. On peut voir que la densité de courant a augmenté avec la surtension cathodique. En général, la vitesse des réactions se produisant à l'interface électrode-solution est déterminée par la densité de courant. Dans ce cas, la vitesse de réaction est liée aux réactions électrochimiques possibles, à la concentration et au transport des réactifs et des produits. Il y a deux réactions possibles dans la gamme de potentiels testés et le produit principal des réactions cathodiques est les ions OH^- (Eq. III.10 et III.11). Dans la gamme de potentiels de -0,8 à -1,0 V/ECS sans surprotection, les courbes sont similaires ; la densité de courant diminue rapidement durant les premières heures, puis se stabilise à une valeur stationnaire proche de $25 \mu A \cdot cm^{-2}$, ceci est attribué à une limitation du courant total par le transport de la matière active qui est l'oxygène dissous. De plus, nous pouvons considérer que l'hydrogène atomique ne se forme pas facilement à ces valeurs de surtension et que ce sont la réduction et la diffusion de l'oxygène qui contrôlent et dominent le processus cathodique, selon l'équation (III.10).

Les courbes obtenues pour des potentiels plus cathodiques (inférieures à -1,2 V/ECS), sont différentes ; la densité de courant augmente légèrement après environ 20 h, indiquant que la valeur imposée est un seuil de potentiel. Ce comportement est associé à la réduction de l'eau, c'est-à-dire à l'évolution de l'hydrogène à partir de la réduction de l'eau (Eq. III.11), ajoutée à la réduction de l'oxygène [44].

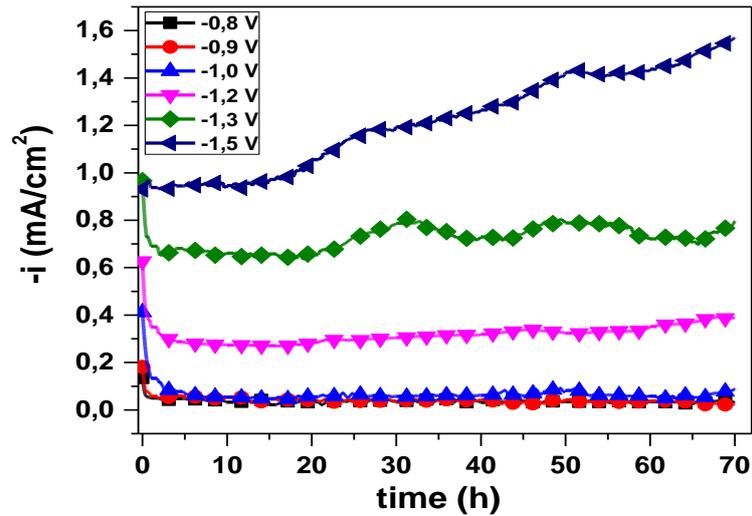
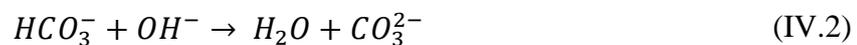


Figure IV. 1 : Courbes courant-temps de l'acier de pipeline X60 dans la solution NS4 à différents potentiels cathodiques appliqués.

Aux potentiels plus négatifs (-1,3 et -1,5 V/ECS) (condition de surprotection), le courant augmente considérablement en raison du développement de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH), qui est alors le principal processus cathodique. De plus, l'augmentation du courant est une caractéristique importante qui implique une augmentation de la surface active et un faible dépôt de carbonate de calcium [164,171,172]. Il est important de noter que la surprotection cathodique induit en même temps la fragilisation de la conduite en acier par hydrogène. La polarisation à des potentiels suffisamment cathodiques peut générer la production d'ions OH^- et leur accumulation à la surface de l'acier selon les équations (III.10) et (III.11) [44,173]. L'alcalinisation provoque la précipitation de composés faiblement solubles, tels que $\text{CaCO}_{3(s)}$, $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ etc. selon les réactions suivantes [174] :



Si la REH est intense, elle pourra diminuer le processus de croissance des cristaux sur la surface de l'électrode et induire une forte porosité dans la couche de produits formée [44,175].

La précipitation des dépôts forme une barrière à la surface de l'acier qui limite le transport des ions hydroxyde. Selon Barchiche et *al.* [44] le potentiel d'acier diminue avec l'augmentation du pH. Pour une valeur de potentiel de -0,85 V/ECS, le pH local est de 9. Pour les sols

sableux aérés, la réduction de l'oxygène va contrôler le potentiel de l'acier donnant une valeur supérieure à $-0,85$ V/ECS et il n'est pas possible de déterminer le pH local [173].

IV.1.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de SIE ont été effectuées sur l'acier polarisé pour différentes durées à différents potentiels cathodiques sélectionnés à partir de la courbe de polarisation obtenue précédemment (Fig. III.7). Un échantillon en corrosion libre est considéré comme une référence (Fig. III.3).

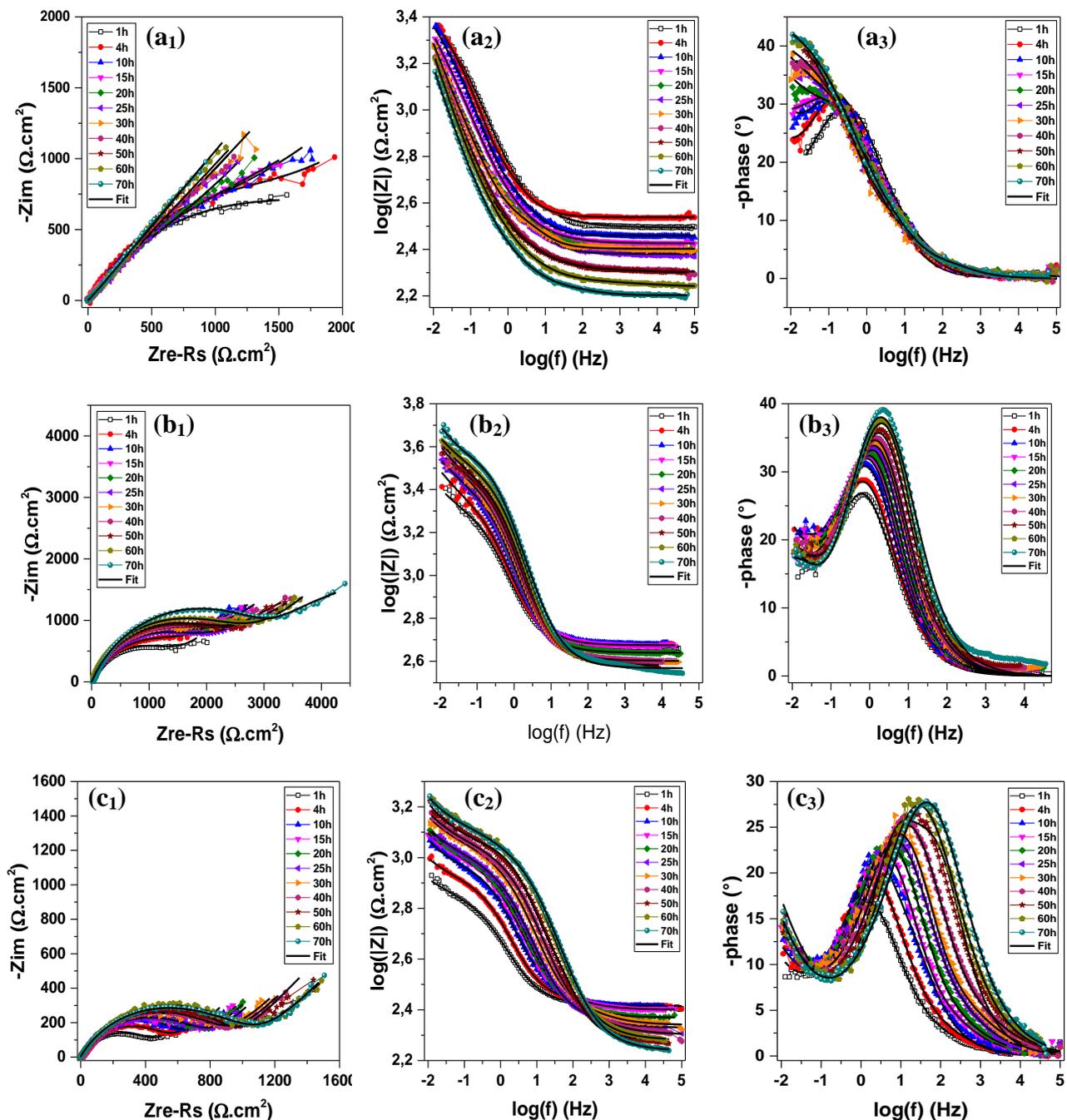
La figure IV.2 montre les diagrammes de Nyquist et de Bode en fonction du temps de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 pour différents potentiels cathodiques, $-0,8$; $-0,9$; $-1,0$; $-1,2$; $-1,5$ V/ECS. D'une manière générale, on peut voir que la forme des diagrammes varie avec le temps et les potentiels cathodiques.

Il apparaît sur la Figure IV.2 a₁ que la forme des diagrammes de Nyquist obtenus à $-0,8$ V/ECS, change avec le temps. Pour les temps courts ($t < 20$ h), ces diagrammes sont caractérisés par une boucle capacitive aplatie. Cette boucle est constituée de deux boucles non résolues, une en haute fréquence (HF) due à l'activation, une en basse fréquence (BF) due à la diffusion [176]. Ensuite, lorsque le temps de polarisation augmente, les diagrammes tendent vers une ligne droite proche de 45° , indiquant un contrôle par diffusion de l'oxygène dissous. Les diagrammes obtenus pour une électrode polarisée jusqu'à $-1,0$ V/ECS (Figs. IV.2b₁ et 2c₁), sont caractérisés par deux boucles superposées quel que soit le temps de polarisation ; une boucle capacitive aplatie en haute fréquence suivie à basse fréquence d'une ligne droite de Warburg. La taille de la boucle HF augmente avec le temps de polarisation ce qui indique la croissance du film en corrélation avec la diminution du courant (Fig. IV.1) due à la difficulté pour les molécules d'oxygène d'atteindre la surface. Cependant, ces boucles restent plus petites que celles observées à $-0,8$ V/ECS. On peut donc supposer que la forme des diagrammes est due à l'activation de la réduction de H_2O en parallèle à la réduction de l'oxygène [44].

A $-1,2$ V/ECS (Fig. IV.2d₁), les diagrammes évoluent vers une seule boucle capacitive aplatie quel que soit le temps de polarisation. La ligne droite de Warburg dans le tracé de Nyquist n'est pas observée. La taille de la boucle augmente au premier jour puis diminue avec le temps et on remarque également sa diminution en fonction de la polarisation cathodique. Ce

comportement est associé à la cinétique de REH et à la surface partiellement bloquée, selon Barbiche *et al.* [44].

Lorsque le potentiel cathodique est encore déplacé négativement vers -1,3 et -1,5 V/ECS (Figs. IV.2e₁ et f₁), on remarque un demi-cercle aplati qui n'augmente pratiquement pas avec le temps, avec une dispersion des mesures d'impédance due à un dégagement important d'hydrogène (REH). Le processus d'aplatissement du tracé de Nyquist avec la PC, est plus rapide en raison d'une polarisation plus élevée et d'une concentration plus importante d'ions OH⁻, ce qui entraîne une évolution plus rapide de la surface [115].



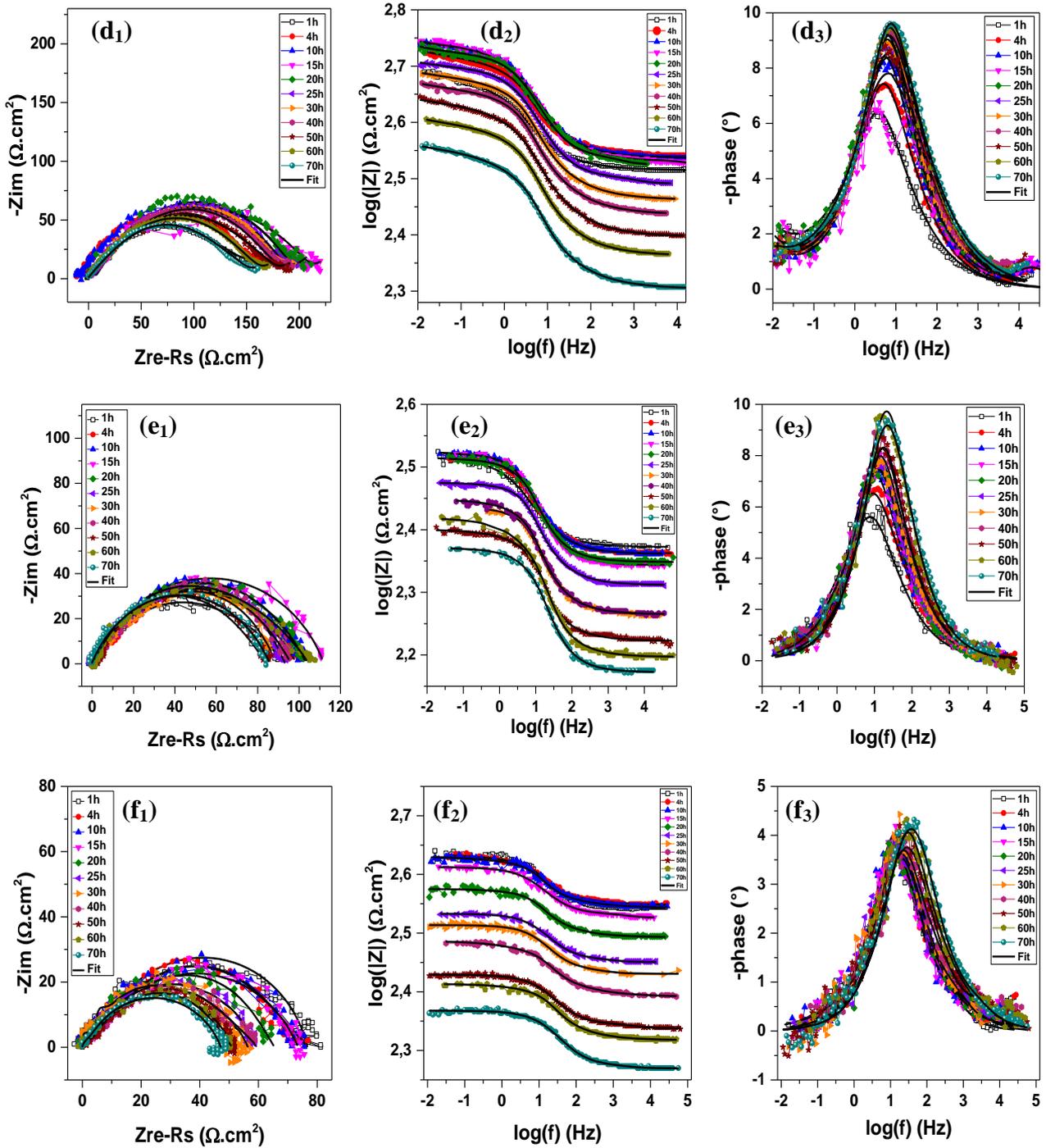


Figure IV. 2 : Diagrammes d'impédance de l'acier X60 dans la solution NS4 à différents potentiels cathodiques appliqués : (a) $-0,8$ V, (b) $-0,9$ V, (c) $-1,0$ V, (d) $-1,2$ V, (e) $-1,3$ V, (f) $-1,5$ V, en fonction du temps.

De plus, les diagrammes de Bode montrent deux constantes de temps de relaxation, associées au contrôle activation-diffusion. Les valeurs du module d'impédance $|Z|$ à la limite BF, représentant la résistance de polarisation (R_p) est élevée pour des surtensions faibles (Figs. IV.2a₂, b₂ et c₂). Inversement, à des surtensions plus élevées (Figs. IV.2 d₂, e₂ et f₂), la diminution du module est associée à une diminution de la résistance. L'apparition d'un plateau

à basses fréquences avec de faibles valeurs d'impédance dans le spectre de Bode (les spectres de Nyquist forment des demi-cercles pleins), suggère une surprotection, selon Narozny et al. [115]. D'autre part, un "pic" dans l'angle de phase correspond à une constante de temps du système. Les diagrammes de Bode de l'angle de phase (Fig. IV.2 a₃, b₃, c₃, d₃, e₃, f₃) montrent deux constantes de temps. La constante de temps HF (pic) est presque la même pour tous les potentiels sauf pour -0,8 V (entre 3,16 et 100 Hz). Le processus associé devient plus lent lorsque le "pic" associé se déplace vers des fréquences plus basses. Les valeurs de l'angle de phase sont inférieures à 90°, ce qui indique la présence des inhomogénéités de la surface. Le pic de phase se déplace avec le temps vers des valeurs élevées quel que soit le potentiel de polarisation, et il diminue avec le potentiel cathodique avec une dispersion des points et un rétrécissement des pics. Ceci peut être attribué à une diminution de la résistance à la polarisation due à l'affaiblissement des films de surface, suite à une forte évolution de l'hydrogène adsorbé qui provoque un blocage des électrodes à des potentiels très cathodiques. Pour les conditions de surprotection (-1,3 à -1,5 V), pendant toute l'exposition, une seule constante de temps est observée (un pic unique qui décroît jusqu'à 0°).

Après plusieurs essais de simulation avec le logiciel ZSimpWin, les modèles de circuits électriques équivalents (CEE), présentés en figure IV.3, ont été proposés avec deux constantes de temps pour s'adapter aux diagrammes d'impédance obtenus sous PC. Les paramètres électriques résultants de l'ajustement, sont présentés dans les tableaux IV.1 - IV.6.

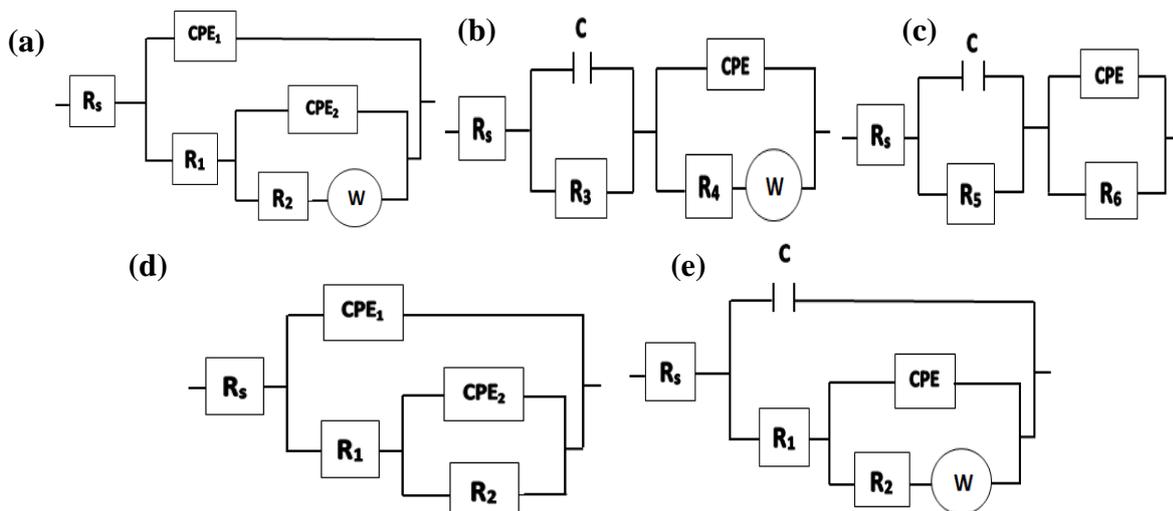


Figure IV. 3 : Circuits équivalents utilisés pour simuler les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4.

Le CEE de la figure IV.3a est bien adapté avec une bonne corrélation pour les potentiels de polarisation de -0,8 V à -1,0 V/ECS. Ce circuit équivalent modélise l'interface acier/solution

qui est sous contrôle cinétique mixte (activation et diffusion). Il est composé de R_s , la résistance de solution et R_2 , la résistance de transfert de charge qui modélise la réaction de transfert de charge à la surface de l'électrode. Le CPE_2 (en parallèle avec R_2) correspond aux éléments à phase constante de la double couche utilisés pour modéliser la formation de la double couche à la surface de l'électrode, et pour remplacer la capacité non idéale, lorsque la surface de l'électrode est inhomogène avec le coefficient n comme déphasage [177,178]. W , l'élément de Warburg (en série avec R_2) modélise la diffusion linéaire de l'oxygène vers la surface de l'électrode et à travers les films formés. En outre, pour la deuxième constante de temps, R_1 et CPE_1 en parallèle ont été utilisés pour modéliser la résistance et la capacité de déplacement à travers les pores du film isolant [178–180]. Un modèle à deux circuits en série avec deux constantes de temps a été considéré pour inclure le processus d'adsorption-précipitation à des potentiels très négatifs. Le CEE de la figure IV.3b représente le processus faradique et l'impédance de Warburg à -1,2 V, convenant à une surface avec un film conducteur où les charges se déplacent à travers le film [178,181]. Le circuit de la figure IV.3c convient pour les potentiels de -1,3 et 1,5 V/ECS. Il est formé par un circuit de deux éléments en parallèle, R-C, lié à la porosité du film formé par les espèces adsorbées (H_{ads}) sur la surface de l'électrode, tandis que le second circuit en série formé par R-CPE (en parallèle) est lié à la cinétique de transfert de charge [182,183].

Tableau IV. 1 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -0,8 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3a.

Temps (h)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_1		R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
1	312	$8,56 \times 10^{-4}$	0,60	734	$1,31 \times 10^{-4}$	0,91	1,60	8,71	2,82
4	345	$5,33 \times 10^{-4}$	0,80	409	$8,02 \times 10^{-4}$	0,80	1,34	3,84	3,68
10	288	$4,37 \times 10^{-4}$	0,80	270	$0,89 \times 10^{-4}$	0,80	1,18	2,94	4,96
15	267	$1,15 \times 10^{-4}$	0,62	796	$6,58 \times 10^{-4}$	0,71	1,52	3,36	0,83
20	252	$4,4 \times 10^{-4}$	0,80	147	$12,60 \times 10^{-4}$	0,80	0,667	2,63	4,09
25	240	$4,18 \times 10^{-4}$	0,80	132	$12,29 \times 10^{-4}$	0,80	0,541	2,15	5,03
30	253	$4,88 \times 10^{-4}$	0,80	150	$14,14 \times 10^{-4}$	0,80	0,644	2,19	4,48
40	201	$22,23 \times 10^{-4}$	0,48	224	$0,84 \times 10^{-4}$	0,80	0,224	0,10	2,57
50	199	$2,60 \times 10^{-4}$	0,57	5,72	$12,1 \times 10^{-4}$	0,59	0,164	1,39	1,00
60	173	$6,91 \times 10^{-5}$	0,48	12,5	$8,39 \times 10^{-4}$	0,66	0,168	1,27	1,67
70	160	$2,38 \times 10^{-4}$	0,80	20,6	$6,21 \times 10^{-4}$	0,80	0,056	2,59	1,42

Tableau IV. 2 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -0,9 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3a.

Temps (h)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE ₁		R_1 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
1	464	$2,98 \times 10^{-4}$	0,80	0,615	$2,85 \times 10^{-4}$	0,80	0,865	4,14	2,91
4	475	$1,81 \times 10^{-4}$	0,73	1,906	$3,15 \times 10^{-3}$	0,67	0,986	1,32	6,56
10	479	$3,16 \times 10^{-4}$	0,75	2,260	$2,76 \times 10^{-3}$	0,80	1,263	2,23	2,46
15	473	$2,83 \times 10^{-4}$	0,75	2,413	$2,71 \times 10^{-3}$	0,80	0,883	1,89	1,25
20	436	$2,73 \times 10^{-4}$	0,75	2,356	$3,39 \times 10^{-3}$	0,80	1,619	4,35	1,53
25	401	$2,53 \times 10^{-4}$	0,75	2,316	$3,89 \times 10^{-3}$	0,98	0,533	3,47	1,00
30	399	$2,20 \times 10^{-4}$	0,75	2,387	$2,10 \times 10^{-3}$	0,80	0,751	2,49	3,02
40	400	$2,05 \times 10^{-4}$	0,74	2,683	$3,94 \times 10^{-3}$	0,80	2,398	3,51	4,93
50	381	$1,74 \times 10^{-4}$	0,75	2,697	$2,85 \times 10^{-3}$	0,80	1,495	2,47	5,57
60	372	$1,33 \times 10^{-4}$	0,73	0,263	$1,69 \times 10^{-5}$	0,96	2,499	2,19	0,87
70	370	$1,45 \times 10^{-4}$	0,73	3,628	$4,73 \times 10^{-3}$	0,95	1,765	3,76	9,93

Tableau IV. 3 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,0 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3a.

Temps (h)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE ₁		R_1 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
1	256	$6,70 \times 10^{-4}$	0,64	0,065	$1,69 \times 10^{-4}$	0,80	0,399	21,54	1,51
4	260	$3,84 \times 10^{-4}$	0,67	0,068	$1,64 \times 10^{-4}$	0,76	0,496	15,07	7,04
10	261	$1,69 \times 10^{-4}$	0,80	0,227	$2,92 \times 10^{-4}$	0,80	0,391	9,89	2,81
15	251	$2,79 \times 10^{-4}$	0,64	0,128	$3,96 \times 10^{-5}$	0,88	0,609	10,38	2,18
20	234	$2,34 \times 10^{-4}$	0,64	0,116	$2,79 \times 10^{-5}$	0,86	0,648	9,44	1,08
25	213	$2,19 \times 10^{-4}$	0,62	0,165	$1,71 \times 10^{-5}$	0,89	0,640	9,51	1,68
30	219	$1,81 \times 10^{-4}$	0,60	0,148	$1,73 \times 10^{-5}$	0,89	0,759	8,43	2,95
40	201	$1,35 \times 10^{-4}$	0,60	0,125	$1,56 \times 10^{-5}$	0,83	0,808	7,52	1,88
50	192	$3,25 \times 10^{-5}$	0,8	0,380	$9,88 \times 10^{-5}$	0,80	0,541	5,93	8,36
60	191	$8,29 \times 10^{-5}$	0,65	1,047	$5,12 \times 10^{-3}$	0,50	2,058	1,59	1,77
70	173	$6,58 \times 10^{-5}$	0,65	0,928	$1,18 \times 10^{-3}$	0,56	0,250	5,64	0,99

Tableau IV. 4 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,2 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3b.

Temps (h)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C (F)	R_3 ($\Omega.cm^2$)	CPE		R_4 ($k\Omega.cm^2$)	W ($\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-5}\chi^2$
				Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
1	327	$1,57 \times 10^{-3}$	29,14	$1,70 \times 10^{-3}$	0,57	0,125	0,17	2,03
4	346	$9,82 \times 10^{-4}$	39,29	$9,67 \times 10^{-4}$	0,63	0,134	0,15	2,03
10	344	$7,46 \times 10^{-4}$	52,02	$8,49 \times 10^{-4}$	0,62	0,148	0,22	8,36
15	332	$8,71 \times 10^{-7}$	08,04	$5,12 \times 10^{-4}$	0,67	0,205	0,23	23,0
20	335	$3,84 \times 10^{-5}$	08,11	$4,01 \times 10^{-4}$	0,76	0,185	0,16	16,8
25	310	$2,09 \times 10^{-5}$	06,37	$4,32 \times 10^{-4}$	0,74	0,182	0,22	2,82
30	290	$6,09 \times 10^{-4}$	55,33	$9,48 \times 10^{-4}$	0,58	0,135	0,26	1,39
40	273	$6,64 \times 10^{-4}$	55,33	$9,38 \times 10^{-4}$	0,58	0,130	0,24	3,30
50	249	$7,99 \times 10^{-4}$	38,39	$9,49 \times 10^{-4}$	0,57	0,144	0,31	9,25
60	231	$7,39 \times 10^{-4}$	40,41	$9,78 \times 10^{-4}$	0,59	0,125	0,25	1,61
70	202	$6,74 \times 10^{-4}$	38,61	$13,55 \times 10^{-4}$	0,54	0,118	0,39	2,62

Tableau IV. 5 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,3 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3c.

Temps (h)	R _s (Ω.cm ²)	C (F)	R ₅ (Ω.cm ²)	CPE		R ₆ (Ω.cm ²)	10 ⁻⁵ χ ²
				Q (S.s ⁿ .cm ⁻²)	n		
1	236	1,73×10 ⁻³	11,71	1,42×10 ⁻³	0,63	80,58	9,86
4	230	9,69×10 ⁻⁴	23,87	1,04×10 ⁻³	0,63	75,35	2,22
10	230	5,36×10 ⁻⁴	35,42	1,13×10 ⁻³	0,62	69,05	4,49
15	221	8,84×10 ⁻⁵	2,01	3,96×10 ⁻⁴	0,77	110,1	8,60
20	223	6,24×10 ⁻⁴	25,96	7,29×10 ⁻⁴	0,68	77,78	6,94
25	205	5,11×10 ⁻⁴	34,31	7,76×10 ⁻⁴	0,65	59,35	3,77
30	184	4,09×10 ⁻⁴	36,25	9,39×10 ⁻⁴	0,63	53,74	4,71
40	184	4,13×10 ⁻⁴	31,60	9,18×10 ⁻⁴	0,64	65,00	9,92
50	167	3,10×10 ⁻⁴	34,51	14,69×10 ⁻⁴	0,61	49,86	6,87
60	157	2,71×10 ⁻⁴	30,99	10,88×10 ⁻⁴	0,62	73,94	11,5
70	149	5,01×10 ⁻⁴	18,06	5,36×10 ⁻⁴	0,71	68,12	7,75

Tableau IV. 6 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,5 V/ECS avec le circuit Fig. IV.3c.

Temps (h)	R _s (Ω.cm ²)	C (F)	R ₅ (Ω.cm ²)	CPE		R ₆ (Ω.cm ²)	10 ⁻⁵ χ ²
				Q (S.s ⁿ .cm ⁻²)	n		
1	349	1,03×10 ⁻⁴	6,69	3,72×10 ⁻⁴	0,84	70,05	16,3
4	354	4,43×10 ⁻⁵	3,77	4,77×10 ⁻⁴	0,78	69,09	4,50
10	349	4,19×10 ⁻⁴	29,83	2,17×10 ⁻³	0,51	47,83	5,61
15	336	1,64×10 ⁻⁵	4,04	5,73×10 ⁻⁴	0,73	69,75	6,41
20	311	6,09×10 ⁻⁴	21,99	1,16×10 ⁻³	0,61	42,82	8,14
25	282	6,54×10 ⁻⁵	2,19	5,29×10 ⁻⁴	0,76	57,10	3,62
30	270	9,09×10 ⁻⁵	2,87	5,01×10 ⁻⁴	0,78	53,99	7,72
40	247	2,02×10 ⁻⁵	3,13	5,70×10 ⁻⁴	0,72	54,39	5,67
50	218	1,45×10 ⁻⁵	2,60	4,93×10 ⁻⁴	0,74	48,43	3,03
60	208	2,11×10 ⁻⁵	1,78	4,44×10 ⁻⁴	0,74	48,91	7,56
70	186	4,85×10 ⁻⁵	1,37	4,30×10 ⁻⁴	0,74	45,97	3,41

Les paramètres obtenus par simulation, notamment la résistance de l'électrolyte, R_s, la résistance de transfert de charge, R_{tc}, la résistance du film, R_f et le module d'impédance |Z| en fonction du temps et du potentiel, sont présentés dans la figure IV.4.

La résistance de solution R_s déterminée à haute fréquence (Fig. IV.4a) est généralement constante pour une géométrie fixe de la cellule électrochimique. Tandis que, les variations de R_s doivent correspondre à l'apparition avec le temps d'un nouveau phénomène. Les valeurs de R_s sont indépendantes du potentiel de polarisation et diminuent légèrement avec le temps pour tous les potentiels ; ceci pourrait être dû à l'évolution de la surface avec le temps. De plus, les dépôts formés à la surface de l'acier, modifient également l'interface acier/solution.

La différence des chutes ohmiques causées par l'évolution de R_s ainsi que le courant résultant de la polarisation et les valeurs du potentiel au début et à la fin de l'expérience (70 h), ont été calculés pour avoir une estimation du potentiel réel appliqué à l'électrode, E_{ON} , en fonction du temps, en utilisant les équations suivantes (IV.5-IV.7) [184,185].

$$E_{app} = E + i \times R_s \quad (IV.5)$$

$$E_{Moy} = E \pm \Delta E \quad (IV.6)$$

$$\text{Avec, } \Delta E = R_s \times (i_{(4h)} - i_{(70h)}) \quad (IV.7)$$

Où E est le potentiel réel ou le potentiel sans chute ohmique à 4 h et 70 h, E_{app} est le potentiel appliqué, R_s est la résistance de l'électrolyte, i est la densité de courant à travers l'électrode et E_{Moy} est le potentiel réel moyen entre 4 h et 70 h.

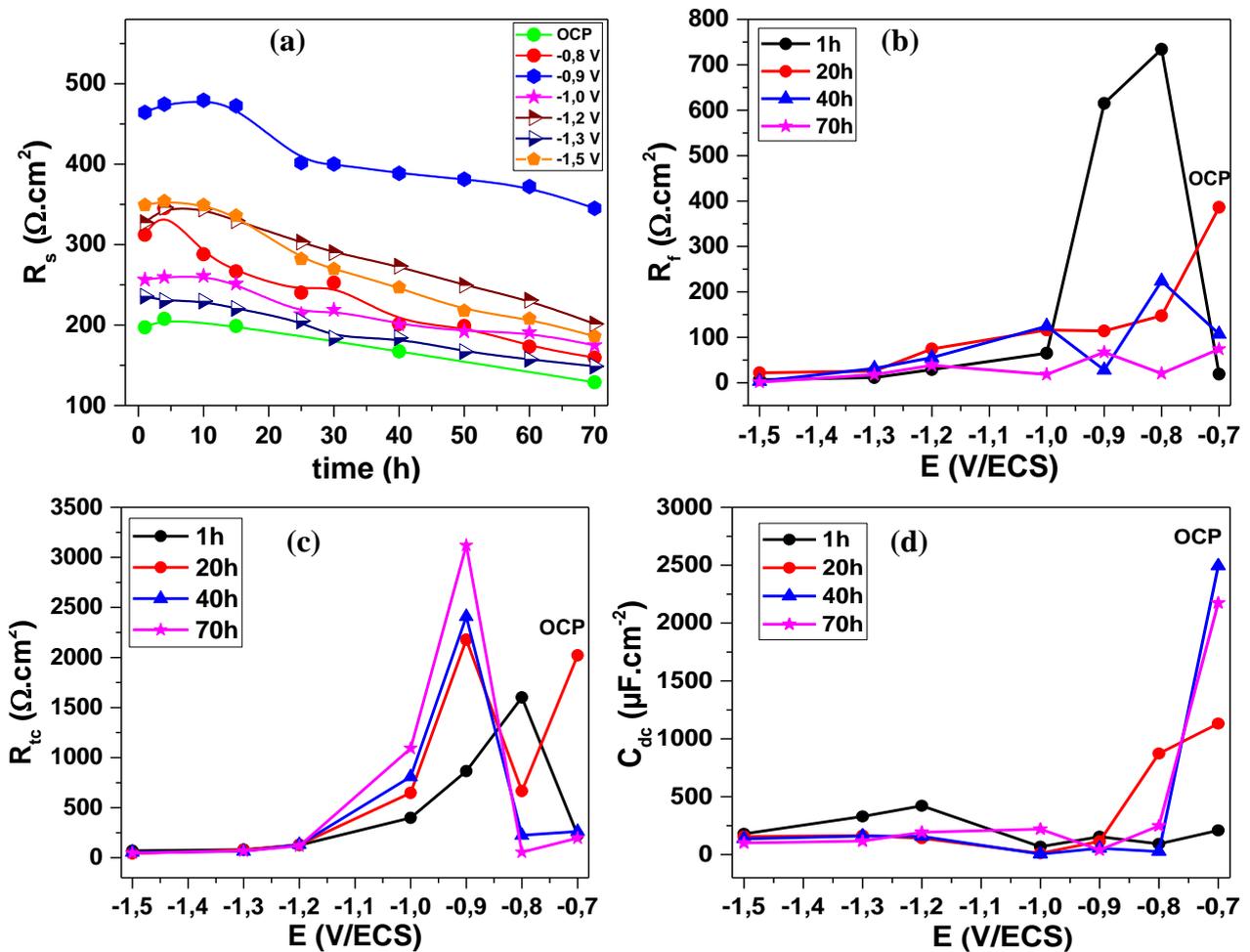


Figure IV. 4 : Graphiques d'évolution des paramètres électriques obtenus par ajustement des diagrammes de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4, en fonction du potentiel et du temps de polarisation (a) R_s , (b) R_f , (c) R_{tc} , et (d) C_{dc} (obtenue en utilisant l'équation (IV.8)).

Les résistances de solution obtenues diminuent en fonction du temps, en accord avec une augmentation de la conductivité de la solution, tandis que les densités de courant augmentent (spécialement de -1,2 V à -1,5 V), de ce fait, les chutes ohmiques ne varient pas beaucoup pendant les 70 h d'expérience. Par conséquent, E_{ON} peut être considéré comme pratiquement constant durant toute l'expérience pour tous les potentiels cathodiques appliqués (Tab. IV.7). Ce résultat est similaire à celui trouvé par Brenna et *al.* [120,186].

De plus, avec l'augmentation du temps d'exposition, toutes les résistances (Figs. IV.4 b et c) ont augmenté inversement aux capacités (Fig. IV.4d). Alors qu'avec un potentiel cathodique inférieur à -0,9 V, la résistance diminue en raison de la décomposition de l'eau (REH). L'augmentation de R_{tc} avec le temps jusqu'à -1,0 V est suivie d'une chute à des potentiels cathodiques négatifs qui peut être due à la réduction des espèces oxydes et hydroxydes, à la décomposition de l'eau et à l'activité de l'hydrogène [187].

Tableau IV. 7 : Potentiels instantanés de l'acier X60 dans la solution NS4 au moment de la PC, calculés par les équations (IV.5 et IV.6). ΔE est la différence entre les chutes ohmiques obtenues à 4 h et 70 h de polarisation.

E_{app} (V/ECS)	$E_{(4h)}$ (V)	$E_{(70h)}$ (V)	E_{Moy} (mV)
-0,8	-0,785	-0,795	-790±5
-0,9	-0,873	-0,893	-880±10
-1,0	-0,980	-0,985	-983±2,5
-1,2	-1,101	-1,122	-1112±10,5
-1,3	-1,144	-1,181	-1163±18,5
-1,5	-1,171	-1,200	-1186±14,5

Par ailleurs, une diminution de la résistance indique un phénomène de porosité de la surface. La tendance principale de l'évolution des valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} , en fonction de la surtension cathodique est une augmentation jusqu'à -0,9 V (Fig. IV.4c), puis une diminution à des surtensions cathodiques plus élevés. Le maximum de R_{ct} obtenu à -0,9 V, peut être dû à la limitation du transport de l'oxygène par diffusion et sa diminution peut être attribuée à l'effet de l'augmentation de la REH. Une augmentation des valeurs de la résistance du film (R_f) avec le temps est attendue (Fig. IV.4b) suite à l'épaississement du film.

Une diminution des valeurs de Q_1 et n_1 avec le temps, suite à la diminution des sites actifs, est également attendue. Ces résultats sont dus à l'augmentation de l'épaisseur et de la couverture du film sur la surface de l'acier au carbone. A faible polarisation (de -0,8 V à -1,0 V/ECS), on remarque que les valeurs de Q_1 diminuent en fonction du potentiel, tandis que Q_2 (CPE_2) varie

inversement à R_{tc} . La valeur moyenne correcte de la capacité de la double couche, C_{dc} , a été calculée à partir des paramètres CPE_2 (n_2 et Q_2) en utilisant l'équation de Brug [188] :

$$C_{dc} = [Q_{dc}(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{n-1}]^{1/n} \quad (IV.8)$$

C_{dc} est lié à l'augmentation de la surface active et à la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde ; une valeur C_{dc} plus élevée à l'OCP est typique des surfaces fortement corrodées. La capacité, C_{dc} , varie inversement à R_{tc} , diminue avec le potentiel et ne change pratiquement pas avec le temps de polarisation, ce qui peut être expliqué par un taux de couverture de la surface de l'électrode plus faible. La plus faible valeur de C_{dc} est obtenue à partir de -0,9 V, justifiant un effet de blocage par le dépôt compact et l'adsorption d'hydrogène à la surface de l'électrode [189]. Dans tous les cas, les valeurs de n_2 pour CPE_2 sont nettement inférieures à 1 et diminuent avec le temps (variation de 0,8 à 0,6), ce qui peut être attribué à une augmentation de l'inhomogénéité de la surface et peut justifier la forme très aplatie des diagrammes. De ces résultats, on peut conclure que le déplacement vers les potentiels négatifs favorise le dégagement d'hydrogène, fragilise et/ou empêche la formation de dépôts calcaires, comme le montrent les images MEB (Fig. IV.10), ce qui est en accord avec l'augmentation du courant des courbes chronoampérométriques. Ce phénomène est critique et ne peut être négligé dans le cas des structures enterrées soumises à un système de protection cathodique.

IV.2. Comportement de l'acier X60 après polarisation cathodique

Après polarisation des échantillons à différents potentiels cathodiques durant différents temps, des mesures au potentiel à circuit ouvert ont été effectuées. L'idée est d'évaluer le comportement de l'acier après arrêt de la polarisation à des surtensions faibles et élevées.

IV.2.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

La variation potentiel-temps des échantillons d'acier X60 après l'interruption de la polarisation (potentiel off) à différents potentiels cathodiques dans une solution NS4 est présentée à la figure IV.5.

Il a été observé que le potentiel-off tend vers la condition de corrosion libre en suivant une même allure avec le temps pour chaque potentiel appliqué à l'exception de la valeur la plus cathodique; une augmentation rapide dans les premiers instants jusqu'à 10 min, puis un ralentissement pour atteindre l'état stable. Cette variation est obtenue pour les différents temps de polarisation (24 h, 48 h et 72 h). L'augmentation du potentiel peut être attribuée à la couche protectrice de dépôts formée sur la surface pendant le processus de polarisation.

On constate également que les potentiels obtenus pour des surtensions faibles sont plus élevés que ceux obtenus pour des surtensions élevées. Pour les faibles potentiels appliqués (-0,8 V/ECS ou -0,9 V/ECS), la valeur du potentiel de corrosion est plus élevée (plus positive) puis elle diminue à -1,2 V/ECS. Ceci peut être expliqué par une meilleure passivation de la surface contre la corrosion qui devient moins protectrice en se déplaçant vers les potentiels cathodiques. Alors qu'à des surtensions de polarisation plus élevée que -1,2 V/ECS, un effet inverse a été enregistré, ce qui peut être attribué au blocage de la surface par des bulles d'hydrogène adsorbées, qui retardent le phénomène de dissolution de l'acier.

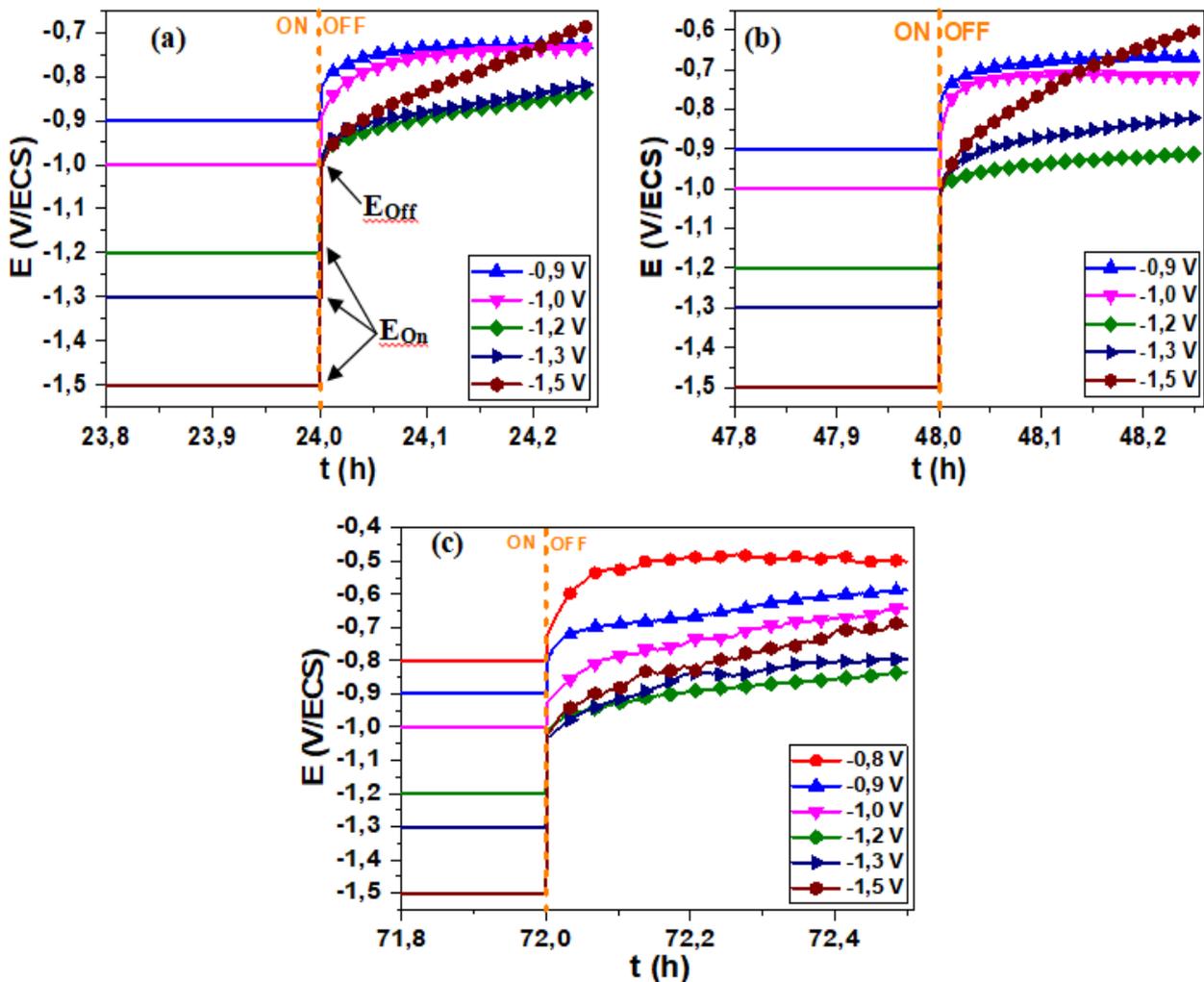


Figure IV. 5 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier X60 dans la solution NS4 après application de différents potentiels en fonction du temps de polarisation: (a) 24 h, (b) 48 h et (c) 72 h.

Toutes les valeurs de potentiels de corrosion obtenus après polarisation suivi de 0,5 h de stabilisation, sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV. 8 : Potentiels de corrosion de l'acier X60 dans la solution NS4 obtenus après interruption de la polarisation de 24 h, 48 h et 72 h, suivie d'une stabilisation pendant 0,5 h.

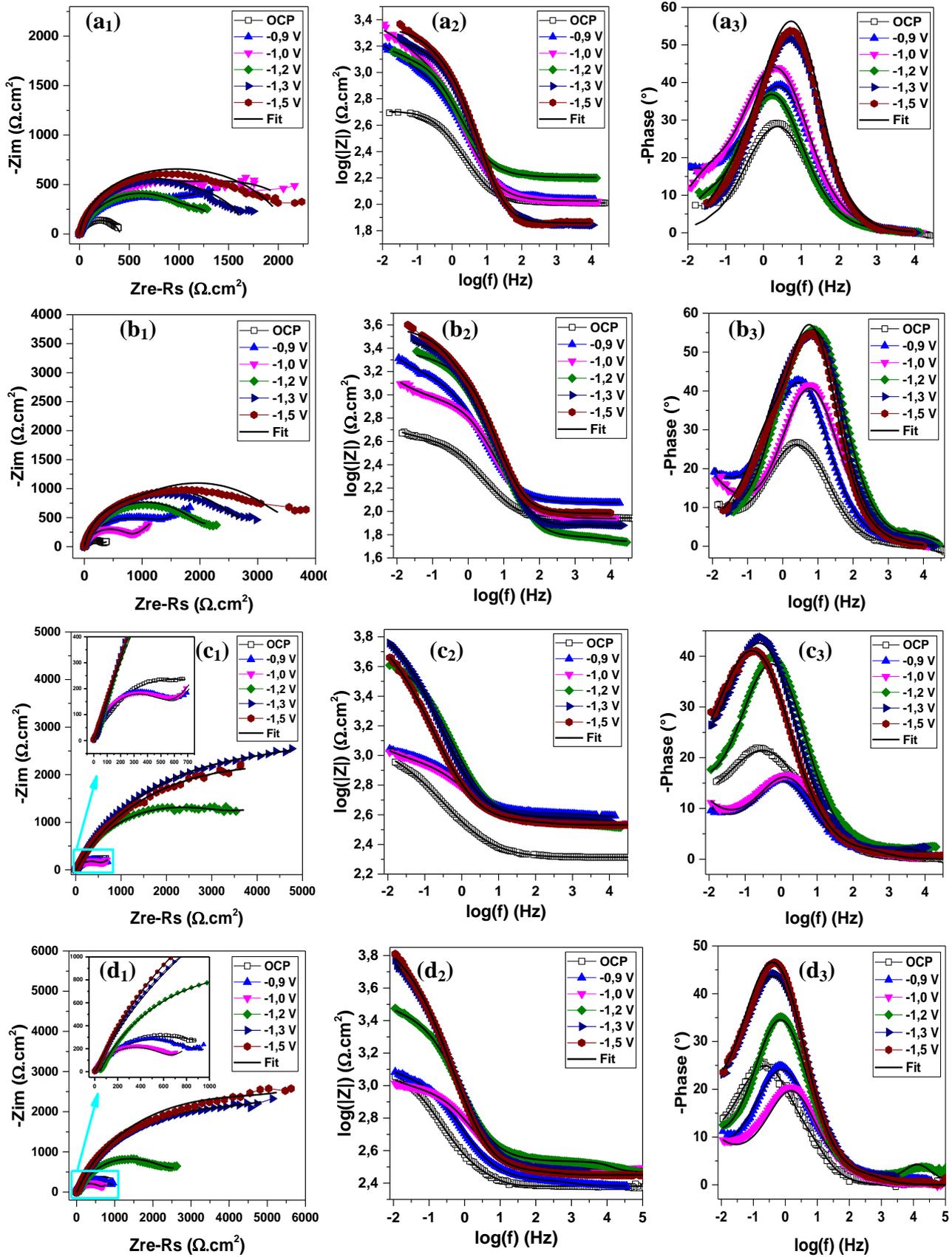
E_{app} (V/ECS)	E_{off} (V/ECS) après polarisation		
	24 h	48 h	72 h
OCP	-0,71	-0,72	-0,72
-0,8	---	---	-0,50
-0,9	-0,72	-0,67	-0,59
-1,0	-0,73	-0,72	-0,64
-1,2	-0,84	-0,91	-0,83
-1,3	-0,82	-0,82	-0,79
-1,5	-0,69	-0,60	-0,70

On voit clairement que lorsque l'acier a été polarisé à des valeurs de potentiel égales à -0,9 V/ECS et -1,0 V/ECS, le potentiel de corrosion (E_{off}) s'anoblit avec le temps de polarisation, tandis qu'aux potentiels très cathodiques, E_{off} varie peu.

La mesure du potentiel off (Fig. IV.5) permet d'éliminer la chute ohmique provoquée par les courants électriques de la protection cathodique, entre l'électrode de référence et l'échantillon ($R_s I = E - E_{off}$) [185]. Cette chute ohmique augmente légèrement pour des densités de courant appliquées plus élevées (Tab. IV.7). On remarque que l'acier correspond à la norme de protection car les valeurs de E_{off} restent $< -0,9$ V/ECS [190].

IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des expériences SIE ont également été réalisées après une polarisation cathodique suivie de 0,5 h de stabilisation. La Figure IV.6 montre l'effet de la dépolarisation cathodique sur les tracés d'impédance après différents temps de maintien. Les spectres d'impédance obtenus ont été analysés par les circuits équivalents illustrés à la figure IV.3, et les résultats sont répertoriés dans les Tableaux IV.9- IV.13. D'une manière générale, on peut constater que la forme des diagrammes change avec l'augmentation du temps de la pré-polarisation, ce qui a conduit à l'utilisation de différents circuits électriques.



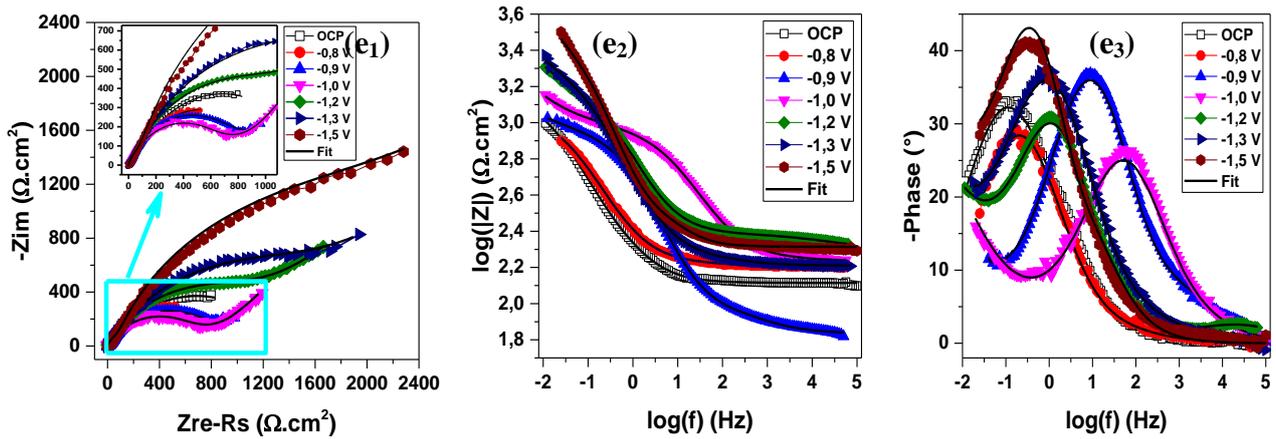


Figure IV. 6 : Diagrammes de SIE (Nyquist et Bode) de l'acier X60 dans la solution NS4 obtenus à l'OCP après différents temps de polarisation : (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 24 h, (d) 48 h et (e) 72 h, à différents potentiels cathodiques appliqués et après corrosion libre.

Pour un temps de polarisation de l'échantillon de 1 h, toutes les courbes sont similaires pour les différents potentiels de PC ; deux boucles superposées liées à deux contributions capacitives (c'est-à-dire deux constantes de temps) dont la taille de la boucle HF augmente avec le potentiel de pré-polarisation cathodique (de l'OCP jusqu'à -1,5 V). Au-delà de 5 h, l'allure des diagrammes change légèrement et leur impédance augmente avec la PC. Dans le cas des électrodes pré-polarisées à -0,9 et -1,0 V, on remarque l'apparition d'une ligne droite aux basses fréquences, indiquant la contribution de la diffusion de l'oxygène dissous à travers le dépôt formé durant la polarisation. Ensuite, après 24 h ou 48 h de polarisation, les tracés de Nyquist changent, ce qui signifie une évolution de la surface et montre également une augmentation des diamètres des boucles avec le potentiel de pré-polarisation cathodique. De plus les diagrammes enregistrés après 72 h de polarisation révèlent la présence de deux demi-cercles superposés, après polarisation de l'échantillon à - 0,8 V/ECS, tandis que de - 0,9 V à - 1,5 V/ECS, on remarque la présence d'inflexions positives remarquables dans la région des basses fréquences. Le diamètre des deux demi-cercles augmente également avec le déplacement cathodique du potentiel de pré-polarisation ; cette évolution peut être attribuée à l'effet bloquant des dépôts sur la surface formés pendant le processus de polarisation et l'effet de l'hydrogène adsorbé bloquant la surface ce qui augmente la résistance.

On peut constater également qu'en augmentant le temps de polarisation à 24 h et plus, les demi-cercles s'aplatissent, ce qui peut être attribué à des inhomogénéités de surface (rugosité, porosité, variation d'épaisseur des couches formés...etc.).

En représentation de Bode, il apparaît d'une façon générale, que le module d'impédance, $|Z|$, aux basses fréquences augmente lorsque le potentiel de pré-polarisation est déplacé

négativement pour les différents temps de polarisation, ce qui indique que les produits de corrosion deviennent épais. De plus, on note que les pics d'angle de phase augmentent avec la PC et montrent un rétrécissement avec l'augmentation du temps de polarisation. Les pics obtenus après 72 h montrent un déplacement vers des valeurs plus faibles et vers les fréquences élevées lorsque l'échantillon est pré-polarisé entre -0,8 et -1,0 V/ECS, ce qui indique que le processus associé devient plus rapide. Puis un effet inverse est enregistré de -1,2 à -1,5 V/ECS.

On constate également que pour tous les diagrammes obtenus après corrosion libre (OCP) quel que soit le temps d'immersion, l'évolution des impédances est moins marquée que celle obtenue après polarisation à différents potentiels, ce qui signifie que la PC ralentit le phénomène de corrosion (dissolution de l'acier) par formation d'une couche protectrice sur la surface.

Des informations plus précises et complémentaires peuvent être obtenues après ajustement des données d'impédance. Différents circuits ont été utilisés en fonction du temps ; le circuit $R_s(CPE_1(R_1(CPE_2R_2)))$, présenté en Fig. IV.3d, est utilisé pour modéliser l'état de l'interface de l'acier après 1 h de polarisation. R_1 et R_2 représentent respectivement la résistance du film, R_f et la résistance de transfert de charge R_{tc} . CPE_1 et CPE_2 sont les éléments à phase constante liés au film du dépôt et à la double couche film/solution, respectivement. Un autre circuit est utilisé après 5 h de polarisation, présenté en Fig. IV.3b, $R_s(CR_1)(CPE(R_2W))$, qui est bien adapté aux courbes expérimentales. Le modèle de la Fig. IV.3e et a, $R_s(C(R_1(CPE(R_2W))))$ et $R_s(CPE_1(R_1(CPE_2(R_2W))))$, sont adaptés pour des temps de polarisation plus longs. Pour la première boucle, l'élément CPE est remplacé par une capacité pour 24 h et 48 h, et est ajouté à cela l'impédance de Warburg, en série avec R_2 .

Il est clair qu'après 1 h et 5 h de polarisation, les valeurs de R_f et R_{tc} diminuent pour les faibles potentiels puis augmentent avec la PC. La même observation est obtenue en augmentant le temps de polarisation jusqu'à 72 h, sauf qu'après 24 h on remarque que la valeur de R_{tc} augmente avec la PC. La diminution des résistances est probablement liée à la dissolution des films superficiels, tandis que l'augmentation peut être expliquée par l'épaississement des dépôts et l'adsorption de l'hydrogène qui retarde la dissolution de la surface.

Pour les différents temps de polarisation, toutes les valeurs de C et CPE obtenues diminuent avec le potentiel de pré-polarisation cathodique, ce qui peut être attribué à une augmentation

de l'inhomogénéité de la surface (évolution de la surface) en raison de l'augmentation de la réaction d'évolution d'hydrogène (REH) et justifie également le changement de forme des diagrammes d'impédance.

Tableau IV. 9 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3d après polarisation de l'acier de 1 h à différents potentiels cathodiques.

Potentiel de pré-polarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_1		R_1 ($k\Omega.cm^2$)	CPE_2		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	$10^{-4}\chi^2$
			Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
OCP	-0,68	103	$6,00 \times 10^{-4}$	0,80	0,294	$2,21 \times 10^{-3}$	0,80	0,117	3,01
-0,9 V	-0,83	110	$3,73 \times 10^{-4}$	0,78	0,809	$3,09 \times 10^{-3}$	0,43	3,027	1,46
-1,0 V	-0,90	106	$3,82 \times 10^{-4}$	0,77	1,391	$4,37 \times 10^{-3}$	0,75	0,966	4,78
-1,2 V	-0,97	160	$4,11 \times 10^{-4}$	0,76	1,195	$2,05 \times 10^{-2}$	0,95	0,249	1,14
-1,3 V	-1,00	71	$1,89 \times 10^{-4}$	0,85	1,394	$4,36 \times 10^{-3}$	0,91	0,290	14,4
-1,5 V	-1,02	72	$1,36 \times 10^{-4}$	0,90	1,183	$8,38 \times 10^{-4}$	0,68	0,943	26,4

Tableau IV. 10 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3b après polarisation de l'acier de 5 h à différents potentiels cathodiques.

Potentiel de Pré-polarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C (F/cm^2)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	W ($\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
					$10^{-4}Q$ ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
OCP	-0,71	88	$1,24 \times 10^{-3}$	14,56	9,53	0,74	0,314	34,37	0,995
-0,9 V	-0,82	119	$1,26 \times 10^{-3}$	71,2	3,47	0,75	1,267	4,36	1,23
-1,0 V	-0,92	87	$1,68 \times 10^{-4}$	4,21	2,23	0,79	0,794	6,84	1,82
-1,2 V	-0,99	55	$5,13 \times 10^{-6}$	4,32	1,56	0,81	1,999	6,91	7,35
-1,3 V	-1,00	75	$1,97 \times 10^{-4}$	219	2,07	0,83	2,411	7,64	9,24
-1,5 V	-1,02	96	$1,39 \times 10^{-4}$	589,9	2,89	0,78	2,847	10,61	14,8

Tableau IV. 11 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3e après polarisation de l'acier de 24 h à différents potentiels cathodiques.

Potentiel de Pré-polarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C (F/cm^2)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
					Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
OCP	-0,72	206	$5,35 \times 10^{-5}$	0,36	$1,72 \times 10^{-3}$	0,53	0,938	27,84	0,948
-0,9	-0,73	390	$3,86 \times 10^{-6}$	16,15	$6,61 \times 10^{-4}$	0,69	0,576	15,99	0,831
-1,0	-0,74	347	$9,27 \times 10^{-6}$	4,85	$6,52 \times 10^{-4}$	0,66	0,578	14,60	0,964
-1,2	-0,84	327	$1,66 \times 10^{-6}$	28,27	$3,59 \times 10^{-4}$	0,72	3,732	3,82	3,16
-1,3	-0,81	377	$1,37 \times 10^{-6}$	28,54	$4,82 \times 10^{-4}$	0,70	5,123	1,56	1,77
-1,5	-0,69	341	$2,27 \times 10^{-5}$	18,05	$6,79 \times 10^{-4}$	0,68	5,903	3,67	1,12

Tableau IV. 12 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3e après polarisation de l'acier de 48 h à différents potentiels cathodiques.

Potentiel de Prépolarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C (F/cm^2)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}X^2$
					Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
OCP	-0,71	241	$2,80 \times 10^{-4}$	65,02	$1,71 \times 10^{-3}$	0,63	0,994	31,36	1,99
-0,9 V	-0,67	243	$7,36 \times 10^{-6}$	17,89	$7,74 \times 10^{-4}$	0,67	0,915	24,58	1,75
-1,0 V	-0,72	308	$1,84 \times 10^{-5}$	9,27	$5,23 \times 10^{-4}$	0,70	0,646	18,44	2,79
-1,2 V	-0,91	294	$2,70 \times 10^{-7}$	46,84	$3,82 \times 10^{-4}$	0,72	2,465	8,49	2,40
-1,3 V	-0,82	288	$4,24 \times 10^{-6}$	17,69	$3,84 \times 10^{-4}$	0,72	5,387	2,14	1,17
-1,5 V	-0,60	282	$1,85 \times 10^{-5}$	18,18	$3,67 \times 10^{-4}$	0,73	5,864	2,02	3,40

Tableau IV. 13 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3d après polarisation de l'acier de 72 h à différents potentiels cathodiques.

Potentiel de prépolarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE ₁		R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}X^2$
			Q ($F.cm^{-2}.s^{n-1}$)	n		Q ($F.cm^{-2}.s^{n-1}$)	n			
OCP	-0,75	130	$1,68 \times 10^{-3}$	0,73	193,0	$2,02 \times 10^{-3}$	0,61	1,152	-----	1,84
-0,8 V	-0,51	160	$1,81 \times 10^{-3}$	0,61	34,22	$5,16 \times 10^{-4}$	0,76	0,994	-----	1,64
-0,9 V	-0,70	68	$2,30 \times 10^{-4}$	0,61	40,83	$1,92 \times 10^{-4}$	0,74	0,822	15,01	2,07
-1,0 V	-0,62	173	$1,21 \times 10^{-4}$	0,80	13,53	$1,09 \times 10^{-4}$	0,60	0,785	6,68	2,86
-1,2 V	-0,84	200	$4,42 \times 10^{-5}$	0,54	43,35	$4,34 \times 10^{-4}$	0,70	1,274	4,11	0,72
-1,3 V	-0,80	162	$2,89 \times 10^{-4}$	0,68	38,50	$4,03 \times 10^{-4}$	0,67	1,818	4,66	2,75
-1,5 V	-0,67	206	$2,55 \times 10^{-4}$	0,80	197,1	$3,67 \times 10^{-4}$	0,80	2,327	1,85	9,84

IV.2.3. Polarisation potentiodynamique

La figure IV.7 présente les courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après pré-polarisation cathodique à différents potentiels (OCP ; -0,9 ; -1,0 ; -1,2 ; -1,3 et -1,5 V/ECS) et différents temps (1 h, 5 h, 24 h, 48 h et 72 h) suivie de 2 h de stabilisation à l'OCP. Les paramètres de polarisation (E_{corr} , i_{corr} , et b_c) obtenus à partir de l'extrapolation des pentes de Tafel, sont listés dans les tableaux IV.14 – IV.18.

Si nous considérons les branches cathodiques de ces courbes, nous pouvons voir un comportement similaire des échantillons après différentes pré-polarisations cathodiques, et nous pouvons remarquer l'absence du plateau cathodique obtenu à l'OCP (Fig. III.7) dans tous les cas. Le potentiel E varie presque linéairement avec ($\log |i|$) dans la partie cathodique des courbes de polarisation. Ceci peut être expliqué par une arrivée lente de l'oxygène dissous sur la surface de l'acier qui est recouverte de produits formés pendant le processus de polarisation. Dans ce cas la réaction cathodique probable est la réduction de l'eau (Eq. III.11). La valeur de la pente de Tafel cathodique (b_c) est pratiquement la même avec une valeur d'environ 160

mV/dec. Cette analyse indique que le processus cathodique est le même pour tous les potentiels et temps de polarisation. Cependant, sans pré-polarisation (à l'OCP), la variation de la région cathodique n'était pas parfaitement linéaire, car la courbe était légèrement courbée avec un courant limite. Ceci indique que la réduction du dioxygène était en fait partiellement contrôlée par la diffusion (contrôle mixte activation-diffusion).

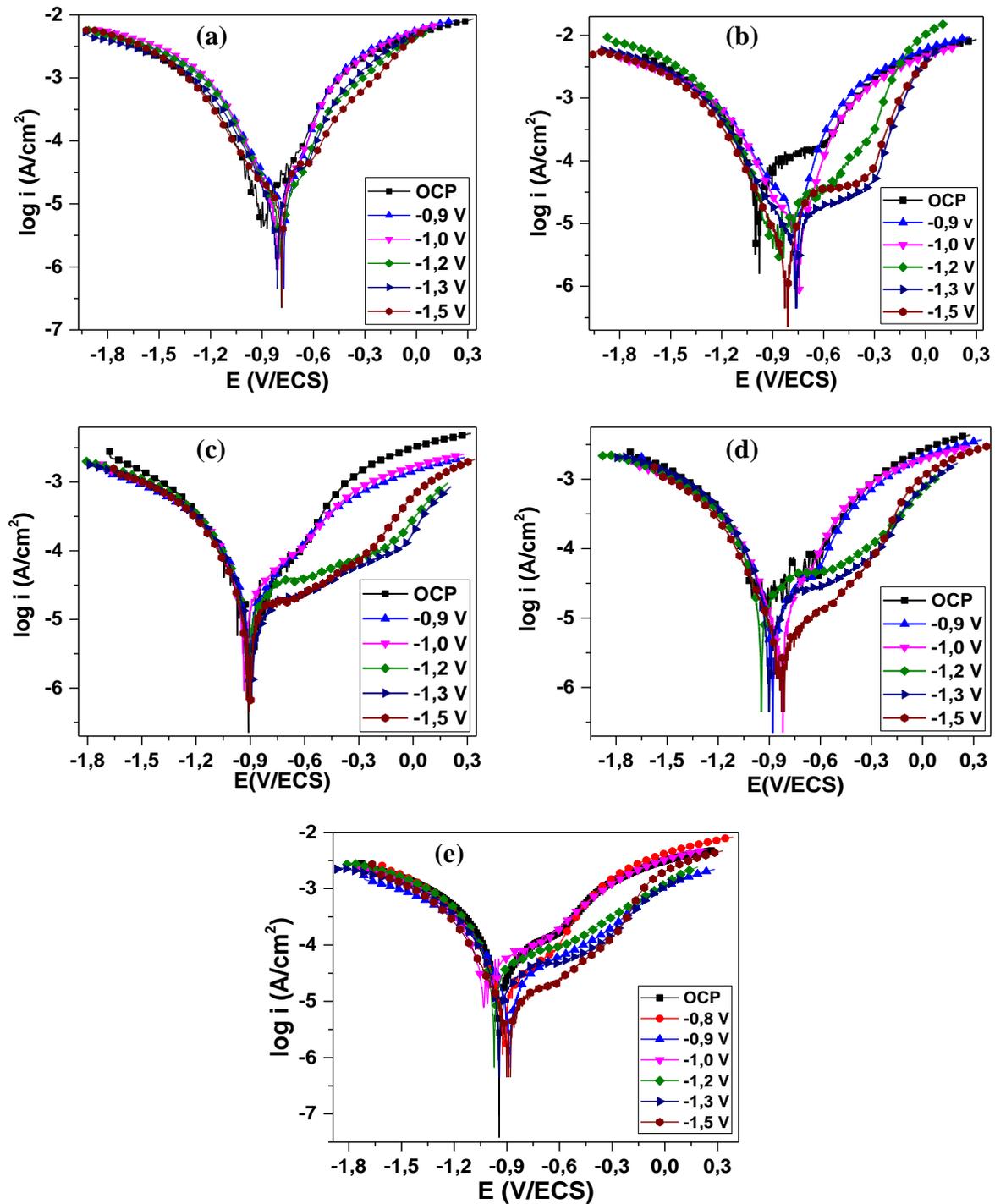


Figure IV. 7 : Courbes de polarisation potentiodynamique à l'OCP de l'acier X60 dans la solution NS4 après : (a) 1 h, (b) 5 h (c) 24 h, (d) 48 h, et (e) 72 h de pré-polarisation à différents potentiels cathodiques et après 2 h de corrosion libre.

Dans la zone de polarisation anodique, après corrosion libre, on note un palier anodique qui correspond à une couche passive de produits de corrosion sur les surfaces des échantillons, en accord avec des études précédentes [77,191]. Le palier anodique est caractérisé par sa hauteur (densité de courant) qui diminue et sa largeur (plage de potentiel) qui augmente avec le potentiel de pré-polarisation cathodique (OCP, -0,8 V, ... jusqu'à -1,5 V) et avec le temps de polarisation (1 h, 5 h, ... jusqu'à 72 h). Initialement pour 1 h, on note un faible épaulement qui correspond à un dépôt fin des précipités et des produits de corrosion. L'élargissement et l'aplatissement du palier avec le temps et la pré-polarisation peuvent être attribués à l'épaississement de la couche de produits isolants et aussi au blocage de la surface par les espèces hydrogène adsorbées, formées durant la polarisation cathodique. Cette couche barrière ralentit ou empêche la dissolution de l'acier. Par conséquent, les courbes anodiques ne présentent pas de domaine de Tafel et les pentes linéaires anodiques ($d \log |i| / dE$, (b_a), ne peuvent pas être déterminées. Pour cette raison l'approximation de la densité de courant de corrosion, i_{corr} , est obtenue au point d'intersection de la portion cathodique, b_c , avec la ligne du potentiel de corrosion, E_{corr} .

Les paramètres cinétiques déduits des courbes, et présentés dans les tableaux IV.14 à IV.18, révèlent que la vitesse de corrosion à l'OCP sans pré-polarisation cathodique, est toujours supérieure à celles obtenues après protection cathodique ; elle diminue avec le potentiel de pré-polarisation cathodique, en général pour les différents temps de polarisation indiquant que les électrodes deviennent de plus en plus résistantes avec le prétraitement cathodique. L'efficacité de la protection calculée à partir des vitesses de corrosion, augmente avec le temps et le potentiel de pré-traitement, pour atteindre un maximum d'environ 80%.

Selon le diagramme de Pourbaix [192], à un pH proche de 9, la région passive est atteinte et correspond à un potentiel de -0,8 à -0,85 V/ECS (une mesure du potentiel réversible de l'électrode à hydrogène) ; ce qui implique que dans les conditions de PC, l'augmentation de l'alcalinité permet la passivité et la protection contre la corrosion.

Le domaine de trans-passivité (rupture de passivation), où la densité de courant augmente, commence à un potentiel E_p , qui croît avec le temps et le potentiel de pré-polarisation. Ce domaine pourrait être associé à une hypothétique oxydation du fer à une valence élevée.

L'efficacité de la protection peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$\text{Efficacité (\%)} = \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}}{V_{corr}^0} \quad (\text{IV.9})$$

Où, V_{corr}^0 est la vitesse de corrosion après corrosion libre (OCP), V_{corr} est la vitesse de corrosion après polarisation à différents potentiels.

Tableau IV. 14 : Paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 1 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.

Potentiels de pré-polarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	E_p (V/ECS)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	V_{corr} ($\mu\text{m.an}^{-1}$)	Efficacité (%)
OCP	-0,89	-0,67	179	13	151	---
-0,9	-0,78	-0,67	100	10	116	23
-1,0	-0,80	-0,65	169	6,3	73,3	52
-1,2	-0,79	-0,67	162	5,4	62,4	59
-1,3	-0,81	-0,64	128	4,5	52,0	66
-1,5	-0,78	-0,62	158	6,6	76,7	49

Tableau IV. 15 : Paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 5 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.

Potentiels de pré-polarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	E_p (V/ECS)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	V_{corr} ($\mu\text{m.an}^{-1}$)	Efficacité (%)
OCP	-0,98	-0,59	152	25	291	---
-0,9	-0,76	---	111	6,6	76,7	74
-1,0	-0,74	---	176	6,5	75,6	74
-1,2	-0,87	-0,30	173	7,4	86,0	70
-1,3	-0,76	-0,30	186	4,2	48,8	83
-1,5	-0,81	-0,34	151	2,0	23,3	92

Tableau IV. 16 : Paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 24 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.

Potentiels de pré-polarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	E_p (V/ECS)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	V_{corr} ($\mu\text{m.an}^{-1}$)	Efficacité (%)
OCP	-0,91	-0,59	180	15,9	185	---
-0,9	-0,91	-0,65	148	15,1	176	05
-1,0	-0,93	-0,62	158	14,8	172	07
-1,2	-0,92	-0,13	157	13,5	157	15
-1,3	-0,89	-0,04	167	11,2	130	30
-1,5	-0,91	-0,26	189	10,5	122	34

Tableau IV. 17 : Paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 48 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.

Potentiels de Prépolarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	E_p (V/ECS)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	i_{corr} (μA.cm ⁻²)	V_{corr} (μm.an ⁻¹)	Efficacité (%)
OCP	-0,92	-0,60	182	16,2	188	---
-0,9	-0,88	-0,63	156	9,6	112	40
-1,0	-0,82	-0,64	159	4,8	56	70
-1,2	-0,95	-0,50	154	11,5	134	29
-1,3	-0,89	-0,36	132	9,3	108	43
-1,5	-0,83	-0,32	147	3,3	38	82

Tableau IV. 18 : Paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 après 72 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.

Potentiels de prépolarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	E_p (V/ECS)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	i_{corr} (μA.cm ⁻²)	V_{corr} (μm.an ⁻¹)	Efficacité (%)
OCP	-0,94	-0,59	120	18	209	---
-0,9	-0,89	-0,32	133	10	116	44
-1,0	-1,03	-0,60	188	43	500	-139
-1,2	-0,96	-0,53	182	31	360	-72
-1,3	-0,94	-0,46	148	17	198	05
-1,5	-0,89	-0,31	184	05	58	72

IV.3. Comportement de l'acier après polarisation cathodique suivie d'une corrosion libre

Dans cette partie, le temps de corrosion libre de l'acier a été augmenté à 24 h après avoir subi une polarisation pendant 24 h à différents potentiels cathodiques, afin d'évaluer le comportement de l'acier et de suivre l'évolution du potentiel au repos sur un délai plus long.

IV.3.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

La figure IV.8 montre l'évolution du potentiel libre de l'acier dans la solution NS4 sur 24 h après une polarisation à différents potentiels cathodiques maintenues pendant 24 h.

Lorsque on arrête la polarisation, le potentiel-off tend vers la condition de corrosion libre (valeurs positives), une augmentation rapide dans les premiers instants, puis un ralentissement pour atteindre l'état stable. L'état stable est rapidement atteint pour les faibles potentiels de polarisation, ce qui indique que les produits déjà formés durant le processus de polarisation se détachent facilement après 3 à 4h d'immersion en corrosion libre. Par contre pour les potentiels très cathodiques, le potentiel de corrosion de l'acier E_{off} évolue lentement vers la stabilité pour l'atteindre au bout d'environ 10 h d'immersion, ceci peut être attribué à la

couche de dépôts formée ainsi qu'au blocage de la surface par l'hydrogène adsorbé, qui retardent le phénomène de dissolution de l'acier.

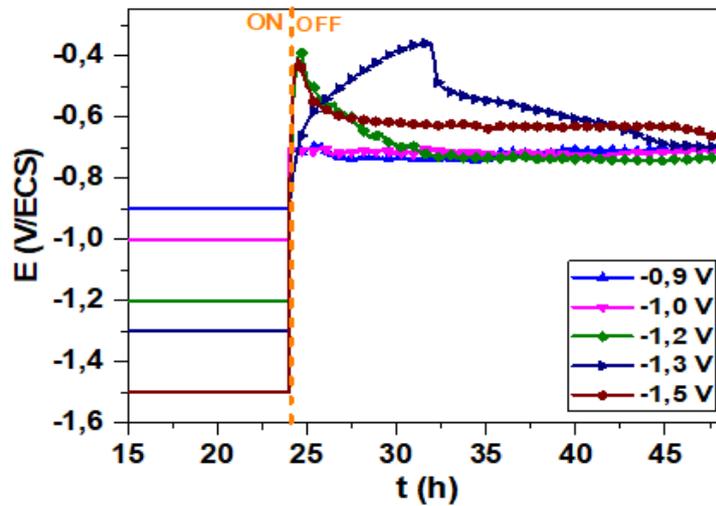


Figure IV. 8 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier X60 dans la solution NS4 pendant 24 h après 24 h de polarisation à différents potentiels cathodiques.

IV.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'étudier le comportement cinétique de l'interface après 24 h de polarisation à différents potentiels cathodiques suivie de 24 h de corrosion libre, des mesures d'impédance ont été réalisées sur l'échantillon d'acier, les résultats obtenus sont représentés en figure IV.9. Les paramètres cinétiques déduits à partir de ces diagrammes sont reportés dans le tableau IV.19.

Sur ces diagrammes, on peut distinguer deux constantes de temps liées à deux contributions capacitatives. Une à hautes fréquences associée au film formé, l'autre à basses fréquences associée à la réduction de l'oxygène à l'interface film/solution. Les valeurs d'impédances peuvent être déterminées par modélisation avec le circuit électrique contenant deux constantes de temps, indiqué à la figure IV.3e.

Sur les tracés de Nyquist, on remarque que le diamètre des deux demi-cercles augmente avec le déplacement cathodique du potentiel de pré-polarisation, ce qui signifie une augmentation de la résistance de polarisation de l'électrode par la présence d'un mélange des produits sur la surface, ceux formés lors de la polarisation ajouté à l'hydrogène adsorbé et aux produits de corrosion formés lors de la corrosion libre.

Les diagrammes de Bode semblent être similaires et montrent également une augmentation du module de l'impédance et de la phase, c.-à-d. l'augmentation de la résistance de polarisation avec le potentiel de pré-polarisation cathodique.

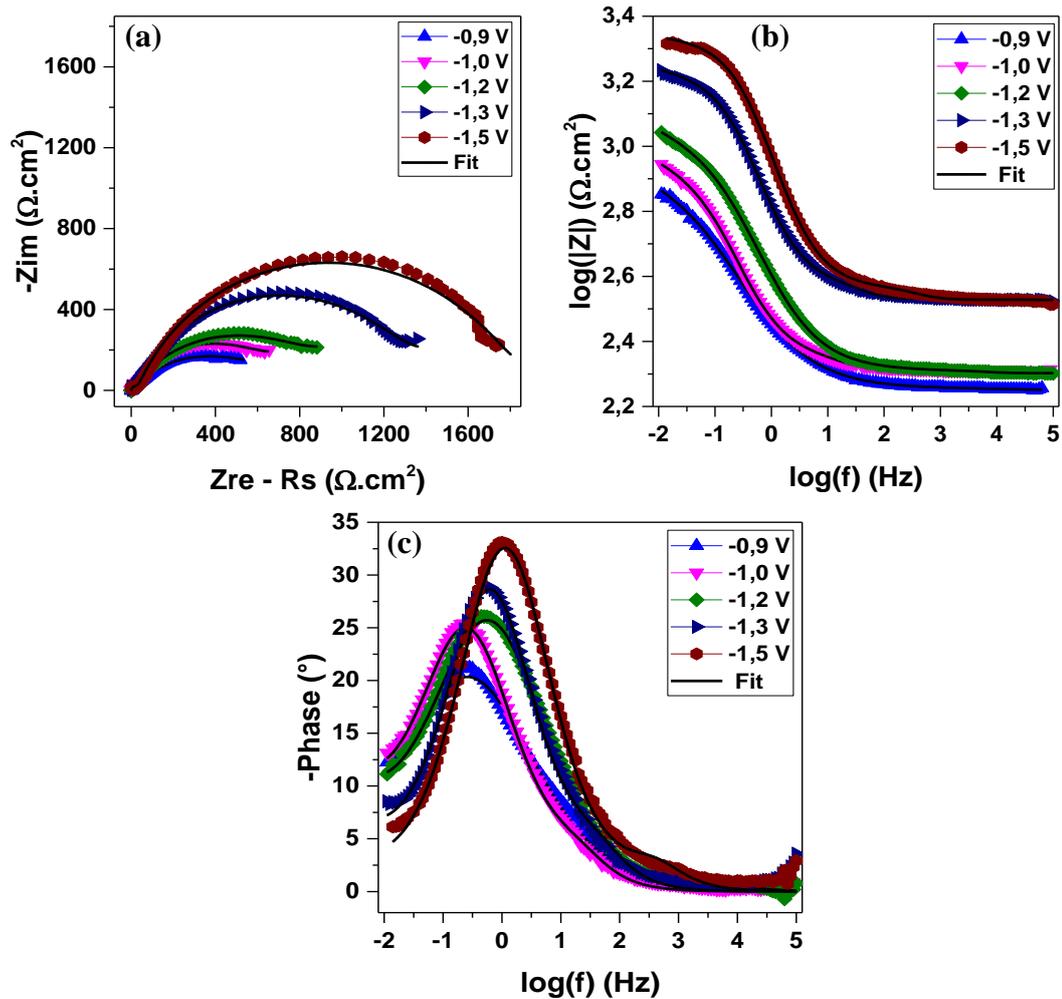


Figure IV. 9 : Diagrammes d'impédance en : (a) Nyquist, (b) et (c) Bode de l'acier X60 dans la solution NS4, obtenus à l'OCP après 24 h de pré-polarisation à différents potentiels cathodiques suivie de 24 h de corrosion libre.

Tableau IV. 19 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 avec le circuit Fig. IV.3e après 24 h de pré-polarisation à différents potentiels cathodiques suivies de 24 h de corrosion libre.

Potentiel de pré-polarisation (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	R_s ($\Omega.cm^2$)	$10^{-5}C$ ($\mu F.cm^{-2}$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 $10^{-4}Q$ ($F.cm^{-2}.s^{n-1}$)	n	R_2 ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}X^2$
-0,9	-0,70	178	0,432	1,61	23,83	0,57	0,667	63,14	1,04
-1,0	-0,71	205	25,7	32,22	20,13	0,71	0,652	30,32	0,675
-1,2	-0,73	201	0,549	4,02	10,84	0,65	0,914	25,54	0,757
-1,3	-0,70	340	6,85	68,27	5,21	0,75	1,269	25,71	2,69
-1,5	-0,66	337	1,16	37,52	2,88	0,77	1,791	53,65	3,24

Selon les résultats reportés tableau IV.19, il peut être constaté que, lorsque le potentiel est déplacé vers les valeurs négatives, la résistance de transfert de charge (R_{tc}) augmente et inversement la pseudo-capacité de l'élément CPE_{dc} (Q_{dc}) diminue, ce qui indique une

diminution des sites actifs expliquée par une augmentation du taux de recouvrement de la surface par le film de produits formés sur la surface. En revanche, les paramètres de la première boucle, n'évoluent pas d'une façon monotone, ceci peut être dû à une non-uniformité des dépôts.

IV.4. Analyse de surface

Après 40 h de polarisation de l'acier X60 dans la solution NS4 à -0,9 V et -1,5 V/ECS, la nature du dépôt formé sur les échantillons a été examinée par MEB (Fig. IV.10) et par DRX (Fig. IV.11).

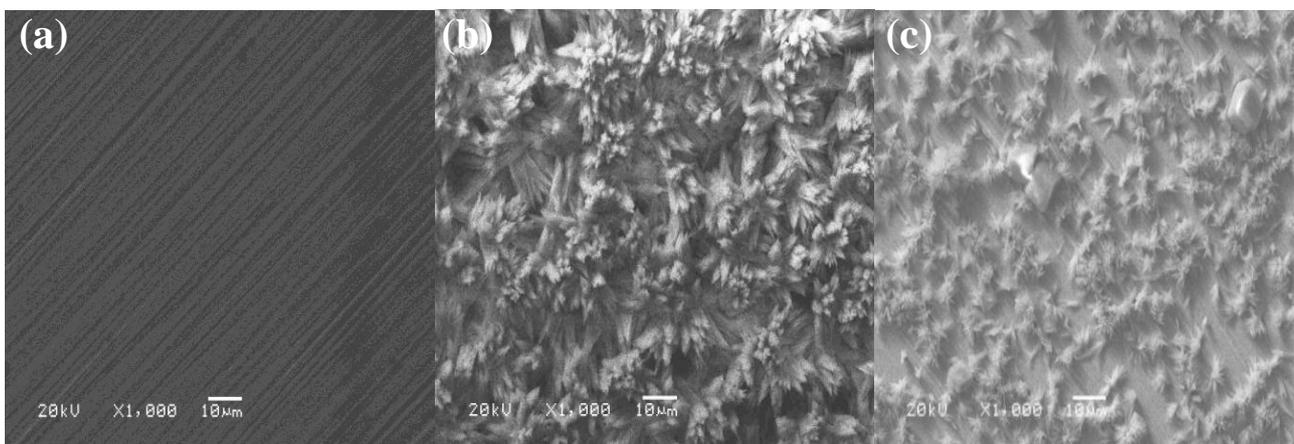


Figure IV. 10 : Morphologie de surface de l'acier X60, (a) surface polie, (b) après 40 h de polarisation à -0,9 V/ECS, et (c) après 40 h de polarisation à -1,5 V/ECS dans la solution NS4.

Des dépôts sous forme de fleurs ont été observés sur la surface des échantillons ; le dépôt obtenu à -0,9 V/ECS est épais avec des particules grossières et couvre toute la surface (Fig. IV.10b). Au potentiel très négatif (Fig. IV.10c), les dépôts sont plus fins, poreux et couvrent partiellement la surface.

Les diagrammes DRX des surfaces après polarisation à des potentiels de -0,9 et -1,5 V/ECS pendant 40 h, sont présentés dans la figure IV.11. Le constituant des dépôts calcaires formés à -0,9 V est principalement l'aragonite (CaCO_3) qui correspond à la fiche standard JCPDS (N°. 00-041-1475) [133]. Par contre, à -1,5 V les produits formés en surface sont constitués de composés contenant du Ca, principalement sous la forme carbonate de calcium (CaCO_3) et du Mg qui peut être indexé à $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ (fiche JCPDS N°. 01-089-1304) [133,191,193]. On remarque également que les intensités relatives des pics des produits déposés comparées à celles du substrat sont plus faible à -1,5 V, ce qui montre que dans ce cas, les dépôts ont une épaisseur plus faible ou recouvrent moins la surface du substrat.

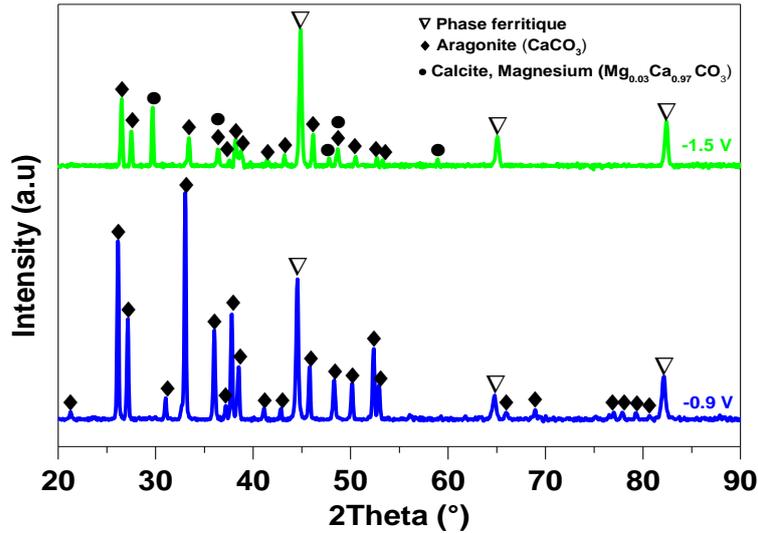


Figure IV. 11 : Diagrammes de DRX de l'acier X60 dans la solution NS4 après polarisation cathodique pendant 40 h à -0,9 V/ECS et à -1,5 V/ECS.

Conclusion

L'étude électrochimique simulant le processus qui peut se produire à la surface d'un échantillon d'acier enterré mal protégé cathodiquement, a conduit aux résultats suivants :

- ✓ La variation de la densité de courant à différents potentiels de polarisation est influencée par les dépôts calcaires et les produits d'oxyde formés à la surface de l'acier.
- ✓ La polarisation cathodique favorise l'évolution de l'hydrogène, fragilise et/ou empêche la formation de dépôts calcaires.
- ✓ La polarisation cathodique diminue la résistance de l'acier et rend la surface poreuse en raison du dégagement d'hydrogène et du blocage de l'électrode à des potentiels très cathodiques.
- ✓ Après une polarisation potentiostatique de $-0,8$ V à $-1,0$ V/ECS, la résistance du film, R_f , et la résistance de transfert de charge, R_{tc} , diminuent, indiquant une augmentation de la corrosion avec le déplacement cathodique. Alors qu'un effet inverse est obtenu à des potentiels plus négatifs, ce qui peut être attribué à la couche de dépôts formée et au blocage de la surface par les espèces d'hydrogène, ce qui ralentit le phénomène de dissolution de l'acier.
- ✓ Les courbes de polarisation potentiodynamique enregistrées après une polarisation potentiostatique ont montré un plateau qui s'élargit avec le déplacement cathodique du

potentiel de pré-polarisation, en raison d'une couverture par des précipités de différents composés ainsi que l'hydrogène adsorbé lors de la pré-polarisation sur la surface de l'acier.

- ✓ L'analyse DRX a confirmé que le film formé à la surface de l'acier consiste principalement en carbonate de calcium (CaCO_3), et des composés contenant du Mg formés à des potentiels plus négatifs.

Chapitre V

Evaluation de l'effet de la polarisation cathodique sous champ magnétique de l'acier X60

Introduction

Ce cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'effet combiné du champ magnétique et de la polarisation cathodique sur le comportement à la corrosion des pipelines utilisés dans les industries pétrolières et gazières. Diverses méthodes électrochimiques ont été utilisées pour analyser le comportement de l'acier X60 dans une solution de sol simulé (NS4) en absence et en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode et d'une protection cathodique (CP) appliquée à des niveaux de polarisation correspondant à une CP correcte ou à une surprotection.

V.1. Etat de l'art sur la magnéto-électrochimie

La magnéto-électrochimie concerne l'étude des processus électrochimiques se déroulant à l'interface en présence d'un champ magnétique. Les effets du champ magnétique en électrochimie sont largement étudiés pour diverses applications [194–201]. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à une cellule électrochimique, différentes forces peuvent intervenir suivant la géométrie (direction du champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail), son uniformité et l'aimantation du matériau. Ses effets induisent des modifications sur les lignes du courant, le dépôt électrodéposé en terme de composition, croissance, textur etc... La solution électrolytique peut être le siège de plusieurs forces et le courant engendré est maximal si il est contrôlé par le transport de matière [202–206]. De plus, une convection localisée à l'interface est induite par le champ qui est responsable de l'augmentation des courants limites [207,208]. Une augmentation de l'évolution de l'hydrogène en présence du champ magnétique et la déformation de la forme des bulles ont été constatées dans des études précédentes [197,209].

Les canalisations enterrées sont toujours exposées à divers risques tels que les courants vagabonds et les interférences électriques ou magnétiques qui circulent d'une façon non maîtrisée dans le sol [84,85,120,186,210]. Ces sources extérieures d'énergies comme les chemins de fer électrifiés, les exploitations minières et d'autres industries similaires entraînent la formation de zones anodiques et cathodiques. Les effets hydrodynamiques du champ magnétique sur les processus électrochimiques (la magnéto-électrochimie) donnent des informations sur le transfert de masse [198,211], la cinétique des électrodes [212,213] et la morphologie des dépôts [214–216]. L'effet de champs magnétiques sur le système électrochimique est principalement causé par les forces supplémentaires sur les ions dans l'électrolyte, dite la magnéto-hydrodynamique (MHD) qui permet de modifier la structure et la morphologie de divers matériaux [217–219]. Différentes observations ont été faites par les chercheurs pour différents métaux dans différentes conditions. Selon Lu et *al.* [213] un champ magnétique horizontal de 0,4 T affecte de manière significative la corrosion du fer dans les solutions acides statiques plutôt que dans les solutions salines et améliore le processus de transfert d'électrons de la réaction d'évolution de l'hydrogène.

Selon Hu et *al.* [217], la vitesse de corrosion a diminué pour les alliages de cuivre et de zinc dans une solution de HNO_3 et le champ magnétique horizontal modifie la distribution de l'oxygène dans les produits de corrosion du cuivre-béryllium. Il accélère le processus de

corrosion dans NaCl à faible concentration, tandis qu'il supprime la corrosion en présence d'une concentration élevée de NaCl. Sur le cuivre et le laiton, l'inhibition est renforcée avec l'augmentation du champ magnétique et sur le zinc le champ magnétique n'a pas d'effet sur la vitesse de corrosion en raison de la génération du gaz hydrogène [220]. Pour les performances en matière de corrosion de l'alliage Al-Mg/Fe, Zhang et *al.* [221] ont montré des caractéristiques d'inhibition sous champ magnétique.

Toutefois, il existe peu d'études sur l'effet du champ magnétique sur la corrosion des aciers. Ručinskienė et *al.* [222] ont étudié la corrosion de l'acier inoxydable AISI 303 dans une solution de FeCl₃ sous champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Ils ont observé que le champ magnétique inhibait la corrosion et diminuait le nombre de piqûres et la perte de masse. D'autre part, Li et *al.* [223] ont rapporté que le champ magnétique améliore la dissolution de l'acier inoxydable 304 dans une solution de FeCl₃ à des potentiels faibles, mais l'inhibe à des potentiels élevés en augmentant la formation du film passif. Zhang et *al.* [224] ont observé qu'en changeant l'intensité et l'orientation du champ magnétique, ils peuvent contrôler le comportement à la corrosion de l'acier au carbone. Ils ont montré que la force du gradient magnétique est essentielle pour inhiber le comportement à la corrosion de l'acier au carbone. Zhao et *al.* [225] ont montré que le prétraitement en présence d'un champ magnétique inhibe la corrosion de l'acier au carbone par la formation de produits intermédiaires compacts sur la surface de l'acier. Une autre étude réalisée par Parapurath et *al.* [226] a montré que le champ magnétique augmente le taux de corrosion de l'acier au carbone API 5L X65 avec différentes orientations magnétiques et conditions d'écoulement dans une solution de NaCl. Les matériaux tels le fer, l'acier au carbone et l'acier inoxydable, possèdent la propriété de devenir magnétiques en présence d'un champ magnétique, et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à un champ magnétique, son comportement électrochimique est conduit par un mécanisme magnéto-hydrodynamique, dans ce cas différentes forces peuvent être générées entraînant la déviation des lignes de flux magnétique, créant également un mouvement des électrons et des ions dans le processus de transfert de charge. Un gradient de concentration d'ions paramagnétiques vers des zones à haute densité de flux magnétique est apparu, et influe sur les autres zones [221,227]. L'effet du champ magnétique sur une électrode ferromagnétique immergée dans une solution électrolytique paramagnétique a été examiné. Il a été montré que l'effet du champ magnétique augmentait lorsque la densité de flux magnétique et la concentration en électrolyte augmentait, contrairement à l'élévation de la

température [228]. Des études ont également rapporté que les lignes de transmission électrique au-dessus des pipelines peuvent induire des interférences électromagnétiques, ce qui représente un risque sur l'intégrité du revêtement, du matériau des pipelines et ainsi l'équipement de la protection cathodique [229–232]. Mais jusqu'à présent, on sait peu de choses sur l'effet du champ magnétique sur la corrosion des alliages techniquement importants tels que l'acier de pipelines y compris les canalisations sous polarisation cathodique qui n'a pas été étudié de façon importante.

Ce présent travail fournit une direction importante en termes de compréhension de l'effet combiné du magnétisme et de la polarisation cathodique sur le comportement à la corrosion des pipelines utilisés dans les industries pétrolières et gazières. Diverses méthodes électrochimiques ont été utilisées pour comprendre le comportement de l'acier X60 dans une solution de sol simulé en absence et en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode et d'une protection cathodique (CP) appliquée à des niveaux de polarisation correspondant à une CP correcte ou à une surprotection. Le comportement de l'acier X60 en circuit ouvert après interruption du champ magnétique et de la PC a également été analysé.

V.2. Protocole expérimental

Dans cette partie de notre travail la cellule électrochimique a été placée dans l'entrefer d'un électroaimant DRUSCH qui peut générer un champ magnétique horizontal jusqu'à 1 T parallèle à la surface de l'électrode et perpendiculaire aux lignes de courant. Les échantillons ont été polarisés à différents potentiels cathodiques (-0,9 ; -1,2 et -1,5 V/ECS) pendant 7 h, en présence et en absence d'un champ magnétique appliqué (0 ; 0,1 ; 0,5 et 1 T) via différentes techniques électrochimiques. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été enregistrées après 1 h et 5 h de polarisation sous champ magnétique. Après polarisation, les échantillons ont été exposés à la corrosion libre pendant 30 min avant des mesures SIE et la polarisation potentiodynamique réalisés au potentiel en circuit ouvert.

V.3. Effet de la polarisation cathodique sous champ magnétique

V.3.1. Chronoampérométrie

La figure V.1 présente l'évolution temporelle de la densité de courant de l'acier X60 dans la solution de sol simulé (NS4) pour différents potentiels appliqués (-0,9 ; -1,2 et -1,5 V/ECS), en absence et en présence d'un champ magnétique (gamme 0 T-1 T) appliqué dans une direction parallèle à la surface de l'électrode.

Au stade initial de la polarisation cathodique à -0,9 V, la densité de courant a diminué rapidement puis a atteint un état stable de la réaction de réduction de l'oxygène. La même forme a été obtenue avec les différentes valeurs du champ magnétique. Cette allure de la densité de courant est attribuée à la couverture de la surface par des produits calcaires [172]. Nous pouvons également remarquer que lorsque l'intensité du champ magnétique appliqué est augmentée, la valeur de la densité de courant stationnaire augmente légèrement, ce qui est dû à l'effet convectif classique du champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode [195,196], cela semble empêcher un recouvrement complet de la surface. L'effet du champ magnétique peut être attribué principalement à des phénomènes magnétohydrodynamiques (MHD) qui interagissent avec la structure de la couche de diffusion convective au niveau de l'électrode [194,197]. L'augmentation de la densité de courant est en relation avec l'augmentation du transport de masse de l'oxygène dissous favorisée par le champ magnétique [194,197]. L'augmentation du flux de diffusion des espèces vers la surface de l'électrode est liée à l'intensité du champ magnétique, en accord avec Legeai et *al.* [204].

La même évolution a été obtenue à un potentiel de -1,2 V avec des valeurs de densité de courant plus élevées, par rapport au potentiel de -0,9 V. Ceci est dû à la contribution de la réaction de réduction de l'eau à la densité de courant totale en plus de la réduction de l'oxygène, et à l'effet convectif supplémentaire du champ magnétique. Cependant, la densité de courant à champ magnétique élevé (1T) continue à augmenter légèrement.

À un potentiel de polarisation plus élevé -1,5 V, l'état stable n'est pas atteint, et la densité de courant augmente toujours avec le temps en présence ou en absence du champ magnétique. Les valeurs des densités de courant sont plus élevées que celles obtenues à -0,9 et -1,2 V, en raison de l'effet combiné de la convection du champ magnétique et de l'importante réaction d'évolution de l'hydrogène, qui implique un dépôt de carbonate de calcium faible et poreux [164,172].

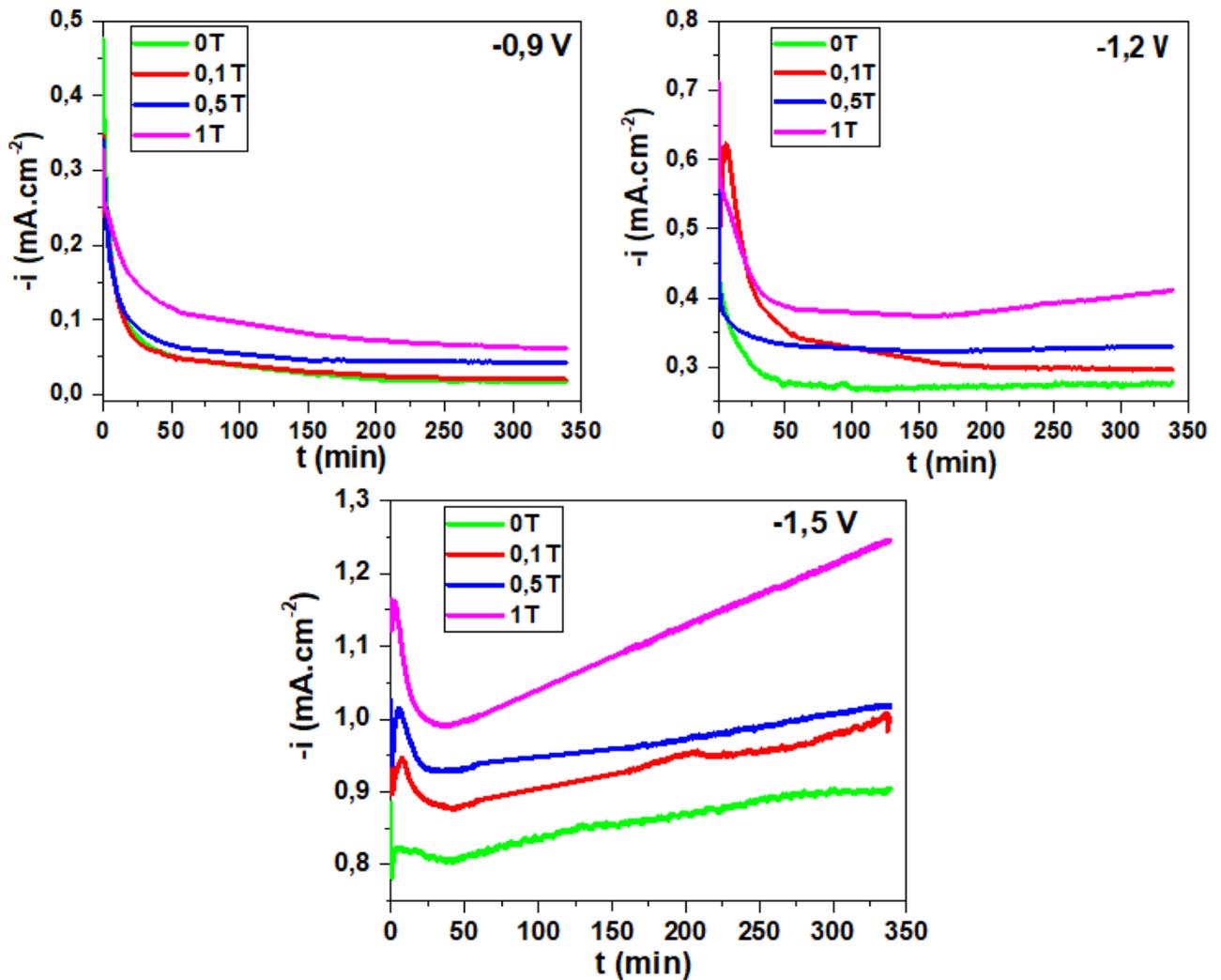


Figure V. 1 : Mesures chrono-ampérométriques de l'acier X60 dans la solution NS4 enregistrées sous champ magnétique et à différents potentiels cathodiques : $-0,9\text{ V}$; $-1,2\text{ V}$ et $-1,5\text{ V}$.

V.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de SIE présentées dans la Figure 2, ont été effectuées sur l'électrode en acier X60 dans une solution de sol simulé NS4 polarisé après 1 h et 5 h sous l'effet combiné d'un potentiel cathodique et d'un champ magnétique dans une direction parallèle à la surface de l'acier. On peut voir que la forme des diagrammes change avec le temps et l'amplitude du champ magnétique pour les différents potentiels cathodiques appliqués.

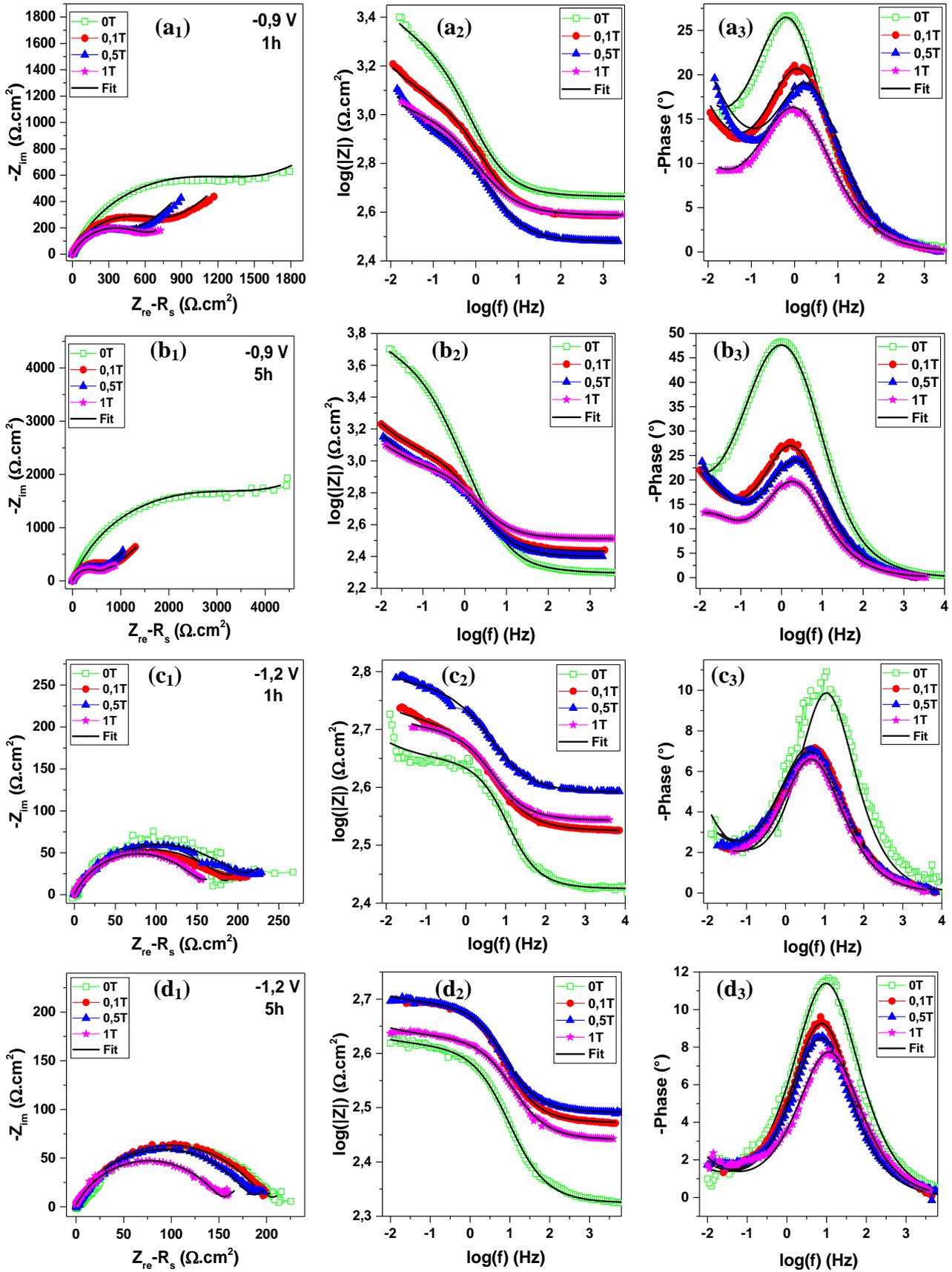
D'après la figure V.2, il est évident que l'arc capacitif à hautes fréquences diminue avec l'application du champ magnétique sur l'échantillon X60. Cela se justifie par l'effet convectif du champ qui à l'électrode créé un mouvement du fluide entraînant les bulles d'hydrogène et

de ce fait conduit à une surface active plus importante [197] d'où un courant plus important. Les diagrammes de Nyquist obtenus à -0,9 V (figure V.2a et b), sont caractérisés par une seule boucle aplatie à hautes fréquences (HF) suivie d'une ligne droite de Warburg à basses fréquences (BF), liée à la diffusion de l'oxygène dissous. Après 5 h de polarisation (figure V.2b), la boucle capacitive augmente en absence du champ magnétique ce qui implique une croissance des dépôts sur la surface métallique. La diminution du diamètre des boucles avec le champ magnétique appliqué est caractéristique d'une diminution importante de l'épaisseur de la couche de diffusion qui est due au renforcement du flux de diffusion des espèces en présence d'un champ magnétique. On constate une évolution identique des courbes obtenues sous champ magnétique appliqué après 1h et 5h par rapport à 0T.

Cependant, à un potentiel de polarisation plus élevé, on remarque que les diagrammes varient peu avec le temps, et diminuent légèrement avec le champ magnétique appliqué ; ceci peut être dû à l'effet combiné des réactions cathodiques et de l'effet convectif du champ magnétique sur l'inhibition de la formation du dépôt.

Des diamètres plus petits ont été obtenus à -1,5 V (Figure V.2e et f). Un demi-cercle aplati est enregistré avec une dispersion des points due au dégagement important de l'hydrogène favorisé par la convection magnétique qui accélère le processus de réduction de l'eau et peut conduire au blocage de la surface par l'adsorption de l'hydrogène [44].

Sur les tracés de Bode, un seul pic d'angle de phase est apparu dont la valeur diminue avec le champ magnétique. On remarque en général que le module d'impédance $|Z|$ et la phase diminuent avec le champ magnétique appliqué et le potentiel cathodique. On remarque également une dispersion des points pour une polarisation supérieure à -1,2 V, qui peut être attribuée à une diminution de la résistance de polarisation due à l'affaiblissement des films de surface suite à une forte réaction d'évolution de l'hydrogène, ce qui entraîne le blocage des électrodes à -1,5 V. Parallèlement, l'impédance de Warburg n'est pas observée, ce qui implique que le transport de masse de l'oxygène à une influence mineure sur le processus et que le transfert de charge de l'évolution de l'hydrogène l'emporte.



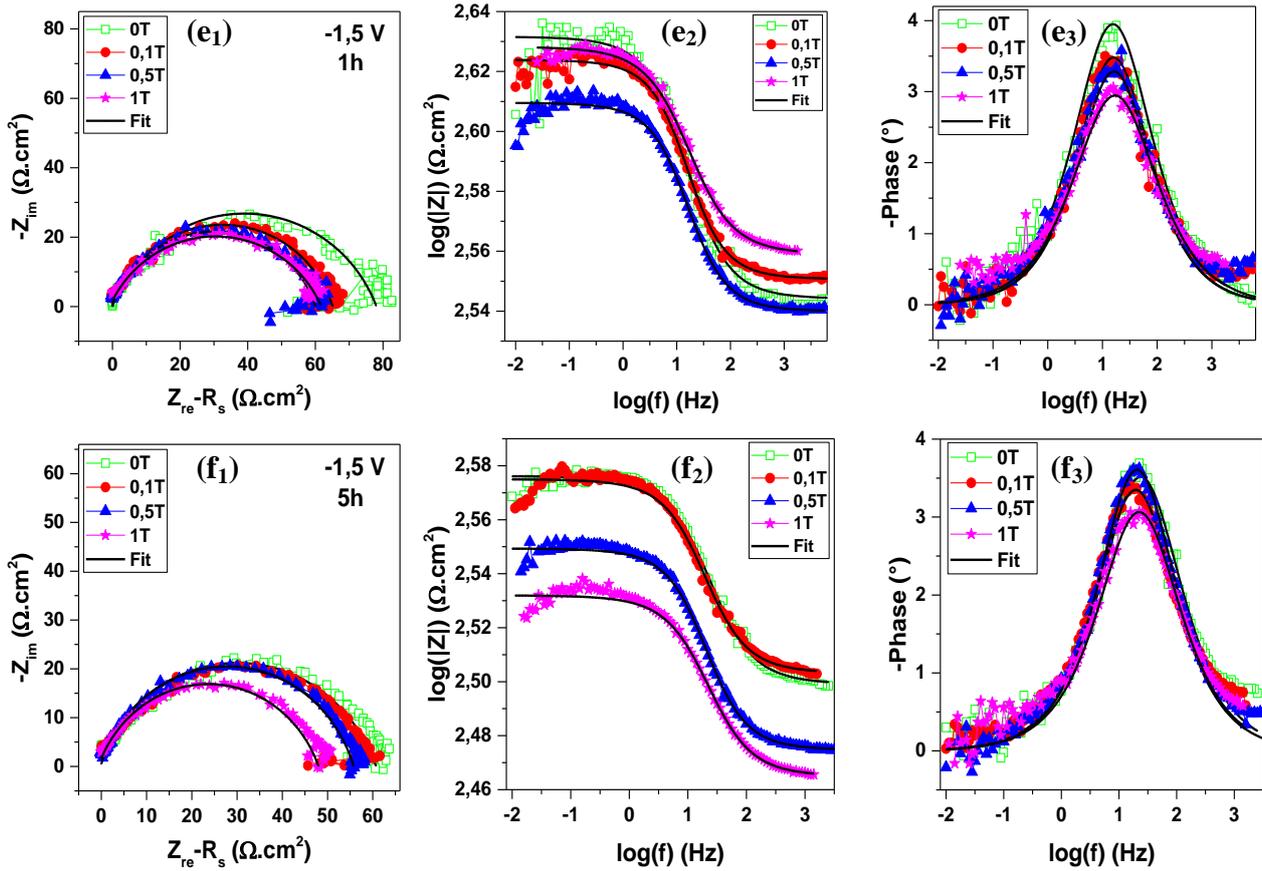


Figure V. 2 : Diagrammes de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous champ magnétique et à différents potentiels cathodiques : $-0,9$ V (a, b), $-1,2$ V (c, d), et $-1,5$ V (e, f) en fonction du temps (1 h et 5 h).

Les données d'impédance enregistrées ont ensuite été analysées à l'aide des différents circuits électriques équivalents (CEEs) présentés à la figure V.3. Les valeurs des paramètres cinétiques de SIE ajustés sont répertoriées dans les tableaux V.1-3.

Le circuit de la figure V.3b est utilisé pour ajuster les résultats obtenus pour l'acier polarisé à $-0,9$ V pour 1 h et $-1,2$ V ; où R_s est la résistance de la solution, R_{tc} est la résistance de transfert de charge, un CPE (élément à phase constante) est utilisé pour représenter la capacité de la double couche et W (impédance de Warburg) représente l'impédance de diffusion. La deuxième constante de temps obtenue après 5 h de polarisation à $-0,9$ V est modélisée à l'aide du circuit de la figure V.3c, où R_f est la résistance du film et CPE_f l'élément de phase constant lié au film de dépôt.

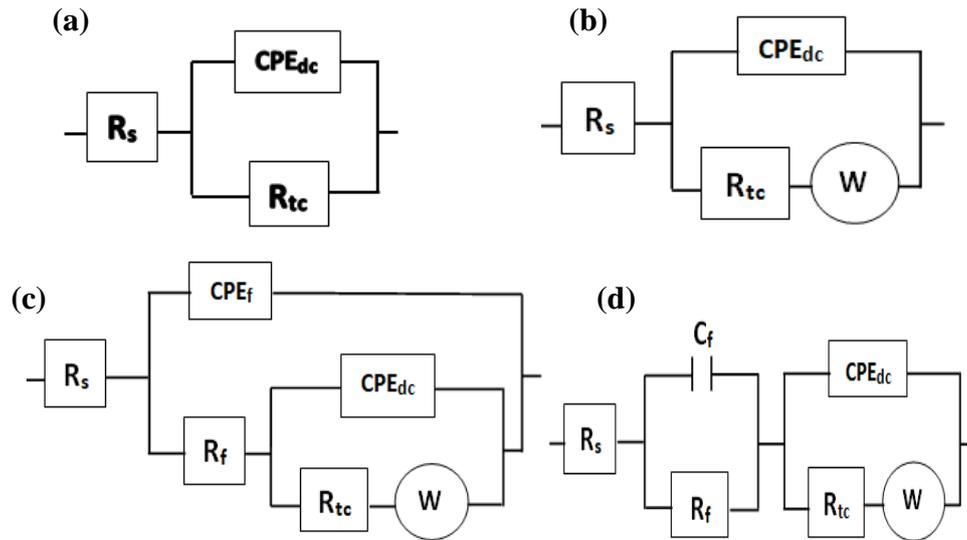


Figure V.3 : Circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les données de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4.

Pour tous les potentiels appliqués, la valeur R_{tc} diminue avec le potentiel appliqué, avec le champ magnétique et avec la durée de polarisation, ce qui implique un processus de transfert de charge plus rapide. Sauf à $-0,9$ V sans champ magnétique, on remarque une augmentation de la résistance de transfert de charge de 1 h à 5 h, ceci est dû au recouvrement de la surface par des produits calcaires. L'augmentation des valeurs de Q (CPE) est liée à la diminution de la couverture du film sur la surface et indique une augmentation de la surface active. Il est clair que la présence d'un champ magnétique diminue la résistance de transfert de charge des échantillons quel que soit le potentiel appliqué et la surface de l'électrode devient fragile et poreuse.

A $-0,9$ V l'augmentation de la valeur de W avec le champ magnétique appliqué (de $4,52$ à $16,68 \text{ m}\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ et de $1,96$ à $21,92 \text{ m}\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ pour 1 h et 5 h, respectivement), indique que le champ magnétique renforce le processus contrôlé par la diffusion et l'épaississement du film de surface. Alors qu'à $-1,2$ V la valeur de W est constante et très faible (entre $0,08$ et $0,31 \text{ m}\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$) quelle que soit la valeur du champ magnétique, cela implique que le processus de diffusion de l'oxygène est diminué.

Tableau V. 1 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE sous polarisation à -0,9 V à différentes amplitudes de champ magnétique (CM), avec le circuit de la Fig. V.3 (b et c).

Temps (h)	CM (T)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	CPE_f		R_f ($k\Omega.cm^2$)	$10^{-4}\chi^2$
			$10^4 Q$ ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			$10^4 Q$ ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
1	0	462	4,36	0,72	1,605	4,52				2,13
	0,1	384	4,65	0,72	0,806	6,67				1,61
	0,5	303	4,71	0,73	0,517	6,40				3,57
	1	387	7,22	0,67	0,637	16,68				0,787
5	0	198	1,22	0,73	4,130	1,96	1,48	0,78	0,037	1,53
	0,1	271	1,93	0,75	0,675	4,65	1,89	0,84	0,127	0,837
	0,5	250	59,8	0,71	0,637	3,11	3,79	0,74	0,698	0,654
	1	324	113,3	0,80	0,533	21,92	4,42	0,73	0,651	0,304

Tableau V. 2 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE sous polarisation à -1,2 V à différentes amplitudes de champ magnétique (CM), avec le circuit de la Fig. V.3 (b).

Temps (h)	CM (T)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	W ($\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
			$10^4 Q$ ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
1	0	266	2,93	0,75	0,179	0,08	5,97
	0,1	335	7,45	0,66	0,186	0,09	0,667
	0,5	390	6,87	0,66	0,206	0,08	0,627
	1	349	6,95	0,71	0,155	0,11	0,122
5	0	211	4,13	0,68	0,203	0,31	0,991
	0,1	297	3,97	0,72	0,197	0,18	0,273
	0,5	310	4,27	0,72	0,184	0,19	0,374
	1	276	4,02	0,70	0,153	0,18	0,505

Tableau V. 3 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE sous polarisation à -1,5 V à différentes amplitudes de champ magnétique (CM), avec le circuit de la Fig. V.3 (a).

Temps (h)	CM (T)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	$10^{-4}\chi^2$
			$10^4 Q$ ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
1	0	350	4,24	0,77	78,09	3,44
	0,1	355	4,26	0,80	65,24	0,369
	0,5	347	4,62	0,79	60,25	0,583
	1	362	5,72	0,73	62,62	0,247
5	0	316	3,77	0,77	61,30	0,403
	0,1	319	4,36	0,78	57,28	0,655
	0,5	298	3,88	0,81	55,93	0,526
	1	292	4,88	0,77	48,71	1,02

Les paramètres de transfert de charge à l'interface électrode/solution ont été déduits des résultats de SIE (R_{tc}) et le courant traversant l'électrode au moment de la polarisation en présence et en absence du champ magnétique. L'effet du champ magnétique sur le transfert de charge à l'interface en fonction de la polarisation cathodique a montré une variation faible à -0,9 V et aucune variation à forte polarisation (-1,2 V et -1,5 V), ceci peut-être dû à la réaction de réduction de l'eau dominante. Les faibles effets observés en présence du champ magnétique à -0,9 V ne sont dus qu'à la variation de la surface de l'électrode induite par convection [233,234].

Tableau V. 4 : Paramètres de transfert de charges de l'acier X60 dans la solution de sol simulé NS4 obtenues sous polarisation à différentes amplitudes de champ magnétique (CM).

Temps (h)	CM (T)	$R_{tc} \times i$ (mV)		
		-0,9 V/ECS	-1,2 V/ECS	-1,5 V/ECS
1	0	64,20	48,25	63,25
	0,1	40,32	63,07	57,41
	0,5	31,04	68,05	56,03
	1	63,73	59,21	62,62
5	0	41,30	56,31	55,17
	0,1	13,51	58,22	56,71
	0,5	25,46	60,37	56,49
	1	31,99	62,84	60,40

Le potentiel réel appliqué a été estimé en éliminant les chutes ohmiques causées par l'évolution de la résistance de solution R_s ainsi que le courant résultant de la polarisation, en utilisant les équations (IV.5 - IV.7) [184,185]. On remarque que les résistances de solution varient inversement au courant, donc la chute ohmique varie peu. Par conséquent, le potentiel réel appliqué reste constant pendant toute la période de polarisation et est égal à -0,89 V ; -1,1 V et -1,2 V respectivement (Tab. V.5) pour les potentiels appliqués -0,9 V ; -1,2 V et -1,5 V [120,186].

Tableau V. 5: Potentiels instantanés de l'acier X60 dans la solution NS4 au moment de la PC en présence et en absence du champ magnétique (CM).

E_{app} (V/ECS)	CM (T)	$E_{(1h)}$ (V)	$E_{(5h)}$ (V)	E_{Moy} (mV)
-0,9	0	-0,878	-0,897	-887,5±9,5
	0,1	-0,882	-0,895	-888,5±6,5
	0,5	-0,882	-0,889	-885,5±3,5
	1	-0,858	-0,888	-873±15
-1,2	0	-1,128	-1,142	-1135±7
	0,1	-1,086	-1,112	-1099±13
	0,5	-1,071	-1,098	-1084,5±13,5
	1	-1,066	-1,087	-1076,5±10,5
-1,5	0	-1,216	-1,216	-1216±0
	0,1	-1,187	-1,185	-1186±1
	0,5	-1,178	-1,199	-1188,5±10,5
	1T	-1,138	-1,138	-1138±0

V.4. Comportement électrochimique après polarisation couplée au champ magnétique

Après avoir appliqué différentes polarisations cathodiques sous différentes amplitudes du champ magnétique sur les échantillons d'acier X60, des mesures de potentiel off, de SIE à OCP et des courbes de polarisation potentiodynamique, ont été réalisées afin d'étudier le comportement de l'acier.

V.4.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

La figure V.4 présente les variations du potentiel des échantillons d'acier dans une solution NS4 après interruption de la polarisation cathodique couplé au champ magnétique.

On remarque que le potentiel-off se déplace vers des valeurs plus nobles proches de la condition de corrosion libre (valeurs de potentiel positives). Un saut de potentiel est observé dans les premiers instants, puis un état stable est atteint. Le saut de potentiel devient plus important avec la polarisation. Dans le cas d'une pré-polarisation à -0,9 V sous champ magnétique, l'état stable est atteint plus rapidement qu'après une polarisation à -1,2 V et -1,5 V. Cela peut être attribué à la couche de dépôt formée qui se détache facilement après la polarisation à faible surtension, mais à une surtension de polarisation plus élevée, l'hydrogène adsorbé bloque le phénomène à la surface du métal.

Pour une faible polarisation (-0,9V), le champ magnétique appliqué à une faible influence par rapport à 0T, les courbes $E_{\text{off}}(t)$ suivent des chemins différents pour le retour à l'équilibre mais parviennent à des valeurs sensiblement identiques pour tous les cas.

A forte polarisation (-1,2 V et -1,5 V) le champ magnétique a une influence significative par rapport à 0 T, le champ magnétique augmente le potentiel off. Aux faibles amplitudes (0,1 T et 0,5 T) à -1,2 V, les courbes se superposent, lorsque on augmente l'amplitude du champ magnétique à 1T, le potentiel off augmente clairement. A -1,5 V, les courbes $E_{\text{off}}(t)$ obtenues à différentes amplitudes du champ augmentent et se superposent. On peut dire que le fort effet du champ magnétique dépendant de l'amplitude du champ pour $E_{\text{app}} = -1,2$ V et indépendant de cette amplitude à $E_{\text{app}} = -1,5$ V.

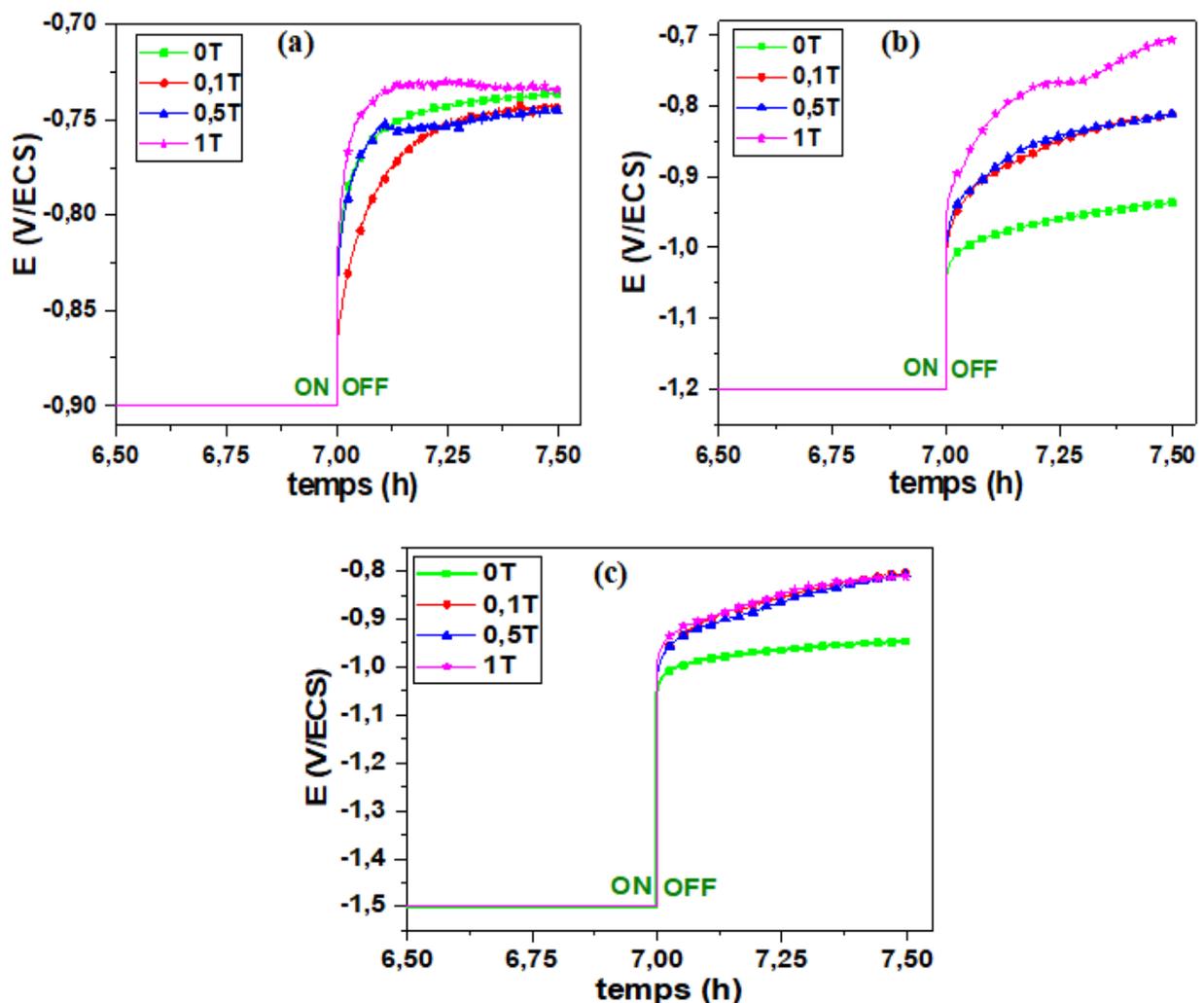


Figure V. 4 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier X60 après 7 h de polarisation : (a) 0 T à différents potentiels cathodiques, (b) -0,9 V, (c) -1,2 V, et (d) -1,5 V/ECS et par différentes amplitudes de champ magnétique.

V.4.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures de SIE ont été effectuées à l'OCP après 7 h de polarisation suivies de 0,5 h de stabilisation au potentiel en circuit ouvert. La Figure V.5 montre les tracés d'impédance obtenus après application des surtensions cathodiques en présence et en absence du champ magnétique. Les spectres d'impédance obtenus ont été analysés par des circuits électriques équivalents illustrés à la figure V.3, et les résultats sont répertoriés dans les Tableaux V.6-V.8.

Tout d'abord, il est à remarquer que tous les spectres présentent des formes similaires aux différentes polarisations cathodiques appliquées, quelle que soit l'amplitude du champ magnétique appliqué. Les tracés de Nyquist (Fig. V.5a₁, b₁ et c₁) montrent une boucle capacitive en demi-cercle à HF suivie d'une ligne droite de Warburg ($< 45^\circ$) en BF et les tracés de Bode (Fig. V. 5a₂, a₃, b₂, b₃, et c₂, c₃) présentent un seul pic d'angle de phase. Cependant, ils ont évolué avec la polarisation cathodique, ce qui traduit l'évolution de la surface. Nous observons que la ligne droite aux basses fréquences tend à diminuer avec la PC jusqu'à disparaître à un potentiel cathodique élevé (-1,5 V). De plus, la pente devient plus proche de 45° avec l'augmentation de l'amplitude du champ magnétique ce qui indique une amélioration du processus de diffusion de l'oxygène dissous à travers le dépôt formé pendant la polarisation. Nous remarquons une diminution des modules des impédances avec l'augmentation de l'amplitude du champ magnétique pour tous les potentiels appliqués, ceci indique une dissolution croissante des échantillons avec le champ magnétique, en accord avec d'autres travaux [201,226].

En représentation de Bode, il apparaît d'une façon générale que le module de l'impédance $|Z|$ et les pics d'angle de phase diminuent lorsque l'amplitude du champ appliqué augmente pour toutes les surtensions de pré-polarisation, ceci indique une diminution de la résistance de polarisation des électrodes en présence d'une induction magnétique, d'où l'augmentation de la corrosion.

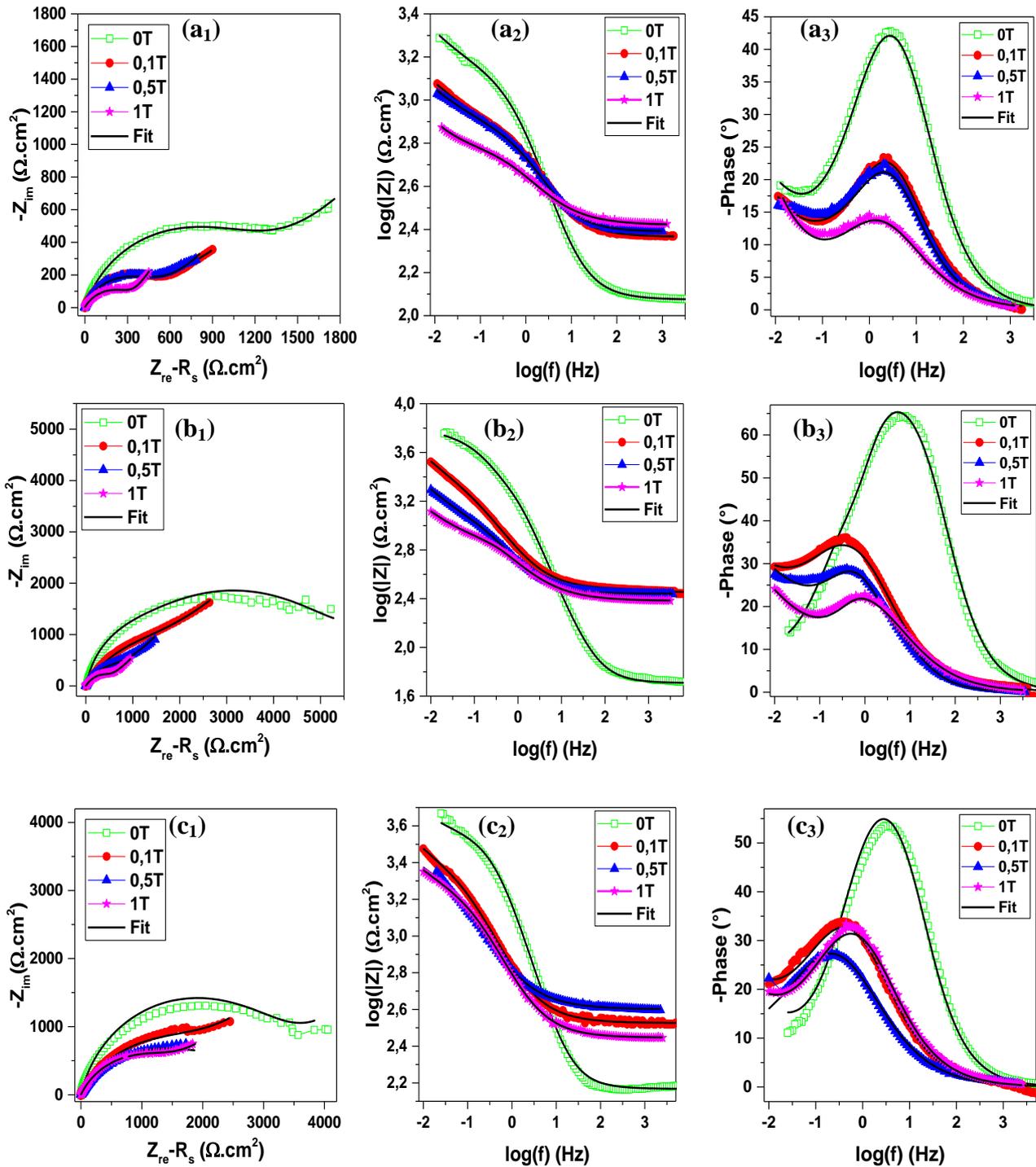


Figure V. 5 : Diagrammes de SIE à l'OCP de l'acier X60 après 7 h de polarisation à différents potentiels cathodiques : (a) -0,9 V, (b) -1,2 V et (c) -1,5 V et différentes amplitudes de champ magnétique.

Différents circuits ont été utilisés en fonction de la valeur de la PC appliquée. Le circuit de la figure V.3c est utilisé pour modéliser l'interface acier/solution (NS4) pré-polarisée à -0,9 V en absence et en présence du champ magnétique. Le modèle de la figure V.3d avec deux circuits en série impliquant deux constantes de temps, a été utilisé pour ajuster les données après une

pré-polarisation à -1,2 V ; R-C, est lié au film formé, R-CPE, est lié à la cinétique de transfert de charge. Le CEE de la figure V.3.b est adapté aux courbes expérimentales obtenues après une pré-polarisation à -1,5 V.

Tableau V. 6 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE après 7 h de polarisation à -0,9 V et différentes amplitudes de champ magnétique, avec le circuit de la Fig. V.3c.

CM (T)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_f		R_f ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
		10^4Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		10^3Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
0	119	2,83	0,78	1,204	2,78	0,52	1,009	1,97	1,67
0,1	232	4,58	0,72	0,608	8,05	0,80	0,393	9,28	0,96
0,5	245	4,61	0,74	0,510	4,73	0,69	0,23	7,56	2,28
1	263	9,99	0,63	0,385	16,66	0,80	0,077	6,47	1,36

Tableau V. 7 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE après 7 h de polarisation à -1,2 V et différentes amplitudes de champ magnétique, avec le circuit de la Fig. V.3d.

CM (T)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_f (F/cm^2)	R_f ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
				10^3Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
0	51	1,87	780,6	2,21	0,79	4,696	3,96	51,0
0,1	285	0,195	12,31	6,21	0,68	2,345	1,86	2,48
0,5	277	5,68	30,09	7,28	0,80	0,791	3,09	1,84
1	241	33,6	95,35	8,69	0,62	0,510	5,23	1,65

Tableau V. 8 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE après 7 h de polarisation à -1,5 V et différentes amplitudes de champ magnétique, avec le circuit de la Fig. V.3b.

CM (T)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
		10^4Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
0	147	1,25	0,85	3,373	2,36	24,9
0,1	336	5,86	0,69	2,318	3,38	5,81
0,5	399	8,95	0,63	2,321	12,44	26,5
1	279	5,95	0,69	1,684	4,99	2,30

On note une décroissance de R_{tc} parallèlement à la croissance des valeurs de C et Q (CPE) pour les différents potentiels de pré-polarisation en fonction du champ magnétique. En traçant la résistance de transfert de charge R_{tc} en fonction des amplitudes du champ magnétique appliqué (Fig. V.6), on remarque qu'elle diminue systématiquement avec le champ magnétique quel que soit la polarisation. Ceci indique une activation de la dissolution de la couche passive et une accélération de la corrosion avec le champ magnétique.

Selon l'amplitude du champ magnétique appliqué, l'évolution de R_{tc} en fonction de la polarisation n'est pas identique suivant le champ appliqué.

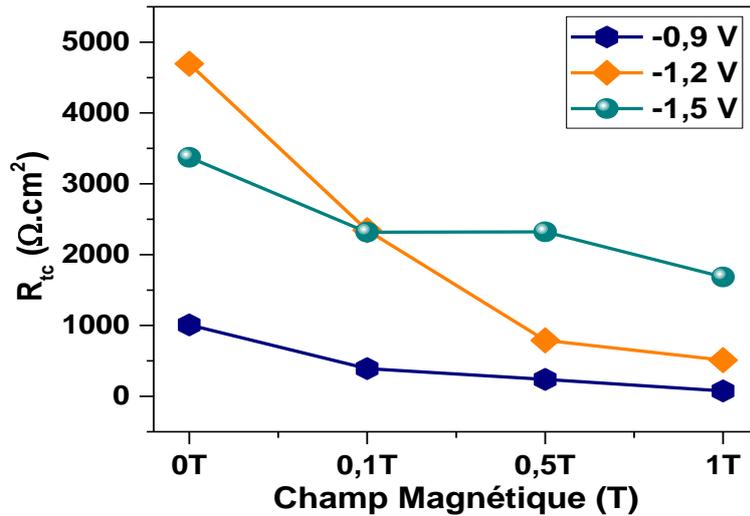


Figure V. 6 : Evolution des résistances de transfert de charge (R_{tc}) obtenues par ajustement des diagrammes de SIE de l'acier X60 après polarisation à différents potentiels cathodiques avec et sans champ appliqué.

V.4.3. Mesures de polarisation potentiodynamique

Les effets du champ magnétique sur les courbes de polarisation ont également été étudiés. La figure V.7 présente les courbes de polarisation de l'électrode en acier X60 dans la solution NS4 après application des surtensions cathodiques en absence et en présence du champ magnétique à différentes amplitudes suivie d'une stabilisation de 2 h à l'OCP. Les paramètres de polarisation (E_{corr} , i_{corr} , et b_c) obtenus par extrapolation de la partie linéaire des courbes de polarisation sont listés dans le tableau V.8. La vitesse de corrosion, V_{corr} , est calculée en utilisant la densité de courant à l'aide de la loi de Faraday (Eq. III.6) [159,160].

Les courbes de Tafel de l'acier obtenues sous champ parallèle d'intensités variables montrent une augmentation graduelle des densités de courants avec également un léger décalage vers les valeurs négatives des potentiels.

Toutes les courbes cathodiques présentent une forme similaire, ce qui indique que le mécanisme du processus cathodique est le même dans toutes les conditions. Sauf la courbe obtenue à -1,5 V sans champ magnétique. Les branches de polarisation anodiques présentent un léger plateau de densité de courant caractéristique d'une passivation, qui croît avec l'induction magnétique. Cette évolution est obtenue pour les différents potentiels cathodiques appliqués. On peut dire que la présence d'un champ magnétique augmente la vitesse de dissolution (la corrosion) et rend la passivation moins protectrice, comme constaté dans des travaux précédents [201,223]. D'autre part, sur les courbes anodiques, la loi de Tafel ne peut

pas être appliquée de manière appropriée en raison de l'existence du palier. Dans ce cas les densités de courant de corrosion sont obtenues par l'intersection de la portion cathodique avec la ligne à E_{corr} .

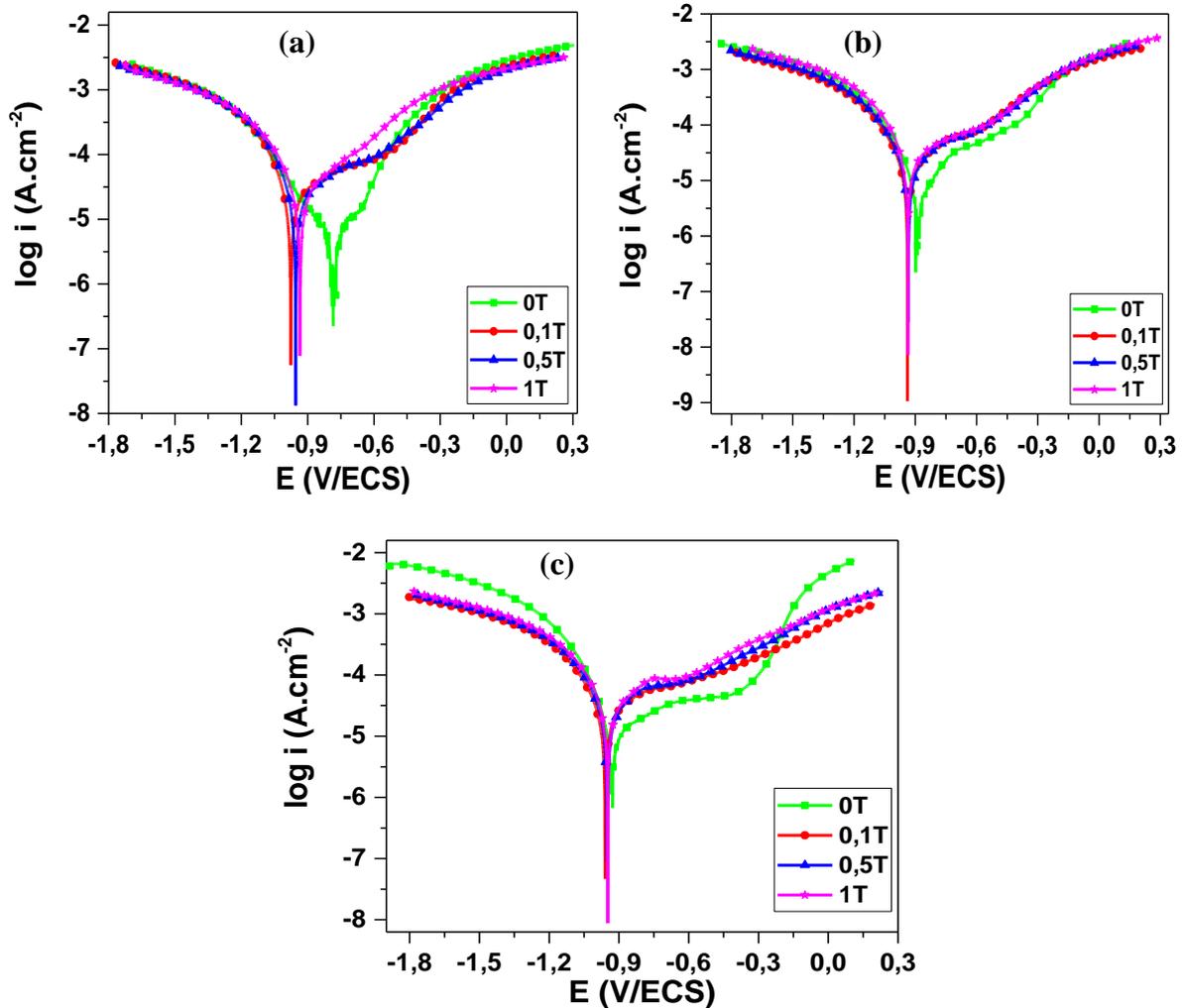


Figure V. 7 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 obtenues à l'OCP après 7 h de polarisation à différents potentiels cathodiques : (a) -0,9 V, (b) -1,2 V et (c) -1,5 V et pour différentes amplitudes de champ magnétique.

Les paramètres cinétiques résultants des courbes de Tafel sont indiqués dans le tableau V.9. On note une légère augmentation de la densité de courant de corrosion i_{corr} (la vitesse de corrosion) avec l'intensité du champ magnétique appliqué pour tous les potentiels pré-appliqués et également augmente avec la PC. Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques (b_c) augmentent légèrement en fonction du champ magnétique appliqué, ce qui indique que la couche de dépôt formée sur l'acier devient fragile, ce qui permet la diffusion de l'oxygène, entraînant ainsi une accélération du processus de corrosion. Les valeurs de E_{corr} sont légèrement décalées vers la direction négative en présence du champ magnétique

comparativement à son absence et ce quelle que soit la valeur de la pré-polarisation cathodique et elles sont pratiquement constantes, ceci est lié aux propriétés ferromagnétiques de l'acier X60. En conclusion, nous pouvons dire que le champ magnétique appliqué pendant la polarisation augmente la vitesse de corrosion de l'acier qui est également plus favorisée avec une polarisation cathodique plus négative.

Tableau V. 9 : Paramètres électrochimiques de l'acier X60 après 7 h de polarisation à différents potentiels cathodiques sous différentes amplitudes de champ magnétique.

Potentiel de Pré-polarisation (V/ECS)	CM (T)	E_{corr} (V/ECS)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	i_{corr} (μA.cm ⁻²)	V_{corr} (μm.an ⁻¹)
-0,9	0	-0,78	188	04,6	53
	0,1	-0,98	114	12,3	143
	0,5	-0,95	138	16,6	193
	1	-0,93	167	22,4	260
-1,2	0	-0,89	167	15,1	176
	0,1	-0,94	167	15,9	185
	0,5	-0,93	182	17,8	207
	1	-0,94	192	24,0	279
-1,5	0	-0,93	139	16,9	196
	0,1	-0,96	143	20,4	237
	0,5	-0,95	167	22,4	260
	1	-0,95	167	25,7	300

Conclusion

Les conclusions suivantes ont été faites après l'analyse des résultats expérimentaux obtenus à partir de l'étude de l'effet couplé du champ magnétique et de la polarisation cathodique sur le comportement à la corrosion électrochimique de l'acier X60 dans une solution de sol simulé:

- Le champ magnétique s'est avéré efficace pour renforcer l'effet de convection sur la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode, ce qui augmente la densité de courant principalement à haute polarisation, d'une part, et d'autre part l'importante réaction de réduction de l'eau.
- La résistance de transfert de charge sous polarisation diminue significativement avec le champ magnétique quel que soit le potentiel cathodique appliqué, en raison de l'effet convectif qui augmente la surface active de l'électrode.

- Le champ magnétique a une influence sur le potentiel off obtenu après l'interruption de l'effet couplé du champ magnétique et de la polarisation cathodique. Cependant son effet est faible à une polarisation faible (-0,9 V), et significative à forte polarisation. De plus à -1,2 V l'effet du champ magnétique dépend de son amplitude contrairement à -1,5 V.
- D'après les résultats de la SIE obtenus au potentiel en circuit ouvert, la résistance de transfert de charge diminue avec le champ magnétique quelle que soit la polarisation, indiquant une accélération de la corrosion. Mais pour une amplitude donnée en fonction de la polarisation, l'évolution de la résistance de transfert de charge est différente suivant le champ appliqué.
- L'étude par la polarisation potentiodynamique a montré une légère augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la polarisation cathodique et de l'amplitude du champ magnétique appliqué, suite à la dissolution des films formés.

Chapitre VI

Influence de la polarisation cathodique sur des aciers corrodés

Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est d'évaluer l'effet de la polarisation cathodique sur des aciers pré-corrodés. A cet effet, la polarisation cathodique a été appliquée sur les électrodes d'acier déjà recouverts d'une couche de produits de corrosion formés après 20 jours, 40 jours ou 90 jours. Par la suite le comportement à la corrosion après interruption de la polarisation a été également examiné.

De nombreuses investigations ont été faites pour décrire l'effet de la polarisation cathodique sur la sensibilité de l'acier en présence d'hydrogène et son effet sur la formation de dépôts calcaires. A notre connaissance aucune étude n'a traité du comportement de l'acier en polarisation cathodique après avoir été soumis à une longue corrosion libre. Par conséquent, nous avons utilisé différentes techniques électrochimiques à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique, la chronoampérométrie, et la voltampérométrie.

VI.1. Procédure expérimentale

Plusieurs échantillons d'acier X60 ont été préparés et immergés simultanément dans une solution de sol simulé (NS4) pour une corrosion libre, soit pour 20 jours, 40 jours ou 90 jours d'immersion. Par la suite les échantillons corrodés ont été soumis à une polarisation cathodique à des surtensions faibles et élevées (-0,9 V ; -1,2 V et -1,5 V/ECS) pendant 3 jours. Enfin, après interruption de la polarisation, le comportement des échantillons au potentiel en circuit ouvert a été étudié.

VI.2. Comportement de l'acier X60 sous polarisation cathodique après différents temps longs d'immersion en corrosion libre.

VI.2.1. Chronoampérométrie

La figure VI.1 présente les mesures chronoampérométriques de l'acier X60 dans la solution de sol simulé NS4, enregistrées durant la polarisation pour différents potentiels cathodiques appliqués, après différents temps d'immersion en corrosion libre. On voit clairement qu'à faible polarisation (-0,9 V), la densité de courant est stable dès le début de la polarisation soit après 20 jours ou après 40 jours d'immersion, ceci est dû aux produits de corrosion existants, constitués d'un mélange d'hydroxyde de fer sur les surfaces [162,235] et à la formation de nouveaux produits principalement du carbonates de calcium [156], induisant un recouvrement totale de la surface. Lorsque la PC est appliquée, l'oxygène dissous est d'avantage consommé à l'interface acier/produits de corrosion, ce qui diminue l'oxydation des produits formés sur la surface et améliore leurs croissance [156]. Pour les échantillons polarisés à -1,2 V, le courant résultant a légèrement augmenté à cause de la réaction de réduction de l'eau ajoutée à la réduction de l'oxygène [44]. Lorsque le potentiel était encore décalé négativement, on remarque une augmentation importante du courant qui continue d'augmenter avec le temps en raison d'une réaction importante d'évolution de l'hydrogène (REH), qui implique la formation d'un dépôt faible de carbonates de calcium [164,171,172]. Il a été également constaté que les densités de courants obtenues après une corrosion libre pour 40 jours sont faibles par rapport à ceux obtenus après 20 jours de corrosion libre pour les différents potentiels appliqués, ceci peut être expliqué par les produits de corrosion dense après 40 jours qui se sont peut être détachés partiellement de la surface et avec la polarisation des dépôts de carbonate de calcium commencent à se former d'où le courant qui augmente de la même manière. Néanmoins, les formes des courbes sont similaires, ce qui indique que la PC appliquée sur les surfaces

corrodées ne modifie pas les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface acier/solution [156].

Des caractéristiques communes peuvent être observées en comparant les courbes obtenus à -1,5 V (Fig.VI.1c) après différents temps d'immersion, montrant une augmentation du courant en fonction du temps dans tous les cas. On remarque également, une diminution de la densité de courant de l'acier avec l'augmentation du temps d'immersion en corrosion libre. Cela est fort probablement dû au dépôt des produits de corrosion qui devient épais avec l'augmentation du temps d'immersion.

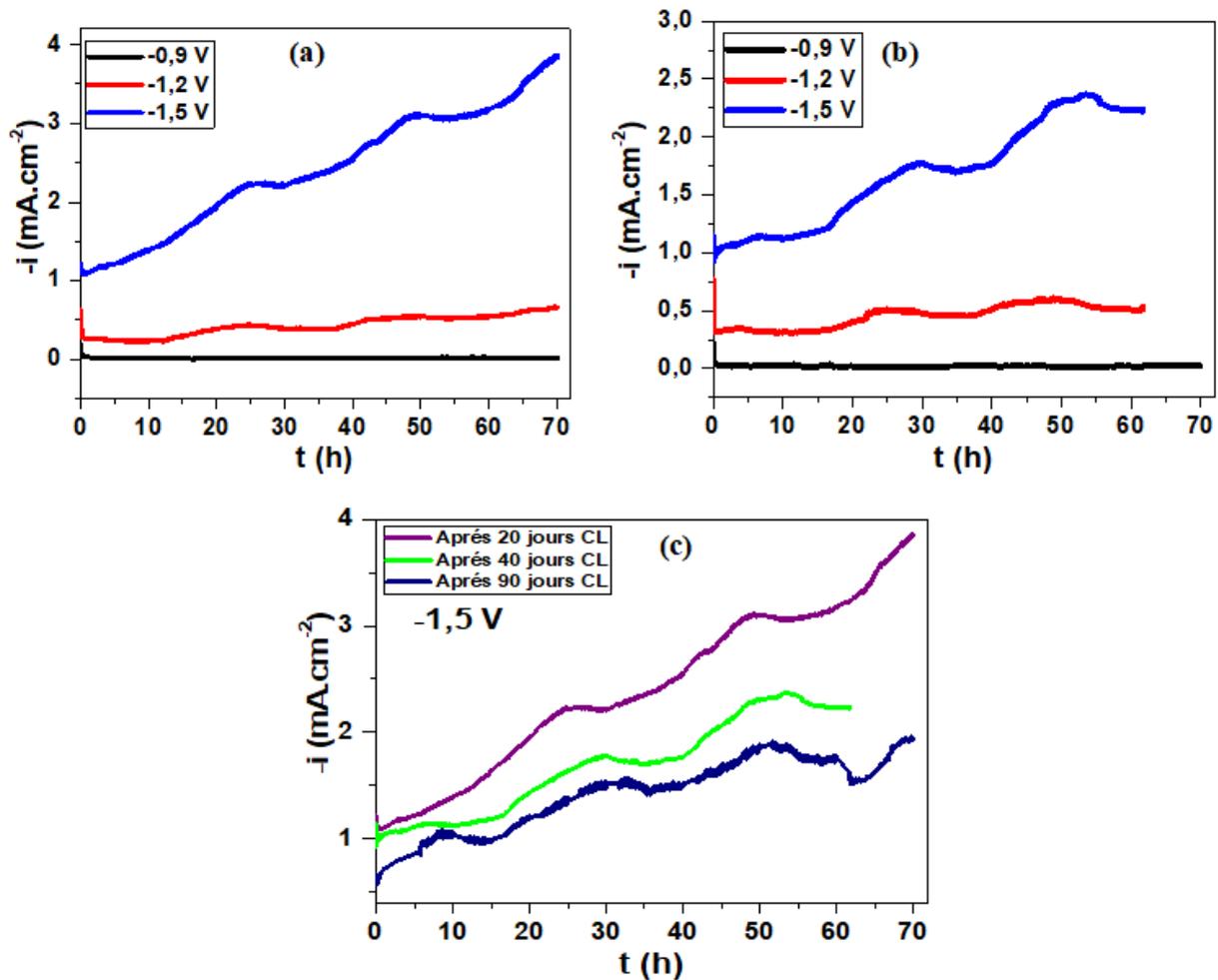


Figure VI. 1 : Courbes courant-temps de l'acier X60 dans la solution NS4 à différents potentiels cathodiques appliqués après différents temps d'immersion en corrosion libre, (a) 20 jours, (b) 40 jours et (c) 20, 40 et 90 jours à -1,5V/ECS.

VI.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

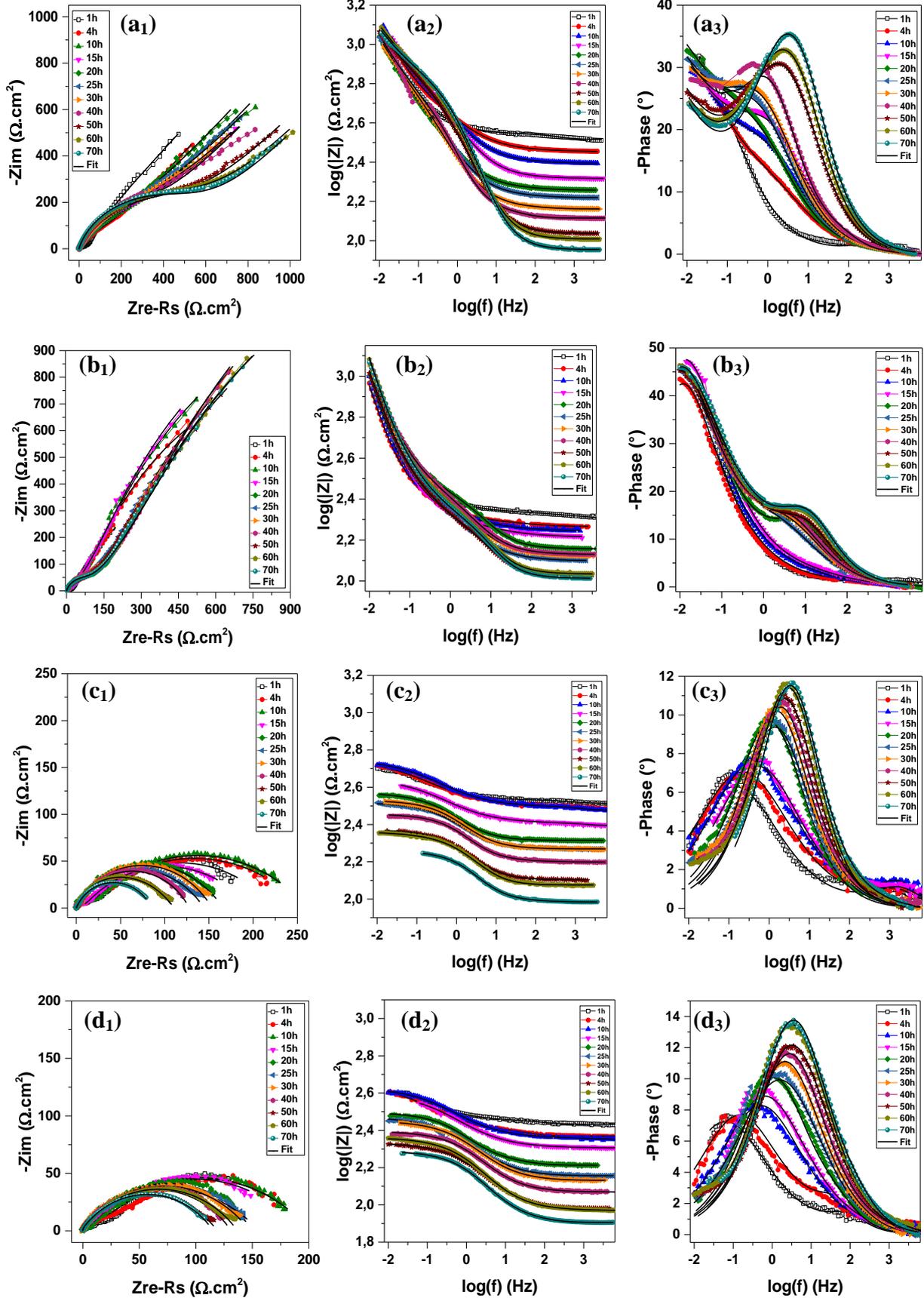
Les diagrammes de SIE (Nyquist et Bode) ont été enregistrés sous polarisation cathodique des échantillons d'acier pré-corrodés à différents temps d'immersion dans la solution NS4,

illustrées à la Figure VI.2. Tout d'abord, on remarque que les spectres diffèrent entre les différents temps d'immersion et les potentiels cathodiques appliqués.

La Figure VI.2 a et b, présente les diagrammes enregistrés sous polarisation à $-0,9$ V après 20 jours et 40 jours de corrosion libre respectivement. Nous pouvons distinguer, qu'après 20 jours, les diagrammes de Nyquist évoluent en fonction du temps de polarisation, ils sont composés de demi-boucles plus ou moins aplaties en haute fréquence (HF) dues à l'activation suivie d'une ligne droite de Warburg en basse fréquence (BF) liée au contrôle par diffusion de l'oxygène dissous [176]. Au début de la polarisation jusqu'à 20 h, les demi-boucles capacitives sont très aplaties, et lorsque le temps augmente les diamètres des demi-cercles augmentent, ceci est lié à la réaction importante de réduction de l'oxygène dissous à l'interface acier/produits de corrosion, puis avec le temps l'oxygène dissous est d'avantage consommé. Après 40 jours de CL, le comportement de l'acier sous polarisation varie peu avec le temps, les formes des courbes sont similaires aux diagrammes obtenus après 20 jours de CL, néanmoins les diamètres des demi-cercles sont très petits, liés peut être à une diminution de la résistance de polarisation de l'acier.

Lorsque les échantillons sont polarisés à $-1,2$ V après CL (Fig.VI.2 c et d), les diagrammes ont changé avec la PC, caractérisés par deux boucles superposées quel que soit le temps de polarisation. Après 20 jours de CL, la taille des boucles augmente jusqu'à 10 h de polarisation, puis diminue avec le temps. Ce comportement est probablement dû aux produits de corrosion formés sur la surface durant la corrosion ce qui a augmenté la résistance au début, par contre avec la réduction de H_2O et l'évolution de l'hydrogène, la résistance de polarisation diminue [44]. Après 40 jours de CL, le diamètre des boucles diminue progressivement avec le temps de polarisation, ce qui signifie que les produits de corrosion formés sont peut-être fragiles et se détachent facilement lors de la polarisation surtout avec l'effet combiné des réactions cathodiques (réduction de H_2O et réduction de l'oxygène).

Lorsque le potentiel appliqué est de $-1,5$ V après différents temps d'immersion en CL (Fig.VI.2 e, f et g), on remarque que la forme des diagrammes est similaire, ils sont constitués d'un demi-cercle aplati qui diminue légèrement avec le temps, avec une dispersion des mesures due à un dégagement important d'hydrogène. Cette évolution est due à la diminution de la résistance des électrodes, en raison des dépôts fragiles et poreux par la REH.



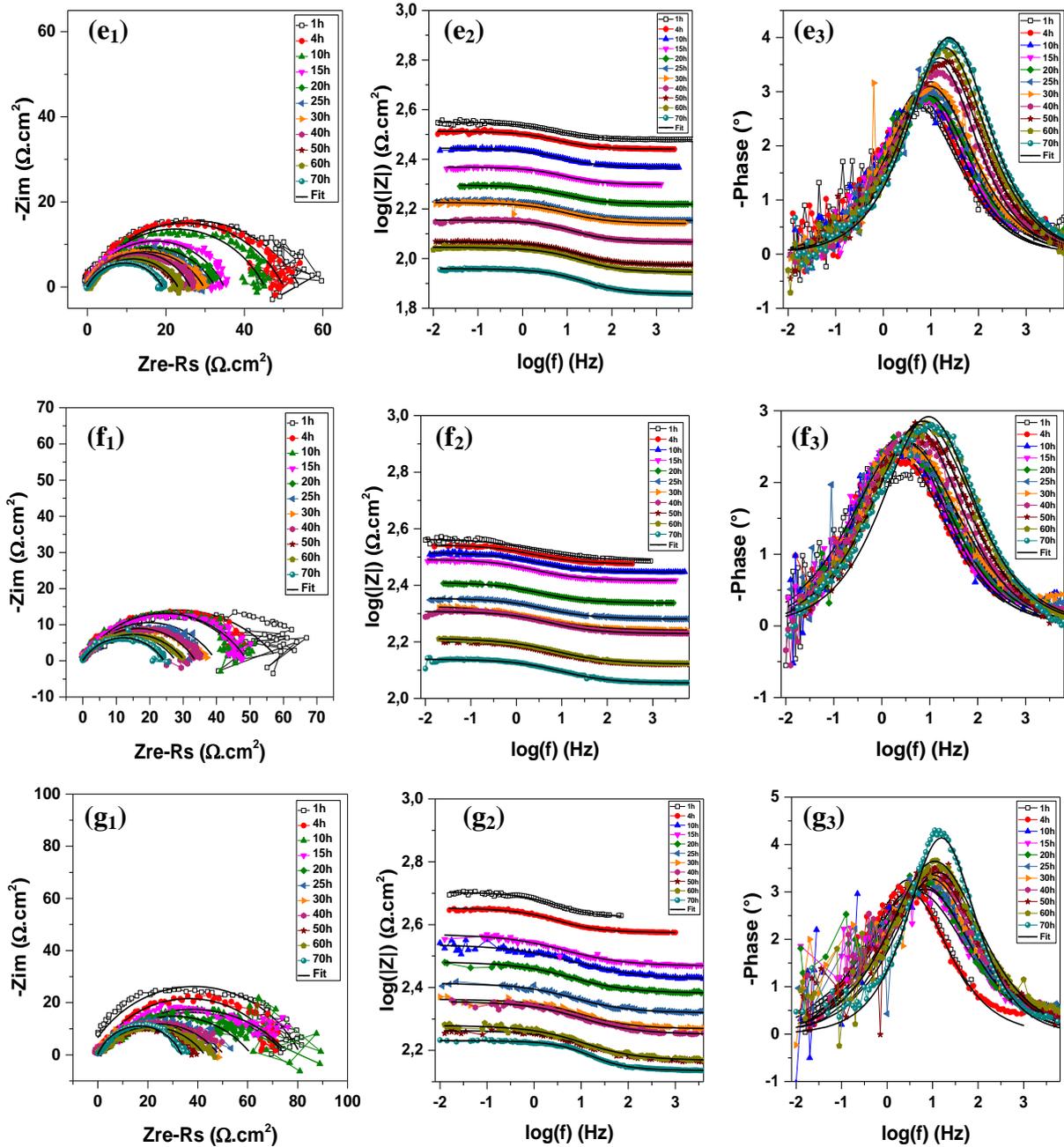


Figure VI. 2 : Diagrammes d'impédance de l'acier X60 dans la solution NS4 à différents potentiels cathodiques appliqués après différents temps d'immersion en corrosion libre: (a) - 0,9 V (20 jours CL), (b) -0,9V (40 jours CL), (c) -1,2 V (20 jours CL), (d) -1,2 V (40 jours CL), (e) -1,5 V (20jours CL), (f) -1,5 V (40 jours CL), (g) -1,5 V (90 jours CL), en fonction du temps.

Dans les représentations de Bode, deux constantes de temps ont été obtenues à -0,9 V et -1,2 V liées à deux contributions capacitives et une seule constante de temps est observée à -1,5 V.

On remarque que le module d'impédance $|Z|$ à la limite BF est le même quel que soit le temps d'immersion en CL et varie légèrement avec le temps de polarisation après 20 jours de CL et

n'évolue pas après 40 jours de CL. Inversement, à -1,2 V (Fig. VI.2 c et d) et -1,5 V (Fig. VI.2 e, f et g), le module $|Z|$ à basses fréquences diminue avec le temps de polarisation, associée à une diminution de la résistance de polarisation suite à l'évolution de l'hydrogène. En ce qui concerne les diagrammes de phase, tous les pics évoluent avec le temps de polarisation et changent avec l'augmentation du temps d'immersion en CL et se rétrécissent en fonction de la PC avec une dispersion des points. Les valeurs de l'angle de phase diminuent également avec la PC. Ceci peut être attribué à une diminution de la résistance des échantillons due à l'affaiblissement et détachement des dépôts formés sur la surface par la PC, suite à la réaction de réduction importante de l'eau.

Si nous comparons ces diagrammes obtenus sous polarisation après CL de l'acier à ceux obtenus dans les mêmes conditions sur un acier nu (Fig. IV.2), on voit des variations significatives à -0,9 V. Après CL de l'acier, les diamètres des boucles ont diminué, la résistance de polarisation de l'acier a également diminué de façon importante, le comportement des diagrammes en fonction du temps de polarisation a changé. Les diagrammes de Bode montrent également des différences. Concernant les courbes obtenus à -1,2 V et -1,5 V (acier nu ou après CL) elles sont similaires avec de faibles différences, c.-à-d. que le comportement de l'acier pré-corrodé ou non évolue de la même manière. Ceci peut être expliqué par le détachement des produits de corrosion formés durant l'immersion en CL dès l'application de la PC, d'où les comportements très semblables des diagrammes.

Différents circuits électriques équivalents ont été utilisés pour modéliser la réponse de l'acier dans les différentes conditions. Le comportement électrochimique de l'acier après 20 jours de CL suivie de 3 jours de polarisation à -0,9 V a été ajusté par le circuit électrique $R_s(C(R_1(CPE(R_2W))))$ représenté sur la figure VI.3b, tandis qu'après 40 jours de CL, le modèle adapté a évolué vers un circuit à deux éléments en série $R_s(CR_1)(CPE(R_2W))$ en raison de l'évolution de la surface, illustré à la figure VI.3c [178,181]. Le CEE de la figure VI.3a, $R_s(C(R_1(CPER_2)))$ est utilisé pour modéliser la réponse de l'acier soumis à la CL (20 ou 40 jours) puis polarisé à -1,2 V. Un modèle simple à une seule constante de temps (circuit Randles) $R_s(CPE R)$ (Fig. VI.3e) est adapté à -1,5 V après les différents temps d'immersion en CL. Les résultats de l'ajustement sont présentés dans les tableaux VI.1 - VI.7.

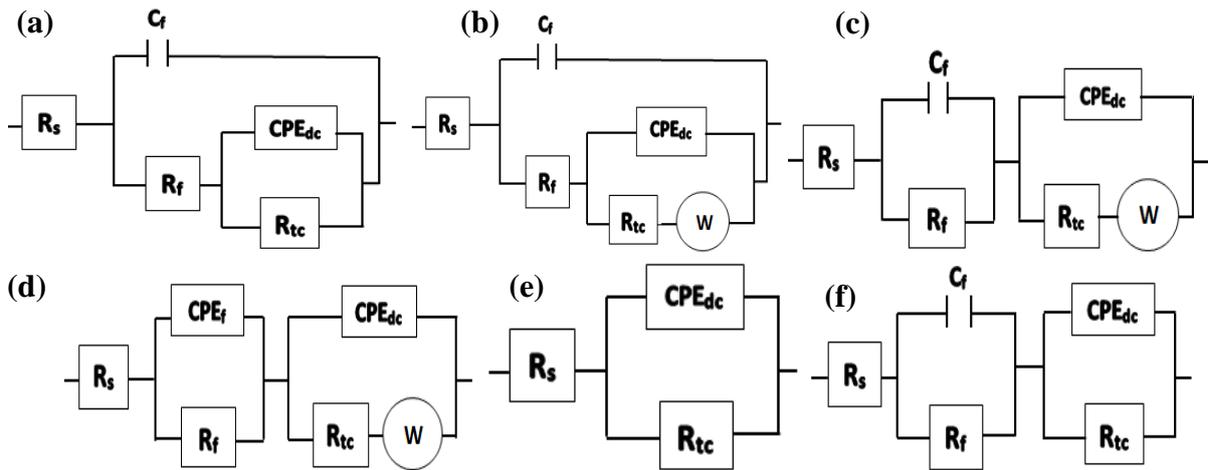


Figure VI. 3 : Circuits électriques équivalents utilisés pour simuler les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4.

Tableau VI. 1 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -0,9 V après 20 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3b.

Temps de PC (h) à -0,9 V/ECS	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_f ($F.cm^{-2}$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4} X^2$
				Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
1	328	$2,01 \times 10^{-5}$	21,09	$4,35 \times 10^{-3}$	0,63	1,632	2,30	2,66
4	284	$1,75 \times 10^{-5}$	3,83	$1,45 \times 10^{-3}$	0,61	0,285	3,20	0,196
10	247	$2,17 \times 10^{-5}$	2,62	$1,27 \times 10^{-3}$	0,62	0,454	3,56	0,354
15	207	$3,45 \times 10^{-5}$	2,41	$1,06 \times 10^{-3}$	0,63	0,522	3,61	0,331
20	181	$6,95 \times 10^{-5}$	3,84	$2,08 \times 10^{-3}$	0,61	0,462	3,83	0,565
25	166	$8,22 \times 10^{-5}$	4,64	$1,73 \times 10^{-3}$	0,64	0,533	4,39	$1,17^4$
30	145	$9,08 \times 10^{-5}$	4,50	$1,68 \times 10^{-3}$	0,64	0,549	4,84	0,514
40	130	$13,94 \times 10^{-5}$	16,22	$1,07 \times 10^{-3}$	0,73	0,419	4,96	7,88
50	109	$7,61 \times 10^{-5}$	4,18	$7,88 \times 10^{-4}$	0,61	0,627	5,40	1,48
60	102	$7,21 \times 10^{-5}$	5,59	$6,48 \times 10^{-4}$	0,61	0,684	5,39	0,705
70	90	$6,42 \times 10^{-5}$	6,46	$5,05 \times 10^{-4}$	0,65	0,632	5,79	1,73

Tableau VI. 2 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -0,9 V après 40 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3c.

Temps de PC (h) à -0,9 V/ECS	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_f ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_f ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	W ($\text{m}\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$)	$10^{-4} \chi^2$
				Q ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n			
1	200	$2,51 \times 10^{-2}$	0,257	$1,77 \times 10^{-4}$	0,66	0,016	9,23	0,787
4	18	$4,26 \times 10^{-2}$	0,675	$4,64 \times 10^{-4}$	0,80	0,010	8,83	2,84
10	176	$3,73 \times 10^{-2}$	0,920	$2,84 \times 10^{-3}$	0,60	0,045	5,78	1,23
15	164	$2,86 \times 10^{-2}$	1,074	$2,36 \times 10^{-3}$	0,59	0,042	5,55	1,04
20	143	$2,44 \times 10^{-2}$	1,213	$5,09 \times 10^{-4}$	0,78	0,117	6,59	0,498
25	125	$4,25 \times 10^{-2}$	0,960	$1,61 \times 10^{-3}$	0,65	0,133	6,47	0,690
30	132	$3,41 \times 10^{-2}$	1,243	$1,07 \times 10^{-3}$	0,69	0,140	6,24	0,529
40	135	$3,26 \times 10^{-2}$	1,377	$8,41 \times 10^{-4}$	0,72	0,138	5,83	0,592
50	106	$4,46 \times 10^{-2}$	0,845	$5,62 \times 10^{-4}$	0,79	0,087	6,13	1,08
60	108	$3,34 \times 10^{-2}$	1,018	$4,53 \times 10^{-4}$	0,80	0,104	5,68	0,735
70	103	$3,59 \times 10^{-2}$	1,009	$4,04 \times 10^{-4}$	0,81	0,098	5,53	1,39

Tableau VI. 3 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,2 V après 20 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI.3a.

Temps de PC (h) à -1,2 V/ECS	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_f ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$10^{-5} \chi^2$
				Q ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n		
1	327	$1,46 \times 10^{-5}$	11,39	$6,36 \times 10^{-3}$	0,54	0,213	8,59
4	305	$9,37 \times 10^{-6}$	9,62	$4,59 \times 10^{-3}$	0,51	0,248	8,22
10	299	$6,52 \times 10^{-6}$	13,74	$3,36 \times 10^{-3}$	0,54	0,248	6,01
15	247	$8,75 \times 10^{-6}$	8,52	$3,56 \times 10^{-3}$	0,55	0,189	4,99
20	206	$2,55 \times 10^{-4}$	2,59	$2,49 \times 10^{-3}$	0,60	0,164	5,09
25	186	$2,12 \times 10^{-4}$	2,65	$2,39 \times 10^{-3}$	0,61	0,142	6,89
30	186	$1,58 \times 10^{-4}$	2,64	$1,96 \times 10^{-3}$	0,64	0,151	6,64
40	158	$1,11 \times 10^{-4}$	2,50	$1,82 \times 10^{-3}$	0,68	0,125	7,95
50	127	$2,52 \times 10^{-4}$	2,67	$2,09 \times 10^{-3}$	0,61	0,107	4,34
60	119	$2,80 \times 10^{-4}$	2,54	$2,05 \times 10^{-3}$	0,57	0,108	8,71
70	96	$1,51 \times 10^{-4}$	2,11	$1,84 \times 10^{-3}$	0,68	0,084	0,194

Tableau VI. 4 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,2 V après 40 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig.VI.3a.

Temps de PC (h) à -1,2 V/ECS	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_f ($F.cm^{-2}$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	$10^{-5}\chi^2$
				Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
1	271	$1,16 \times 10^{-5}$	11,97	$10,56 \times 10^{-3}$	0,55	0,206	8,91
4	234	$1,80 \times 10^{-4}$	17,2	$7,74 \times 10^{-3}$	0,60	0,184	12,6
10	225	$1,78 \times 10^{-5}$	3,77	$3,63 \times 10^{-3}$	0,55	0,198	5,28
15	189	$6,75 \times 10^{-8}$	13,22	$3,32 \times 10^{-3}$	0,55	0,195	4,73
20	163	$2,10 \times 10^{-4}$	12,74	$2,91 \times 10^{-3}$	0,63	0,137	9,89
25	143	$9,78 \times 10^{-5}$	0,82	$2,86 \times 10^{-3}$	0,53	0,155	23,1
30	136	$1,18 \times 10^{-4}$	5,61	$2,18 \times 10^{-3}$	0,60	0,142	4,16
40	117	$2,44 \times 10^{-5}$	0,26	$1,84 \times 10^{-3}$	0,63	0,131	12,7
50	96	$1,09 \times 10^{-4}$	4,64	$2,23 \times 10^{-3}$	0,60	0,115	6,36
60	93	$4,64 \times 10^{-5}$	1,52	$1,91 \times 10^{-3}$	0,60	0,136	7,23
70	81	$1,18 \times 10^{-4}$	7,35	$2,10 \times 10^{-3}$	0,61	0,108	5,23

Tableau VI. 5 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,5 V après 20 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig.VI.3e.

Temps de PC (h) à -1,5 V/ECS	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	$10^{-5}\chi^2$
		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
1	301	$1,93 \times 10^{-3}$	0,66	54,36	7,39
4	276	$1,81 \times 10^{-3}$	0,68	50,44	4,89
10	233	$1,83 \times 10^{-3}$	0,69	45,49	3,44
15	199	$1,95 \times 10^{-3}$	0,70	35,32	3,36
20	165	$2,43 \times 10^{-3}$	0,66	32,65	4,99
25	142	$2,22 \times 10^{-3}$	0,68	29,44	2,74
30	138	$2,63 \times 10^{-3}$	0,64	29,95	1,01
40	117	$1,88 \times 10^{-3}$	0,70	26,30	4,22
50	94	$2,22 \times 10^{-3}$	0,67	22,90	5,98
60	88	$2,03 \times 10^{-3}$	0,66	23,10	2,65
70	72	$1,97 \times 10^{-3}$	0,68	19,23	1,76

Tableau VI. 6 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,5 V après 40 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig.VI.3e.

Temps de PC (h) à -1,5 V/ECS	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	$10^{-5}\chi^2$
		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
1	307	$3,75 \times 10^{-3}$	0,55	60,33	15,7
4	298	$4,05 \times 10^{-3}$	0,61	51,83	1,94
10	279	$3,67 \times 10^{-3}$	0,63	48,58	3,59
15	261	$3,92 \times 10^{-3}$	0,62	49,52	1,70
20	217	$4,24 \times 10^{-3}$	0,62	40,18	1,59
25	191	$4,16 \times 10^{-3}$	0,61	35,50	2,88
30	174	$5,79 \times 10^{-3}$	0,54	38,12	1,38
40	170	$3,71 \times 10^{-3}$	0,62	33,94	6,26
50	131	$4,39 \times 10^{-3}$	0,60	27,99	0,889
60	132	$4,16 \times 10^{-3}$	0,57	30,82	0,591
70	113	$3,69 \times 10^{-3}$	0,61	24,40	10,8

Tableau VI. 7 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 sous polarisation à -1,5 V après 90 jours de corrosion libre, avec le circuit de la Fig. VI. 3e.

Temps de PC (h) à -1,5 V/ECS	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	$10^{-5}\chi^2$
		Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
1	420	$1,69 \times 10^{-3}$	0,70	85,32	4,65
4	375	$2,05 \times 10^{-3}$	0,67	74,5	3,54
10	267	$2,15 \times 10^{-3}$	0,51	77,22	30,6
15	294	$2,45 \times 10^{-3}$	0,54	77,64	12,6
20	241	$2,27 \times 10^{-3}$	0,57	62,38	8,86
25	209	$2,45 \times 10^{-3}$	0,58	50,88	9,99
30	186	$1,96 \times 10^{-3}$	0,62	44,83	14,1
40	178	$2,17 \times 10^{-3}$	0,57	48,90	9,76
50	146	$2,01 \times 10^{-3}$	0,61	37,36	9,08
60	147	$2,19 \times 10^{-3}$	0,58	43,27	10,6 ⁴
70	137	$1,10 \times 10^{-3}$	0,74	33,56	3,13

Afin d'obtenir des informations complémentaires, des courbes supplémentaires ont été tracées à partir des paramètres obtenus par modélisation des diagrammes de SIE. La figure VI.4 présente l'évolution de la résistance de transfert de charge, R_{tc} , et de la capacité de la double couche, C_{dl} déduite des paramètres CPE, calculée par la relation de Brug (Eq. IV.8) [188].

Comme nous pouvons le voir clairement sur la figure.VI.4, l'évolution de la résistance de transfert de charge, R_{tc} , est en générale inversement proportionnel a la capacité de la double couche, C_{dl} . Après 20 jours de CL, on remarque que R_{tc} diminue en fonction du temps et de la

PC, ce qui signifie que l'échantillon devient moins résistant en raison de la réduction des espèces d'oxydes et d'hydroxydes et l'activité de l'hydrogène [187].

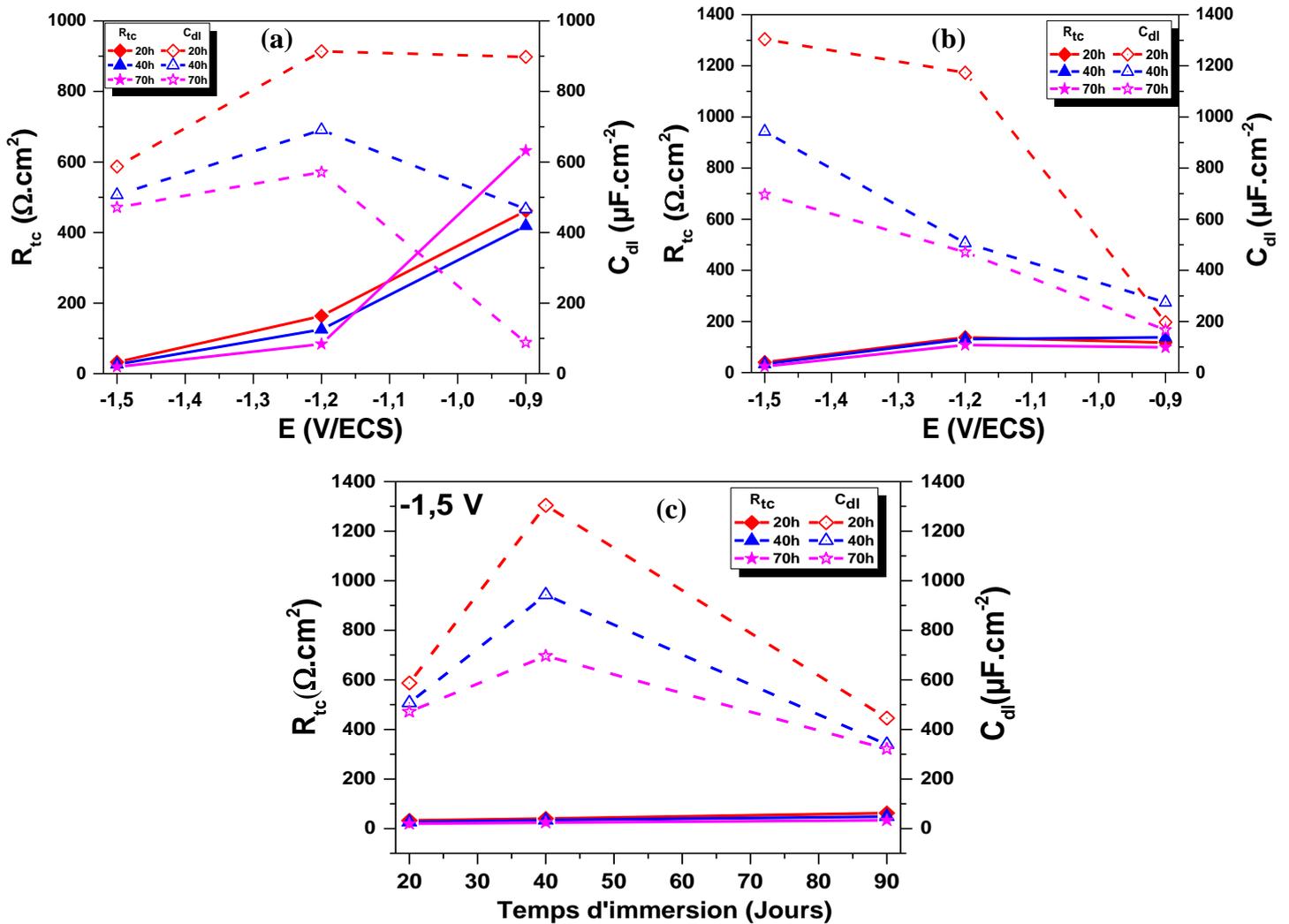


Figure VI. 4 : Graphiques d'évolution des paramètres électriques (R_{tc} et C_{dl}) obtenus par ajustement des diagrammes de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4, en fonction du potentiel et du temps de polarisation, après : (a) 20 jours, (b) 40 jours de corrosion libre suivie de 3 jours de polarisation à différents potentiels cathodiques et en fonction du temps d'immersion et du temps de polarisation (c) après 20, 40 et 90 jours à -1,5 V/ECS pendant 3 jours.

C_{dl} diminue également en fonction du temps de polarisation, car la surface était fortement corrodé après corrosion libre puis en appliquant la polarisation, la corrosion est arrêtée principalement à -0,9 V avec une décroissance importante de C_{dl} et inversement une augmentation de R_{tc} liée à la formation de carbonates de calcium. Après 40 jours de CL, les valeurs de C_{dl} ont augmenté en raison d'une corrosion plus importante de la surface et inversement R_{tc} est faible. Les valeurs de C_{dl} sont faibles à -0,9 V liées aux dépôts formés qui

diminuent la surface active et élevées à -1,5 V en raison du dégagement d'hydrogène qui fragilise et/ou empêche la formation de dépôts calcaires.

En comparaison avec les résultats obtenus sur un acier nu (Fig. IV.4 c et d), on note une grande différence, les valeurs de R_{tc} après CL ont nettement diminué et de manière inverse les valeurs la C_{dl} ont augmenté. Néanmoins, après 70 h de polarisation à -0,9 V, l'acier pré-corrodé a les mêmes caractéristiques qu'un acier nu, par contre à des surtensions élevées, les aciers pré-corrodés ont des évolutions très différentes par rapport à l'acier nu. On peut en déduire que la réduction de l'hydrogène est fortement influencé par le phénomène de corrosion et les modifications de surface qui en découlent

L'évolution obtenue à -1,5 V illustrée à la figure.VI.4c, montre que en augmentant le temps de CL, les valeurs des R_{tc} varient peu, et diminuent légèrement en fonction du temps de polarisation, par contre les valeurs C_{dl} sont élevées après 40 jours de CL, en raison d'une surface active (produits détachés de la surface), et décroissent avec le temps de polarisation. Cette diminution est liée à la formation des dépôts calcaires et à l'adsorption de l'hydrogène.

Les résistances de solutions R_s obtenues dans toutes les conditions diminuent en fonction du temps, liées à l'évolution de la surface des électrodes et aux dépôts formés qui modifient l'interface acier/solution. En revanche, la densité de courant enregistrée augmente en fonction du temps (particulièrement à -1,5 V) (Fig.VI.1). Ce qui nous a amené à calculer les chutes ohmiques pour déterminer le potentiel réel appliqué à l'électrode en utilisant les équations (Eqs. IV.5-IV.7) [184,185], les résultats sont reportés dans le tableau VI.8. On note que les chutes ohmiques varient peu entre le début et la fin de l'expérience, et le potentiel réel E_{Moy} est pratiquement constant durant toute la durée de polarisation, pour tous les potentiels cathodiques appliqués après CL.

Tableau VI. 8 : Potentiels instantanés de l'acier X60 dans la solution NS4 au moment de la PC après différents temps de corrosion libre.

Temps d'immersion en corrosion libre (Jours)	E_{app} (V/ECS)	E_{4h} (V)	E_{70h} (V)	E_{Moy} (mV)
20	-0,9	-0,894	-0,898	-896 ± 2
	-1,2	-1,123	-1,135	-1129 ± 6
	-1,5	-1.169	-1.224	-119- ± 28
40	-0,9	-0,896	-0,897	-896,5 ± 0,5
	-1,2	-1,119	-1,159	-1139 ± 20
	-1,5	-1,176	-1,247	-1212 ± 36
90	-1,5	-1,188	-1,236	-1212 ± 24

VI.3. Comportement de l'acier X60 après polarisation cathodique

Après avoir laissé les échantillons en CL pendant des durées variées (20 jours, 40 jours ou 90 jours) au potentiel libre E_{off} , une polarisation à un potentiel cathodique a été appliquée pendant 72 h. Afin de comprendre le comportement de l'acier qui a subi différentes contraintes, des mesures au potentiel en circuit ouvert ont été réalisés.

VI.3.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

La figure IV.5 montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert des échantillons d'acier dans la solution NS4 obtenue après CL suivie d'une PC à différents potentiels. On note que le potentiel de corrosion après CL est d'environ $-0,7$ V. On voit que dans toutes les conditions, le potentiel-off augmente d'abord puis se stabilise progressivement après 0,5 h, les valeurs stables du potentiel-off indiquent que la corrosion de l'acier est en condition stationnaire. L'augmentation du potentiel est liée aux dépôts formés sur les surfaces.

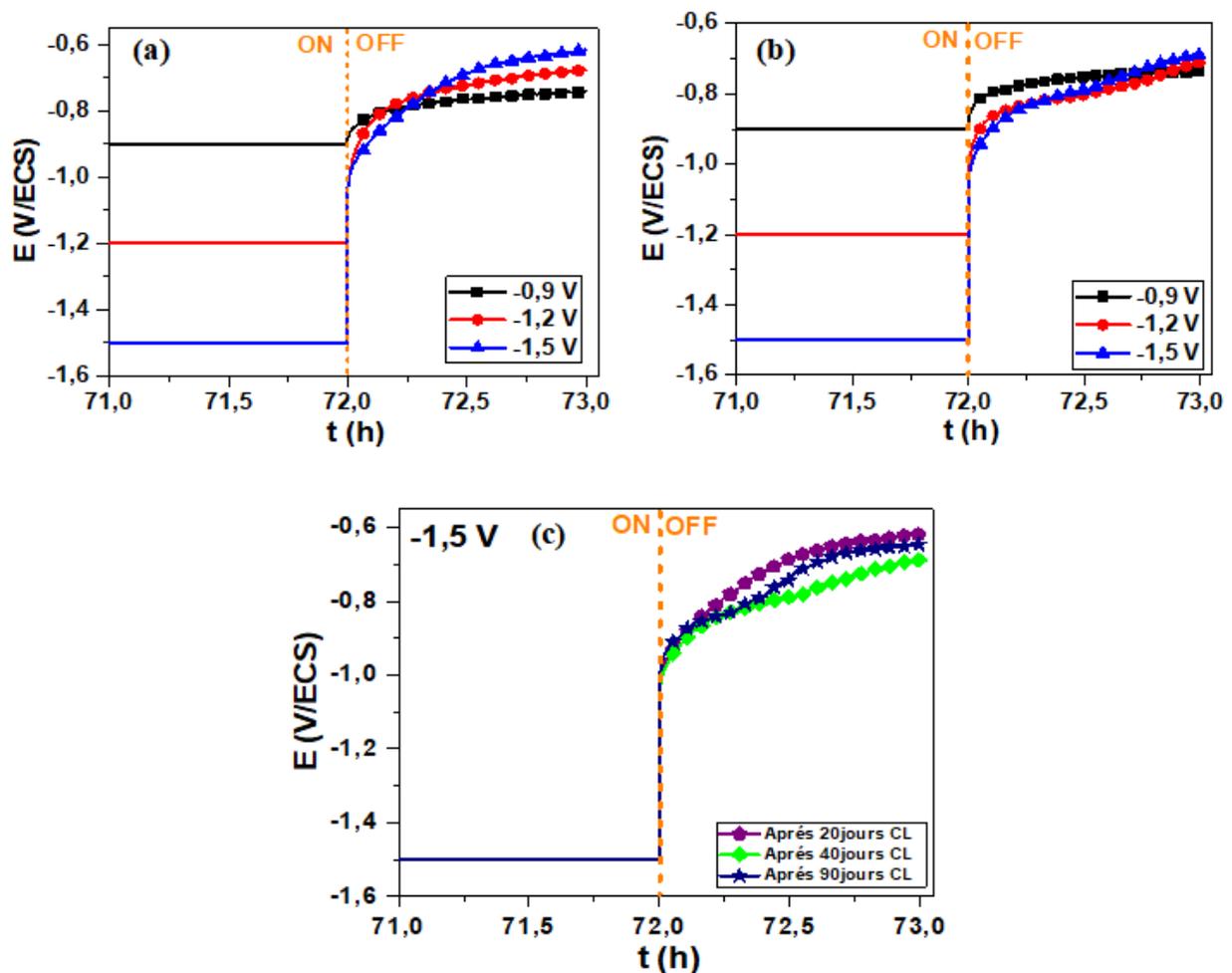


Figure VI. 5 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier X60 dans la solution NS4 après : (a) 20 jours, (b) 40 jours et (c) 20, 40 et 90 jours à $-1,5$ V/ECS, de corrosion libre suivie de 3 jours de polarisation à différents potentiels cathodiques.

On remarque qu'après 20 jours de CL, la PC a une influence significative, les courbes évoluent différemment pour le retour à l'équilibre, E_{off} augmente avec la polarisation en direction cathodique. Ceci peut être attribué aux dépôts formés avec des bulles d'hydrogène adsorbées qui diminuent le phénomène de corrosion de l'acier. Après 40 jours de CL, l'effet de la PC a diminué, les courbes enregistrées après polarisation à -1,2 V et -1,5 V sont pratiquement superposées et E_{off} augmente légèrement en fonction de la PC.

Lorsque l'échantillon est polarisé à -1,5 V (Fig.VI.5c) après différents temps en CL, l'état stable est atteint lentement. Dans tous les cas les évolutions de $E_{\text{off}}(t)$ pour atteindre la stabilité sont identiques, ceci peut être dû aux produits de corrosion poreux formés sur la surface.

VI.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures par SIE en été également réalisés sur les échantillons d'acier dans la solution NS4 après une CL suivie d'une PC à différents potentiels. Les échantillons ont été laissés au repos pendant 1h avant les mesures. Les diagrammes de Nyquist, de phase et de Bode obtenus sont présentés sur la figure VI.6. Les paramètres cinétiques déduits à partir de ces diagrammes sont reportés dans les tableaux VI.9-10.

Les aciers pré-corrodés puis soumis à une PC ont des comportements complètement différents et changent avec la PC et le temps de CL, de ce fait, divers circuits électriques équivalents ont été utilisés pour ajuster les diagrammes d'impédance. Comme on peut le voir, tous les diagrammes de Nyquist se composent de deux demi-cercles déprimés, celui à hautes fréquences correspond au diamètre le plus grand caractéristique de la couche de dépôt tandis que celui à basses fréquences correspond à la réaction de réduction de l'oxygène à l'interface acier/couche de dépôt [236]. Les diagrammes de Nyquist obtenus à -0,9 V et -1,2 V tendent vers une ligne droite, indiquant un contrôle par diffusion de l'oxygène dissous. Les évolutions enregistrées à l'OCP après 1h de repos semblent être similaires soit pour une CL de 20 jours ou 40 jours suivie d'une polarisation pour chaque potentiel, ceci est lié peut être à des surfaces semblables (dépôts plus au moins détachés de la surface). Cependant, la forme des diagrammes de Nyquist changent en fonction de la PC en raison d'une surface modifiée par l'évolution de l'hydrogène. Les tracés obtenus à -1,5 V (Fig. VI.6c₁) sont similaires pour les temps différents de CL.

Sur les diagrammes de Bode, on constate également des comportements différents après PC, une modification nette de la fréquence caractéristique obtenue pour les échantillons polarisés à -1,5 V après des temps différents de CL (Fig.VI.6c₂ et c₃), puis elle diminue entre 20 jours et 40

jours pour rester constante (Fig. VI.6 a₂, a₃, b₂ et b₃), en raison des évolutions différentes de la surface, par formation d'un mélange de produits de corrosion et/ou de dépôts calcaires plus au moins importants [237], affecté par l'évolution de l'hydrogène qui rend les surfaces rugueuses.

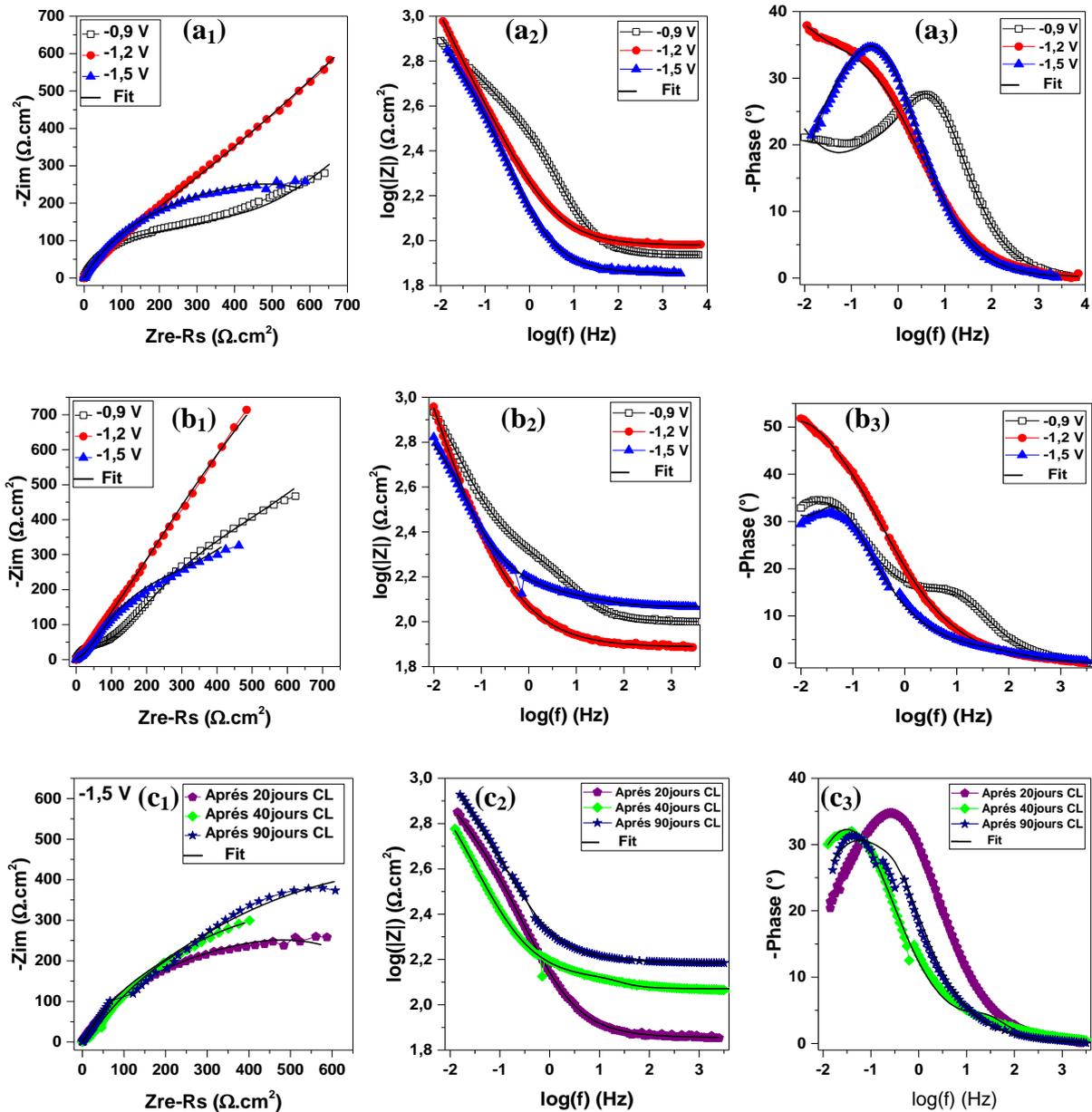


Figure VI. 6 : Diagrammes d'impédance à l'OCP de l'acier X60 dans la solution NS4 après : (a) 20 jours, (b) 40 jours (c) 20, 40 et 90 jours à -1,5 V/ECS, de corrosion libre suivie de 3 jours polarisation à différents potentiels cathodiques.

Pour comprendre d'avantage les résultats de SIE, différents circuits électriques équivalents ont été utilisés pour analyser les spectres en fonction du processus se produisant à la surface, présentés à la figure VI.3. Le circuit à deux éléments en série R_S (CPE_1R_1) ($CPE_2(R_2W)$) (Fig. VI.3d), est adapté pour les résultats expérimentaux obtenus à -0,9 V quel

que soit le temps de CL et à -1,2 V après 20 jours. Un autre circuit analogue R_s (CR_1) ($CPE(R_2W)$) est utilisé à -1,2 V et -1,5 V après 40 jours de CL (Fig. VI.3c). Les courbes à -1,5 V après 20 jours et 90 jours ont été ajustés avec le modèle R_s (CR_1) ($CPE(R_2)$) (Fig. VI.3f). Pour comparer les résultats en fonction du temps à -1,5 V, les spectres obtenus à -1,5 V après 40 jours de CL ont été également ajustés avec le circuit R_s (CR_1) ($CPE(R_2)$) (Fig. VI.3f).

On voit clairement une augmentation de R_{tc} en fonction de la PC après 20 jours de CL, tandis qu'après 40 jours de CL, un effet inverse est observé, ceci peut être attribué à la présence des dépôts qui recouvrent les surfaces après 20 jours de CL qui deviennent épais avec la polarisation cathodique, par contre en augmentant le temps d'immersion et avec la PC, les dépôts semblant être fragiles et poreux ne protègent pas la surface, et peuvent favoriser la corrosion de l'acier. Les résultats obtenus à -1,5 V en fonction du temps d'immersion, montrent une augmentation de R_{tc} lorsque le temps de CL a augmenté, ce qui signifie que les dépôts formés empêchent et/ou diminuent la corrosion de l'acier.

Tableau VI. 9 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 après 20 jours et 40 jours de corrosion libre suivie de 3 jours de polarisation à différents potentiels cathodiques (-0,9 V ; -1,2 V et -1,5 V), avec les circuits de la Fig. VI.3.

Temps CL (J)	E(PC) (V/ECS)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_f		C_f ($F.cm^{-2}$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	W ($m\Omega.s^{-1/2}$)	$10^{-4}\chi^2$
			Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n			
20	-0,9	86	$6,41 \times 10^{-3}$	0,73	---	171,4	$6,03 \times 10^{-4}$	0,75	238,3	10,08	1,88
	-1,2	95	$2,57 \times 10^{-3}$	0,62	---	417,1	$1,45 \times 10^{-3}$	0,74	414,5	3,19	0,599
	-1,5	72	---	---	$4,27 \times 10^{-2}$	247,8	$3,27 \times 10^{-3}$	0,67	554,5	---	0,984
40	-0,9	100	$4,70 \times 10^{-2}$	0,96	---	139,9	$5,79 \times 10^{-4}$	0,78	91,12	6,36	0,861
	-1,2	77	---	---	$7,88 \times 10^{-2}$	675,6	$4,02 \times 10^{-3}$	0,63	22,68	3,25	0,914
	-1,5	117	---	---	$3,65 \times 10^{-2}$	136,4	$6,69 \times 10^{-4}$	0,8	13,33	9,81	7,85

Tableau VI. 10 : Paramètres obtenus en ajustant les résultats de SIE de l'acier X60 dans la solution NS4 après différents temps de corrosion libre suivie de 3 jours polarisation à -1,5V, avec le circuit de la Fig. VI.3f.

PC à -1,5 V/ECS après CL à différents temps (Jours)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_f ($F.cm^{-2}$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc}		R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	$10^{-4}\chi^2$
				Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n		
20	72	$4,27 \times 10^{-2}$	247,8	$3,27 \times 10^{-3}$	0,67	0,555	0,984
-1,5 40	118	$5,55 \times 10^{-4}$	11,24	$7,73 \times 10^{-3}$	0,65	1,165	7,29
90	153	$1,49 \times 10^{-2}$	41,72	$4,21 \times 10^{-3}$	0,62	1,582	5,14

VI.3.3. Polarisation potentiodynamique

Après différents temps d'immersion en corrosion libre des échantillons d'acier suivie de 3 jours de polarisation à différents potentiels cathodiques et laissés environ 2 h au repos à l'OCP, les courbes de polarisation potentiodynamique sont enregistrées (figure.VI.7).

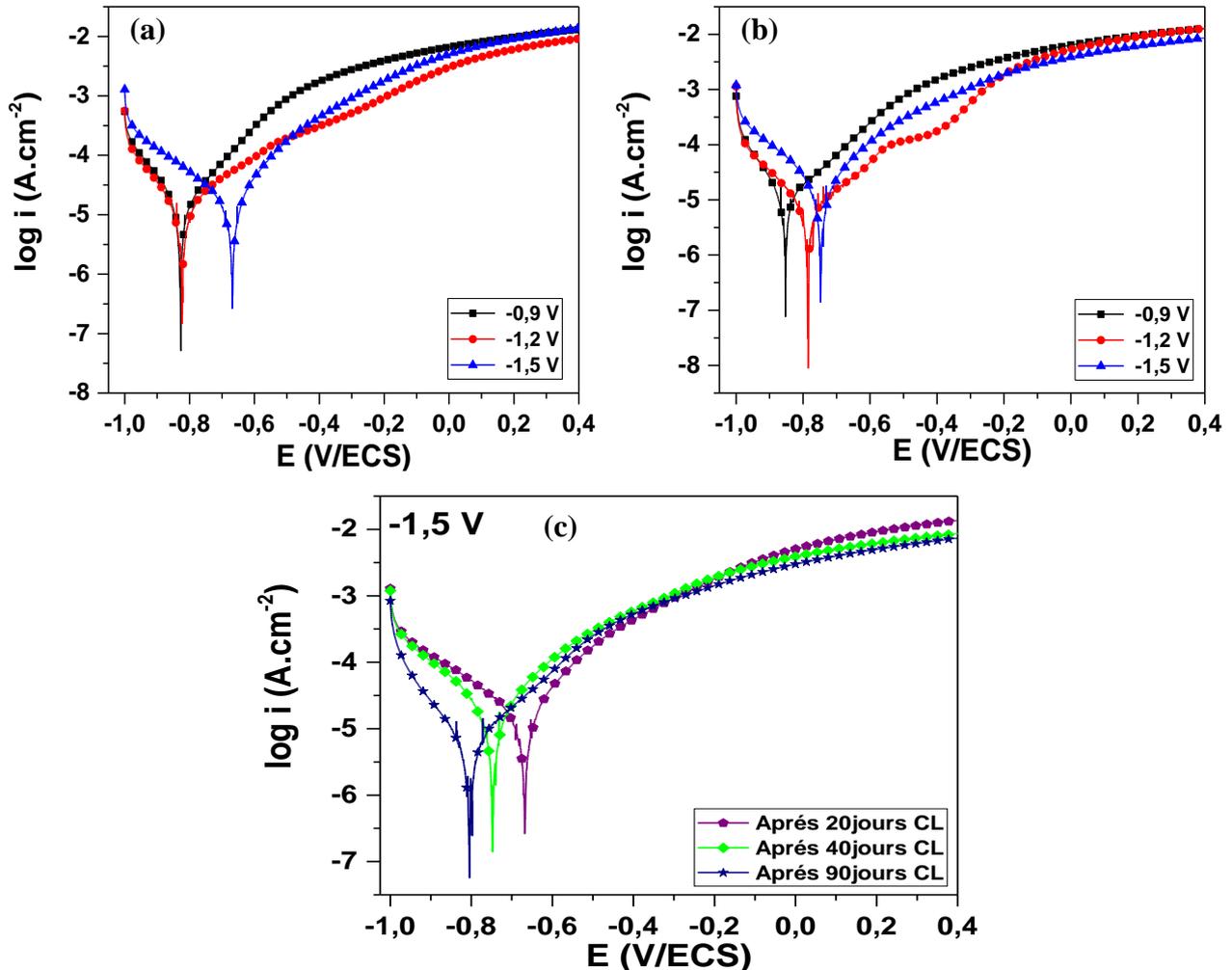


Figure VI. 7 : Courbes de polarisation potentiodynamique à l'OCP de l'acier X60 dans la solution NS4 après : (a) 20 jours, (b) 40 jours (c) 20, 40 et 90 jours à -1,5 V/ECS, de corrosion libre suivie de 3 jours de polarisation à différents potentiels cathodiques.

On remarque que le processus cathodique (réduction) est sensiblement identique pour les PC de -0,9 V à -1,2 V, puis augmente significativement à -1,5 V, pour les deux temps d'immersion de 20 jours et 40 jours, indiquant l'augmentation de la corrosion. Les pentes de Tafel des courbes cathodiques ont une valeur proche de 150 mV.dec⁻¹ et de 120 mV.dec⁻¹ après 20 jours et 40 jours, respectivement ce qui peut être attribué à des processus de réduction différents (réduction de l'eau et/ou réduction de l'oxygène), dans la solution aérée. Puisque b_c diminue en fonction du temps d'immersion, ça veut dire que la couche formée sur l'acier permet la diffusion de l'oxygène [238]. En ce qui concerne les courbes obtenues après polarisation à -1,5 V après des

temps d'immersion variables, on constate une diminution du courant cathodique avec le temps indiquant une diminution du processus de corrosion. Par contre, le comportement des courbes anodiques sont différentes ce qui implique des différences dans le processus de réaction et le mécanisme de corrosion.

Les paramètres de corrosion électrochimique sont ajustés à partir des données expérimentales, et les résultats sont présentés dans le tableau.VI.11, où b_c est la pente de Tafel cathodique, E_{corr} est le potentiel de corrosion, i_{corr} est la densité de courant de corrosion, et V_{corr} est la vitesse de corrosion calculée à partir de la relation de Faraday [159,160] (Eq. III.6).

Les valeurs de densité de courant de corrosion obtenues après 20 jours et 40 jours de CL égales respectivement à 11 et 8 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ sont sensiblement constantes pour une durée donnée mais peuvent décroître jusqu'à 4 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ quand la durée d'immersion augmente à 90 jours. Ceci peut être attribué à des dépôts avec adsorption de l'hydrogène qui ralentit le processus de corrosion. Les résultats de la polarisation potentiodynamique sont en bon accord avec ceux obtenus par SIE.

Tableau VI. 11 : Paramètres électrochimiques de l'acier X60 dans la solution NS4 après différents temps de corrosion libre suivie de 3 jours de polarisation à différents potentiels cathodiques.

Après CL à différents temps (jours) suivie de la PC	(V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	V_{corr} ($\mu\text{m.an}^{-1}$)
20	-0,9	-0,83	143	12,02	139,8
	-1,2	-0,82	147	10,23	118,9
	-1,5	-0,67	172	11,22	130,5
40	-0,9	-0,85	103	6,46	75,1
	-1,2	-0,78	130	7,08	82,3
	-1,5	-0,75	129	10,23	118,9
90	-1,5	-0,80	128	4,17	48,5

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué l'effet de la polarisation cathodique sur les aciers pré-corrodés en utilisant les méthodes électrochimiques.

- L'évolution temporelle des spectres d'impédance au moment de la polarisation nous a permis de déduire que la polarisation cathodique a un effet significatif à faible polarisation (-0,9 V) sur les aciers, effet qui diminue avec la polarisation cathodique.

- La résistance de polarisation des échantillons diminue en fonction du temps de polarisation, en fonction du temps de pré-corrosion et en fonction de la polarisation cathodique.
- Les mesures à l'OCP, après interruption de la polarisation cathodique des échantillons soumis à des pré-corrosions suivies d'une polarisation cathodique indiquent une diminution de la corrosion des échantillons avec l'augmentation du temps d'immersion.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'évaluer la corrosion de l'acier de pipeline (X52 et X60) dans le sol et d'analyser les agents agressifs origines de ce type de corrosion et de déterminer l'effet des paramètres environnementaux sur la corrosion sous le revêtement, tout en appliquant une protection secondaire qui est assurée par la protection cathodique (PC). Pour cela l'impact de différents paramètres (polarisation cathodique, pH, température, temps, perturbation d'un champ magnétique) a été étudié.

Les premiers résultats de l'étude du comportement à la corrosion des aciers ont montré que :

- ✓ La vitesse corrosion augmente dans les sols acides ou alcalins et lorsque la température augmente pour l'acier X52 et elle diminue puis augmente avec le temps pour les aciers (X52 et X60).
- ✓ La comparaison des deux aciers(X52 et X60) a montré une meilleure résistance à la corrosion de l'acier X52.
- ✓ La solution de sol simulé NS4 s'est révélée plus corrosive par comparaison à l'extrait aqueux de sol en raison de sa forte concentration en ions.

Dans une seconde étape, l'étude effectuée sous polarisation cathodique à différents potentiels a permis de déduire que :

- ✓ La polarisation cathodique favorise l'évolution de l'hydrogène, fragilise et/ou empêche la formation de dépôts calcaires.
- ✓ A polarisation cathodique élevée la résistance de l'acier diminue et la porosité de la surface de l'acier est plus importante en raison du dégagement d'hydrogène et du blocage de l'électrode.
- ✓ L'analyse DRX a montré que le film formé à la surface de l'acier à des potentiels plus négatifs est principalement composé de carbonate de calcium (CaCO_3) et de composés de magnésium.
- ✓ Le comportement de l'acier après arrêt de la polarisation cathodique a montré que la corrosion augmente pour les faibles surtensions (les résistances R_f et R_{tc} diminuent) puis elle diminue pour les grandes surtensions en raison d'une surface recouverte de précipités et bloquée par l'hydrogène déjà adsorbé sur la surface de l'acier.

Par la suite, les résultats de l'effet combiné de la polarisation cathodique et du champ magnétique ont révélé ce qui suit :

- ✓ L'augmentation de la densité de courant et la diminution significative de la résistance de transfert de charge de l'acier avec l'augmentation de l'amplitude du champ magnétique sont obtenues quel que soit le potentiel appliqué, en raison de l'effet convectif du champ magnétique qui augmente la surface active de l'électrode d'où un courant plus important.
- ✓ Une interruption de la protection cathodique et du champ magnétique a entraîné l'augmentation de la corrosion de l'acier quelle que soit la polarisation du fait de la rupture des films formés.

La dernière partie des résultats concerne la polarisation cathodique des aciers pré-corrodés et elle a permis de déduire que:

- ✓ La polarisation cathodique sur des échantillons d'acier corrodés a un effet significatif à faible polarisation (-0,9 V).
- ✓ La résistance de polarisation des échantillons diminue avec le temps de polarisation, avec le temps de pré-corrosion et également avec la valeur de la tension cathodique.
- ✓ Le comportement à la corrosion après l'interruption de la polarisation cathodique montre qu'avec l'augmentation du temps de pré-corrosion jusqu'à 90 jours, la corrosion des échantillons diminue

Dans le cadre de la poursuite de ce travail, quelques perspectives d'études sont envisageables :

- Une simulation numérique avec le logiciel COMSOL du système de protection cathodique reste une perspective enrichissante pour ce travail.
- Une étude de l'effet d'une perturbation par courant alternatif sur les matériaux protégés cathodiquement.
- Une étude de la corrosion en présence d'un revêtement adhérent avec défauts sur l'acier enterré ou immergé pour de longues durées.
- Une étude de la protection cathodique dans d'autres milieux agressifs tels que NaCl, Na₂SO₄...etc. prolongeant ainsi une série d'essais déjà réalisés dans la solution de sol simulé avec ajout de thiosulfates de sodium (Na₂S₂O₃) à différentes concentrations.
- Une étude approfondie de l'effet du champ magnétique sur les aciers sous protection cathodique avec effet de son orientation (parallèle et perpendiculaire à la surface).

Références Bibliographiques

- [1] M.N. Norhazilan, Y. Nordin, K.S. Lim, R.O. Siti, A.R.A. Safuan, M.H. Norhamimi, Relationship between Soil Properties and Corrosion of Carbon Steel, (2012) 9.
- [2] T. Bouchala, Etude et simulation 3D d'un capteur MFL destiné pour l'inspection des Equipements des installations hydrocarbures, universite mohamed boudiaf - m'sila, Algérie, 2020.
- [3] J.L. Vincent-Genod, Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation, ed. Technip, Paris, Paris, 1980.
- [4] G. Schmitt, M. Schütze, G.F. Hays, W. Burns, E. Han, A. Pourbaix, G. Jacobson, Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control; World Corrosion Organization: New York, NY, USA, (2009).
- [5] G. Camitz, Camitz: Corrosion and Protection of Steel Piles and Sheet Piles in Soil and Water. Stockholm: Swedish Commission on Pile Research, (1998).
- [6] AGHTM, Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux, Les canalisations d'eau et de gaz: Corrosion dégradation et protection, Editions Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1987.
- [7] J.C. Hudson, T.A. Banfield, H.A. Holden, Tests on the corrosion of buried ferrous metals, J Iron Steel Inst. 146 (1942) 107.
- [8] M.E. Parker, E.G. Peattie, Pipeline Corrosion and Cathodic Protection: A Practical Manual for Corrosion Engineers, Technicians, and Field Personnel; Gulf Professional Publishing: Houston, TX, USA, (1988).
- [9] S.R.A. Saupi, M.A. Sulaiman, M.N. Masri, Effects of Soil Properties to Corrosion of Underground Pipelines: A Review, J. Trop. Resour. Sustain. Sci. 3 (2015) 14-18.
- [10] L. Arriba-Rodriguez, J. Villanueva-Balsera, F. Ortega-Fernandez, F. Rodriguez-Perez, Methods to Evaluate Corrosion in Buried Steel Structures: A Review, Metals. 8 (2018) 334. <https://doi.org/10.3390/met8050334>.
- [11] M. Wasim, S. Shoaib, N.M. Mubarak, Inamuddin, A.M. Asiri, Factors influencing corrosion of metal pipes in soils, Environ. Chem. Lett. 16 (2018) 861–879. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0731-x>.
- [12] L.L. Shreir, G.T. Burstein, R.A. Jarman, Corrosion. vol. 2, vol. 2, Butterworth-Heinemann, Oxford; Boston, 1994.
- [13] Soil Survey Manual, United States Department of Agriculture (USDA - Handbook No. 18, (1951).
- [14] E. Leclerc, H. Goldestein, L'agressivité du sol et les conduites enterrées - Guides des techniques de mesures en protection cathodique CEOCOR, (1976) 386. 7.
- [15] D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Macmillan Pub. Co. ; Maxwell Macmillan Canada ; Maxwell Macmillan International Pub. Group, New York; Toronto; New York, 1992.
- [16] V. Elias, K. Fishman, B.R. Christopher, R.R. Berg, Inc. Ryan R. Berg & Associates, Corrosion/Degradation of Soil Reinforcements for Mechanically Stabilized Earth Walls and Reinforced Soil Slopes, U. S. Department of Transportation Federal Highway Administration, 2009.
- [17] M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, Ph. Refait, Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5molL⁻¹ NaCl solutions, Corros. Sci. 52 (2010) 2026–2034. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.033>.
- [18] B. He, P.J. Han, C. Lu, X.H. Bai, Effect of particle size on the electrochemical corrosion behavior of X70 pipeline steel: Einfluss der Partikelgröße auf das elektrochemische Verhalten von X70 Pipelinestahl, Mater. Werkst. 46 (2015) 1077–1087.
- [19] B. He, P.J. Han, L.F. Hou, C.H. Lu, X.H. Bai, Role of typical soil particle-size distributions on the long-term corrosion behavior of pipeline steel, Mater. Corros. 67 (2016) 471–483.
- [20] B. He, X.H. Bai, L.F. Hou, D.C. Zhang, P.J. Han, The influence of particle size on the long-term electrochemical corrosion behavior of pipeline steel in a corrosive soil environment, Mater. Corros. 68 (2017) 846–857.
- [21] B. He, X. Bai, The Effect of Particle Size on the Electrochemical Corrosion Behavior of X70 Steel in NaCl Contaminated Sandy Environment, in: GeoShanghai Int. Conf., Springer, 2018: pp. 346–353.

- [22] M.G. Fontana, R.W. Staehle, *Advances in Corrosion Science and Technology*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [23] I.B. Beech, C.C. Gaylarde, Recent advances in the study of biocorrosion: an overview, *Rev. Microbiol.* 30 (1999) 117–190. <https://doi.org/10.1590/S0001-37141999000300001>.
- [24] S. Maruthamuthu, B.D. Kumar, S. Ramachandran, B. Anandkumar, S. Palanichamy, M. Chandrasekaran, P. Subramanian, N. Palaniswamy, Microbial corrosion in petroleum product transporting pipelines, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 8006–8015.
- [25] D. Wang, F. Xie, M. Wu, D. Sun, X. Li, J. Ju, The effect of sulfate-reducing bacteria on hydrogen permeation of X80 steel under cathodic protection potential, *Int. J. Hydrog. Energy.* 42 (2017) 27206–27213. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.071>.
- [26] K. Yin, H. Liu, Y.F. Cheng, Microbiologically influenced corrosion of X52 pipeline steel in thin layers of solution containing sulfate-reducing bacteria trapped under disbanded coating, *Corros. Sci.* 145 (2018) 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.012>.
- [27] T. Wu, J. Xu, C. Sun, M. Yan, C. Yu, W. Ke, Microbiological corrosion of pipeline steel under yield stress in soil environment, *Corros. Sci.* 88 (2014) 291–305. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.046>.
- [28] R. Javaherdashti, Microbiologically Influenced Corrosion (MIC), in: R. Javaherdashti (Ed.), *Microbiol. Inlu. Corros. Eng. Insight*, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 29–79. https://doi.org/10.1007/978-3-319-44306-5_4.
- [29] S.K. Gupta, B.K. Gupta, The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel, *Corros. Sci.* 19 (1979) 171–178. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(79\)90015-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(79)90015-5).
- [30] M. Yan, C. Sun, J. Xu, W. Ke, Anoxic Corrosion Behavior of Pipeline Steel in Acidic Soils, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 17615–17624. <https://doi.org/10.1021/ie502728a>.
- [31] A.M. El-Shamy, M.F. Shehata, A.I.M. Ismail, Effect of moisture contents of bentonitic clay on the corrosion behavior of steel pipelines, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.041>.
- [32] R. Akkouche, C. Rémazeilles, M. Jeannin, M. Barbalat, R. Sabot, Ph. Refait, Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil: Active area and differential aeration cells, *Electrochimica Acta.* 213 (2016) 698–708. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.163>.
- [33] R. Akkouche, C. Rémazeilles, M. Barbalat, R. Sabot, M. Jeannin, Ph. Refait, Electrochemical Monitoring of Steel/Soil Interfaces during Wet/Dry Cycles, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C626–C634. <https://doi.org/10.1149/2.0531712jes>.
- [34] R. Akkouche, Corrosion des aciers dans les sols : mécanismes et cinétiques associés aux périodes transitoires d’humidification-séchage, *These de doctorat*, La Rochelle, 2017.
- [35] R. Hendi, H. Saifi, K. Belmokre, M. Ouadah, B. Smili, B. Talhi, Effect of black clay soil moisture on the electrochemical behavior of API X70 pipeline steel, *Mater. Res. Express.* 5 (2018) 036523. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab40e>.
- [36] N. Yahaya, K.S. Lim, N.M. Noor, S.R. Othman, A. Abdullah, Effects of clay and moisture content on soil-corrosion dynamic, *Malaysian Journal of Civil Engineering*, 23(1) (2011) 24–32.
- [37] D. Nguyen Dang, L. Lanarde, M. Jeannin, R. Sabot, Ph. Refait, Influence of soil moisture on the residual corrosion rates of buried carbon steel structures under cathodic protection, *Electrochimica Acta.* 176 (2015) 1410–1419. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.097>.
- [38] R.F. da C. Pereira, E.S.D. de Oliveira, M.A.G. de A. Lima, S.L.D.C. Brasil, Corrosion of Galvanized Steel Under Different Soil Moisture Contents, *Mater. Res.* 18 (2015) 563–568. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.341714>.
- [39] S. Arzola, M.E. Palomar-Pardavé, J. Genesca, Effect of resistivity on the corrosion mechanism of mild steel in sodium sulfate solutions, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1233–1237. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000003855.95788.12>.
- [40] A.I.M. Ismail, A.M. El-Shamy, Engineering behaviour of soil materials on the corrosion of mild steel, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.003>.
- [41] R.G.J. Edyvean, Hydrogen sulphide—a corrosive metabolite, *Edyvean, R.G.J. Int. Biodeterioration, Int. J. Fatigue.* 27 (1991) 109–120. [https://doi.org/10.1016/0142-1123\(92\)90164-8](https://doi.org/10.1016/0142-1123(92)90164-8).

- [42] W. Lee, W.G. Characklis, Corrosion of mild steel under anaerobic biofilm, *Corrosion*. 49 (1993).
- [43] Faysal F., Eliyan, E., A. Alfantazi, Investigating the Corrosion of API-X100 Pipeline Steel in Aerated Carbonate Solutions by Electrochemical Methods, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (1) (2013) 578 – 590.
- [44] Ch. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, Ph. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3— Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II), *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1645–1654. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00075-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00075-6).
- [45] C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, P. Refait, B. Tribollet, Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: Role of sulphates, calcium concentration and temperature, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 2833–2839. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.067>.
- [46] Ch. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, S. Joiret, Ph. Refait, B. Tribollet, Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater; the formation of Green Rust compounds during cathodic protection, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 3580–3588. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.023>.
- [47] H.H. Uhlig, R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, Introd. Corros. Sci. Eng. John Wiley Sons 3rd Ed. N. Y. (1985).
- [48] O. Pritchard, S.H. Hallett, T.S. Farewell, Soil corrosivity in the UK—impacts on critical infrastructure. 54pp, NSRI Cranfield Univ. UK. (2013).
- [49] M. Romanoff, *Underground Corrosion*, U.S. Government Printing Office, 1957.
- [50] H.R. Penhale, Corrosion of mild steel plates in some New Zealand soils, after 20 years, *N. Z. J. Sci.* 27 (1984) 57–68.
- [51] B. Rajani, J. Makar, A methodology to estimate remaining service life of grey cast iron water mains, *Can. J. Civ. Eng.* 27 (2000) 1259–1272.
- [52] G. Doyle, M.V. Seica, M.W. Grabinsky, The role of soil in the external corrosion of cast iron water mains in Toronto, Canada, *Can. Geotech. J.* 40 (2003) 225–236.
- [53] A.D. Zdunek, T.J. Barlo, G. Warfield, Effect of temperature on cathodic protection criteria, *Mater. Perform.* 31 (1992) 22–27.
- [54] X.H. Nie, X.G. Li, C.W. Du, Y.F. Cheng, Temperature dependence of the electrochemical corrosion characteristics of carbon steel in a salty soil, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 277–282. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9669-1>.
- [55] A. Phear, C. Dew, B. Ozsoy, N.J. Wharmby, J. Judge, A.D. Barley, Soil nailing—best practice guidance (No. C637), Lond. Constr. Ind. Res. Inf. Assoc. (2005).
- [56] J. Neira, M. Ortiz, L. Morales, E. Acevedo, Oxygen diffusion in soils: understanding the factors and processes needed for modeling, *Chil. J. Agric. Res.* 75 (2015) 35–44.
- [57] D.A. Bayliss, D.H. Deacon, *Steelwork corrosion control -*; CRC Press: London, UK, (2002).
- [58] Q.J. Zhu, A. Cao, Z.F. Wang, J.W. Song, S.L. Chen, Fundamental aspects of stray current corrosion on buried pipeline, in: *Adv. Mater. Res.*, Trans Tech Publ, (2011) 70–74.
- [59] J.D. Palmer, Environmental characteristics controlling the soil corrosion of ferrous piping, in: *Eff. Soil Charact. Corros.*, ASTM International, 1989.
- [60] J.P. Busby, D. Entwisle, P. Hobbs, P. Jackson, N. Johnson, R. Lawley, K. Linley, T. Mayr, R. Palmer, M. Raines, A GIS for the planning of electrical earthing, *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 45 (2012) 379–390.
- [61] F. King, T.R. Jack, Role of Redox and Corrosion Potentials in the Corrosion of Line Pipe Steel, *Pipeline Res. Counc. Int. PR-261-9711*. (2001).
- [62] N. Yahaya, N. Md Noor, S. RabeAh Ot, L. Kar Sing, M. Mat Din, New technique for studying soil-corrosion of underground pipeline, *J. Appl. Sci.* 11 (2011) 1510–1518.
- [63] L.M. Quej-Aké, J. Marín-Cruz, R. Galván-Martínez, A. Contreras-Cuevas, Corrosion Behavior of Low Carbon Steel Exposed to Different Soils, *Mater. Sci. Forum.* 793 (2014) 169–179. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.793.169>.
- [64] L.M. Quej-Ake, J. Marín-Cruz, A. Contreras, Electrochemical study of the corrosion rate of API steels in clay soils, *Anti-Corros. Methods Mater.* 64 (2017) 61–68. <https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2015-1512>.

- [65] M. Yan, C. Sun, J. Dong, J. Xu, W. Ke, Electrochemical investigation on steel corrosion in iron-rich clay, *Corros. Sci.* 97 (2015) 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.04.013>.
- [66] M. Yan, C. Sun, J. Xu, W. Ke, Electrochemical Behavior of API X80 Steel in Acidic Soils from Southeast China, *Int J Electrochem Sci.* 10 (2015) 15.
- [67] S. Wang, C. Du, X. Li, Z. Liu, M. Zhu, D. Zhang, Field corrosion characterization of soil corrosion of X70 pipeline steel in a red clay soil, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25 (2015) 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.06.006>.
- [68] V.M. Bansode, S.T. Vagge, A.B. Kolekar, Relationship between Soil Properties and Corrosion of Steel Pipe in Alkaline Soils, *Int J Res Sci Innov.* 2 (2015) 57–61.
- [69] H. Liu, Y. Dai, Y.F. Cheng, Corrosion of underground pipelines in clay soil with varied soil layer thicknesses and aerations, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 3601–3614. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.11.006>.
- [70] V. de F. Cunha Lins, M.L. Magalhães Ferreira, P.A. Saliba, Corrosion Resistance of API X52 Carbon Steel in Soil Environment, *J. Mater. Res. Technol.* 1 (2012) 161–166. [https://doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70028-5](https://doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70028-5).
- [71] K. Belmokre, N. Azzouz, F. Kermiche, M. Wery, J. Pagetti, Corrosion study of carbon steel protected by a primer, by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3 % NaCl medium and in a soil simulating solution, *Mater. Corros.* (1998) 6.
- [72] A. Benmoussa, M. Hadjel, M. Traisnel, Corrosion behavior of API 5L X-60 pipeline steel exposed to near-neutral pH soil simulating solution, *Mater. Corros.* 57 (2006) 771–777. <https://doi.org/10.1002/maco.200503964>.
- [73] Y.H. Wu, T.M. Liu, C. Sun, J. Xu, C.K. Yu, Effects of simulated acid rain on corrosion behaviour of Q235 steel in acidic soil, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 45 (2010) 136–141.
- [74] C. Du, T. Zhao, Z. Liu, X. Li, D. Zhang, Corrosion behavior and characteristics of the product film of API X100 steel in acidic simulated soil solution, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (2016) 176–183. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1225-0>.
- [75] M.E. Ikpi, B.O. Okonkwo, Electrochemical investigation on the corrosion of API 5L X52 carbon steel in simulated soil solutions, (2017) 10.
- [76] L. Zhang, X. Li, C. Du, Effect of environmental factors on electrochemical behavior of X70 pipeline steel in simulated soil solution, *J. Iron Steel Res. Int.* 16 (2009) 52–57. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60027-1](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60027-1).
- [77] I.M. Gadala, A. Alfantazi, Electrochemical behavior of API-X100 pipeline steel in NS4, near-neutral, and mildly alkaline pH simulated soil solutions, *Corros. Sci.* 82 (2014) 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.020>.
- [78] T.M. Liu, Y.H. Wu, S.X. Luo, C. Sun, Effect of soil compositions on the electrochemical corrosion behavior of carbon steel in simulated soil solution. Einfluss der Erdbodenzusammensetzung auf das elektrochemische Verhalten von Kohlenstoffstählen in simulierten Erdbodenlösungen, *Mater. Werkst.* 41 (2010) 228–233. <https://doi.org/10.1002/mawe.201000578>.
- [79] S.X. Wang, D.X. Liu, N. Du, Q. Zhao, J. Xiao, Cathodic reactions involved in the corrosion of X80 steel in acidic soil simulated solution, *Int J Electrochem Sci.* 11 (2016) 8797–8809.
- [80] X. Wang, X. Song, Y. Chen, Z. Wang, L. Zhang, Corrosion behavior of X70 and X80 pipeline steels in simulated soil solution, *Int J Electrochem Sci.* 13 (2018) 6436–6450.
- [81] M. Zhu, J. Ma, Y.F. Yuan, S.Y. Guo, S.M. Yin, C.W. Du, The Effect of Annealing Time on Microstructure and AC Corrosion Behavior of X80 Steel in Simulated Solution of Alkaline Soil, *J. Mater. Eng. Perform.* 28 (2019) 6073–6080. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04389-1>.
- [82] Les courants vagabonds dans les installations ferroviaires DC, (n.d.). <https://www.taqa-efficiency.com/2016/10/23/courants-vagabonds-installations-ferroviaires-dc/>.
- [83] M. Yunovich, N.G. Thompson, AC corrosion: corrosion rate and mitigation requirements, in: *Corros.* 2004, 2004.
- [84] L.Y. Xu, X. Su, Y.F. Cheng, Effect of alternating current on cathodic protection on pipelines, *Corros. Sci.* 66 (2013) 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.028>.

- [85] Y. Guo, T. Meng, D. Wang, H. Tan, R. He, Experimental research on the corrosion of X series pipeline steels under alternating current interference, *Eng. Fail. Anal.* 78 (2017) 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.03.003>.
- [86] Q. Qin, B. Wei, Y. Bai, L. Nan, J. Xu, C. Yu, C. Sun, Effect of alternating current frequency on corrosion behavior of X80 pipeline steel in soil extract solution of Dagang, *Int. J. Press. Vessels Pip.* 179 (2020) 104016. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2019.104016>.
- [87] A. Contreras, S.L. Hernández, R. Orozco-Cruz, R. Galvan-Martínez, Mechanical and environmental effects on stress corrosion cracking of low carbon pipeline steel in a soil solution, *Mater. Des.* 35 (2012) 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.011>.
- [88] L. Niu, Y.F. Cheng, Corrosion behavior of X-70 pipe steel in near-neutral pH solution, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8626–8631. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.066>.
- [89] Z.Y. Liu, X.G. Li, C.W. Du, G.L. Zhai, Y.F. Cheng, Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2251–2257. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.011>.
- [90] Z.Y. Liu, X.G. Li, C.W. Du, Y.F. Cheng, Local additional potential model for effect of strain rate on SCC of pipeline steel in an acidic soil solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2863–2871. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.019>.
- [91] Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng, Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization, *Corros. Sci.* 55 (2012) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.002>.
- [92] M. Javidi, S. Bahalaou Horeh, Investigating the mechanism of stress corrosion cracking in near-neutral and high pH environments for API 5L X52 steel, *Corros. Sci.* 80 (2014) 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.031>.
- [93] Q. Liu, W. Wu, Y. Pan, Z.Y. Liu, X.C. Zhou, X.G. Li, Electrochemical mechanism of stress corrosion cracking of API X70 pipeline steel under different AC frequencies, *Constr. Build. Mater.* 171 (2018) 622–633. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.209>.
- [94] A. Contreras, S.L. Hernández, R. Galván-Martínez, Effect of pH and temperature on stress corrosion cracking of API X60 pipeline steel, *MRS Online Proc. Libr. OPL.* 1275 (2010).
- [95] S.X. Mao, M. Li, Mechanics and thermodynamics on the stress and hydrogen interaction in crack tip stress corrosion: experiment and theory, *J. Mech. Phys. Solids.* 46 (1998) 1125–1137.
- [96] Y.F. Cheng, Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines, *Electrochimica Acta.* 52 (2007) 2661–2667. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.024>.
- [97] T.Y. Jin, Z.Y. Liu, Y.F. Cheng, Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 8014–8021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.089>.
- [98] G. Jiang, Y. Li, A model for calculating hydrogen solubility in liquid transition metals, *Metall. Mater. Trans. A.* 42 (2011) 1038–1043.
- [99] A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, J. Colin, A. Molina, Hydrogen embrittlement behavior on microalloyed pipeline steel in NS-4 solution, *Int J Electrochem Sci.* 8 (2013) 7608–7624.
- [100] Y. Yang, Y.F. Cheng, Effect of stress on corrosion at crack tip on pipeline steel in a near-neutral pH solution, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 4988–4995.
- [101] Y. Hou, D. Lei, S. Li, W. Yang, C.-Q. Li, Experimental investigation on corrosion effect on mechanical properties of buried metal pipes, *Int. J. Corros.* 6 (2016) 1–13.
- [102] H. Al Hajjar, Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte, Thèse de doctorat, Toulouse 3, 2008.
- [103] M. Board, N.R. Council, Improving the Safety of Marine Pipelines, National Academies Press, 1994.
- [104] R. Juchniewicz, J. Jankowski, K. Darowicki, Cathodic and Anodic Protection in Corrosion and Environment Degradation. M. Schutzee, Ed., Vol. 1, (2000).
- [105] S.W. Guan, Corrosion protection by coatings for water and wastewater pipelines, *Appalach. Undergr. Corros. Short Course Water Wastewater Program W. Va. Univ. PA.* (2001) 1–28.
- [106] Zhao Jack Q., S. Kuraoka, T.H.W. Baker, P. G y, J-F. Masson, S. Boudreau, et R. Brousseau, Durabilité et performance des conduites à écoulement libre : étude documentaire approfondie.

- « Rapport technique de CNRC-IRC ». Ottawa, (ON) Institut de recherche en construction, Conseil national de recherches du Canada, (1998).
- [107] K.G. Justin Gerard, Role of current density in impress current cathodic protection of stainless steel in 3.5% NaCl solution/Justin Gerard K. Gerard, PhD Thesis, University of Malaya, 2015.
- [108] R. Kodým, D. Šnita, V. Fíla, K. Bouzek, M. Kouřil, Investigation of processes occurring at cathodically protected underground installations: Experimental study of pH alteration and mathematical modeling of oxygen transport in soil, *Corros. Sci.* 120 (2017) 14–27. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.003>.
- [109] R. Kodým, D. Šnita, V. Fíla, K. Bouzek, M. Kouřil, Investigation of processes occurring at cathodically protected underground installations: Mathematical modeling of reaction transport processes in soil, *Corros. Sci.* 120 (2017) 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.002>.
- [110] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd ed. English. Houston, Tex., National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tex., 1974.
- [111] SP0169-HD2007-SG, “Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems,” NACE Int. (n.d.).
- [112] T.M. Kazmierczak, R.A. Gummow, National Association of Corrosion Engineers, NACE--National Association of Corrosion Engineers, Cathodic protection criteria: a literature survey, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1989.
- [113] D.H. Bensabra, Cours de corrosion et protection des métaux, Univ. Jijel. (2016) 3–4.
- [114] R. Thodla, M.T. Piza Paes, B. Gerst, Hydrogen assisted cracking of AISI 4137M steel in O&G environments, *Int. J. Hydrog. Energy.* 40 (2015) 17051–17064. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.032>.
- [115] M. Narozny, K. Zakowski, K. Darowicki, Time evolution of Electrochemical Impedance spectra of cathodically protected steel in artificial seawater, *Constr. Build. Mater.* 154 (2017) 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.191>.
- [116] Norme NF EN 12954-2001 Protection cathodique des structures métalliques enterrées ou immergées. Principes généraux et application pour les canalisations - AFNOR, 2001.
- [117] M. Barbalat, Apport des techniques électrochimiques pour l’amélioration de l’estimation de l’efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées, These de doctorat, La Rochelle, 2012.
- [118] ISO 15589-1:2003: Petroleum and natural gas industries — Cathodic protection of pipeline transportation systems — Part 1: On-land pipelines, (2003).
- [119] Mehdi Sahouane, La Protection cathodique des canalisations enterrées -, Edilivre. (2015).
- [120] A. Brenna, L. Lazzari, M. Pedferri, M. Ormellese, Cathodic protection condition in the presence of AC interference, *Metall. Ital.* 6 (2014) 29–34.
- [121] M. Ouadah, O. Touhami, R. Ibtouen, Diagnosis of the AC current densities effect on the cathodic protection performance of the steel x70 for a buried pipeline due to electromagnetic interference caused by HVPTL, *Prog. Electromagn. Res. M.* 45 (2016) 163–171.
- [122] M. Barbalat, L. Lanarde, D. Caron, M. Meyer, J. Vittonato, F. Castillon, S. Fontaine, Ph. Refait, Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection, *Corros. Sci.* 55 (2012) 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.031>.
- [123] M. Barbalat, D. Caron, L. Lanarde, M. Meyer, S. Fontaine, F. Castillon, J. Vittonato, Ph. Refait, Estimation of residual corrosion rates of steel under cathodic protection in soils via voltammetry, *Corros. Sci.* 73 (2013) 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.038>.
- [124] M.G.R. Mahlobo, P.A. Olubambi, M. Jeannin, P. Refait, Cathodic protection of buried steel structures: Processes occurring at the steel/soil interface during wet/dry cycles, *Mater. Corros.* 71 (2020) 451–463. <https://doi.org/10.1002/maco.201911155>.
- [125] M.G.R. Mahlobo, P.A. Olubambi, P. Mjwana, M. Jeannin, P. Refait, Study of Overprotective-Polarization of Steel Subjected to Cathodic Protection in Unsaturated Soil, *Materials.* 14 (2021) 4123. <https://doi.org/10.3390/ma14154123>.
- [126] B. Trejo-Atecas, R. Orozco-Cruz, A. Contreras-Cuevas, R. Galván-Martínez, Electrochemical Characterization of X60 Steel Corrosion at Different Overvoltages: A Cathodic Protection Study, *Mater. Sci. Forum.* 793 (2014) 59–66. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.793.59>.

- [127] X. Wang, C. Wang, X. Tang, Z. Guo, Study on Cathodic Protection Parameters of X100 Steel in Three Types of Simulated Soil Solutions, *Int J Electrochem Sci.* 9 (2014) 12.
- [128] X. Wang, C. Wang, X. Tang, Z. Guo, A Comparison of Cathodic Protection Parameters with High-Strength Pipeline Steels in Soil Solution, *Int J Electrochem Sci.* 9 (2014) 12.
- [129] Y. Chen, Z. Wang, X. Wang, X. Song, C. Xu, Cathodic protection of X100 pipeline steel in simulated soil solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 9642–9653. <https://doi.org/10.20964/2018.10.23>.
- [130] S. Wu, Z. Gao, J. Zhao, L. Wang, Y. Liu, M. Wu, W. Hu, Cathodic protection criteria for X80 steel in soil extract, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 868–878. <https://doi.org/10.20964/2020.01.52>.
- [131] G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravartty, S.L. Wadekar, M.K. Totlani, R.N. Arya, R.K. Fotedar, A study of internal hydrogen embrittlement of steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 286 (2000) 269–281. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00793-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00793-0).
- [132] E. Ohaeri, U. Eduok, J. Szpunar, Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review, *Int. J. Hydrog. Energy.* 43 (2018) 14584–14617. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064>.
- [133] D.X. He, W. Chen, J.L. Luo, Effect of Cathodic Potential on Hydrogen Content in a Pipeline Steel Exposed to NS4 Near-Neutral pH Soil Solution, *CORROSION.* 60 (2004) 778–786. <https://doi.org/10.5006/1.3287857>.
- [134] M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore, Hydrogen embrittlement behavior of HSLA line pipe steel under cathodic protection, *Corros. Rev.* 29 (2011) 261–274. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2011.009>.
- [135] H.M. Ha, I.M. Gadala, A. Alfantazi, Hydrogen Evolution and Absorption in an API X100 Line Pipe Steel Exposed to Near-Neutral pH Solutions, *Electrochimica Acta.* 204 (2016) 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.167>.
- [136] M. Dai, J. Liu, F. Huang, Y. Zhang, Y.F. Cheng, Effect of cathodic protection potential fluctuations on pitting corrosion of X100 pipeline steel in acidic soil environment, *Corros. Sci.* 143 (2018) 428–437. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.040>.
- [137] M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, S.S. Razavi-Tousi, A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels, *Eng. Fail. Anal.* 33 (2013) 163–175. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.04.028>.
- [138] T.A. Jack, R. Pourazizi, E. Ohaeri, J. Szpunar, J. Zhang, J. Qu, Investigation of the hydrogen induced cracking behaviour of API 5L X65 pipeline steel, *Int. J. Hydrog. Energy.* 45 (2020) 17671–17684. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.211>.
- [139] R.O. Rihan, Electrochemical corrosion behavior of X52 and X60 steels in carbon dioxide containing saltwater solution, *Mater. Res.* 16 (2012) 227–236. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000170>.
- [140] R.N. Parkins, W.K. Blanchard, B.S. Delanty, Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral pH, *CORROSION.* 50 (1994) 394–408. <https://doi.org/10.5006/1.3294348>.
- [141] GB/T16585-1996: PDF in English., (n.d.). <https://www.chinesestandard.net/PDF.aspx/GBT16585-1996>.
- [142] Y.T. Horng, F.I. Wei, S.C. Shen, C.M. Lee, C.F. Tu, H.C. Shih, The corrosion behaviors of mild steel with hexamethylenetetramine inhibitor in pickling process, *J Chin Corros Eng.* 17 (2003) 161–168.
- [143] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073>.
- [144] W.M. Wu, D. Li, H.Y. Du, The effect of corrosion inhibitor in hydrofluoric acid medium, in: *Adv. Mater. Res.*, Trans Tech Publ, 2013: pp. 2258–2262.
- [145] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Elsevier, 2001.
- [146] L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, These de doctorat, Lyon, INSA, 2004. <http://www.theses.fr/2004ISAL0044>.

- [147] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56. <https://doi.org/10.1149/1.2428496>.
- [148] S. Hiromoto, 4 - Corrosion of metallic biomaterials, in: M. Niinomi (Ed.), *Met. Biomed. Devices*, Woodhead Publishing, 2010: pp. 99–121. <https://doi.org/10.1533/9781845699246.2.99>.
- [149] L. Ainouche, Nanotubes de dioxyde de titane TiO₂" conception, caractérisations, propriétés et applications", PhD Thesis, 2017.
- [150] C. Gabrielli, Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie, *Spectra* 2000. 19 (1991) 24–34.
- [151] *Walid Berkani, Billal Hachmaoui*, Modélisation Des Spectres D'impédance Électrochimique Par Circuits Électriques Équivalents. Application À La Cémentation Du Cadmium Sur Électrode À Disque Tournant, *Thésés-Algérie, (n.d.)*. <https://www.theses-algerie.com>.
- [152] H.J. Grahke, *Traité des Matériaux. Vol 12: Corrosion et chimie de surfaces des métaux.* Von D. Landolt. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne 1993. Preis: SF 118,-, (1994). <https://doi.org/10.1002/MACO.19940450217>.
- [153] L. Lartundo-Rojas, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, These de doctorat, Paris 6, 2007. <http://www.theses.fr/2007PA066155>.
- [154] K. Rahmouni, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, These de doctorat, Paris 6, 2005. <http://www.theses.fr/2005PA066458>.
- [155] J.-P. Diard, C. Montella, B. Le Gorrec, *Cinétique électrochimique*, Hermann, DL 1996, Paris, France, 1996.
- [156] L. Lanarde, Etude de l'influence de la polarisation cathodique sur la nature des produits de corrosion d'un acier bas carbone dans le sol, These de doctorat, Paris 6, 2005.
- [157] L. Masci, Cristallochimie du fer dans les chlorites métamorphiques : approche analytique multiéchelle, expérimentale, et implications pétrologiques, These de doctorat, 2019.
- [158] P. Mjwana, M. Mahlobo, O. Babatunde, P. Refait, P. Olubambi, Investigation of corrosion behaviour of carbon steel in simulated soil solution from anodic component of polarisation curve, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 430 (2018) 012039. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/430/1/012039>.
- [159] E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 3657–3663. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.117>.
- [160] E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3439–3445. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.002>.
- [161] L.J.C. López, E. Arce, J. Torres, J. Vazquez-Arenas, J.M. Hallen, R. Cabrera-Sierra, Corrosion Process of API X52 Carbon Steel Immersed in an Aqueous Solution Simulating a Clay Soil, *CORROSION.* 67 (2011) 116001-116001–10. <https://doi.org/10.5006/1.3659506>.
- [162] N.-T. Chung, M.-S. Hong, J.-G. Kim, Optimizing the Required Cathodic Protection Current for Pre-Buried Pipelines Using Electrochemical Acceleration Methods, *Materials.* 14 (2021) 579. <https://doi.org/10.3390/ma14030579>.
- [163] R. Ketrane, B. Saidani, O. Gil, L. Leleyter, F. Baraud, Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration, *Desalination.* 249 (2009) 1397–1404. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.013>.
- [164] T. Okstad, Ø. Rannestad, R. Johnsen, K. Nisancioglu, Significance of hydrogen evolution during cathodic protection of carbon steel in seawater, *Corrosion.* 63 (2007) 857–865. <https://doi.org/10.5006/1.3278436>.
- [165] C. Okonkwo Paul, E. Ahmed, A.M.A. Mohamed, Effect of temperature on the corrosion behavior of API X80 steel pipeline, *Int J Electrochem Sci.* 10 (2015) 10246–10260.

- [166] L. Wang, Z. Gao, Y. Liu, X. Lu, C. Wang, W. Hu, Effect of Temperature on Corrosion Behavior of X65 Steel in Simulated Deep Sea Environment, *Int J Electrochem Sci.* 14 (2019) 161–172.
- [167] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, Influence of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole on corrosion inhibition of mild steel in acidic media, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 41–48. <https://doi.org/10.1023/A:1004141309795>.
- [168] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.06.015>.
- [169] C. Selles, B. Omar, T. Boufeldja, L. Larabi, Y. Harek, Green corrosion inhibitor: Inhibitive action of aqueous extract of *Anacyclus pyrethrum* L. For the corrosion of mild steel in 0.5M H₂SO₄, *J Mater Env. Sci.* 3 (2012) 206–219.
- [170] S. Aljbour, Modeling of Corrosion Kinetics of Mild Steel in Hydrochloric Acid in the Presence and Absence of a Drug Inhibitor, *Port. Electrochimica Acta.* 34 (2016). <https://doi.org/10.4152/pea.201606407>.
- [171] R.U. Lee, J.R. Ambrose, Influence of cathodic protection parameters on calcareous deposit formation, *Corrosion.* 44 (1988) 887–891. <https://doi.org/10.5006/1.3584961>.
- [172] M. Piri, R. Arefinia, Investigation of the hydrogen evolution phenomenon on CaCO₃ precipitation in artificial seawater, *Desalination.* 444 (2018) 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.05.018>.
- [173] U. Angst, M. Büchler, B. Martin, H.-G. Schöneich, G. Haynes, S. Leeds, F. Kajiyama, Cathodic protection of soil buried steel pipelines - a critical discussion of protection criteria and threshold values: Protection criteria for cathodic protection of steel pipelines, *Mater. Corros.* 67 (2016) 1135–1142. <https://doi.org/10.1002/maco.201608862>.
- [174] H. Xu, L. Li, Y. Zhao, H. San, T. Zhang, X. Su, F. Wang, Effect of the calcareous deposits on the cathodic protection potential of 10Ni5CrMoV high-strength steel in a deep-sea environment by using the response surface methodology, *Mater. Corros.* 72 (2021) 720–731. <https://doi.org/10.1002/maco.202011886>.
- [175] T. Sun, G. Huang, P. Lv, L. Xu, L. Ma, Evolution of Calcareous Deposits and Passive Film on 304 Stainless Steel with Cathodic Polarization in Sea Water, *Coatings.* 8 (2018) 194. <https://doi.org/10.3390/coatings8050194>.
- [176] J.L. Alamilla, M.A. Espinosa-Medina, E. Sosa, Modelling steel corrosion damage in soil environment, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2628–2638. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.052>.
- [177] R.K.R. Phillips, S. Omanović, S.G. Roscoe, Electrochemical studies of the effect of temperature on the adsorption of yeast alcohol dehydrogenase at Pt, *Langmuir.* 17 (2001) 2471.
- [178] M.A. MacDonald, H.A. Andreas, Method for equivalent circuit determination for electrochemical impedance spectroscopy data of protein adsorption on solid surfaces, *Electrochimica Acta.* 129 (2014) 290–299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.046>.
- [179] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek, Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalant for CaCO₃ calcareous deposits, *Desalination.* 230 (2008) 314–328. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.005>.
- [180] D.-P. Burduhos-Nergis, P. Vizureanu, A.V. Sandu, C. Bejinariu, Evaluation of the Corrosion Resistance of Phosphate Coatings Deposited on the Surface of the Carbon Steel Used for Carabiners Manufacturing, *Appl. Sci.* 10 (2020) 2753. <https://doi.org/10.3390/app10082753>.
- [181] P. Song, X.-Y. Guo, Y.-C. Pan, S. Shen, Y. Sun, Y. Wen, H.-F. Yang, Insight in cysteamine adsorption behaviors on the copper surface by electrochemistry and Raman spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 89 (2013) 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.096>.
- [182] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *J. Mol. Catal. Chem.* 226 (2005) 179–197. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.10.029>.
- [183] H. Uzal, A. Döner, H. Bayrakçeken, Hydrogen evolution behavior of nickel coated TiO₂, *Int. J. Hydrog. Energy.* 45 (2020) 34879–34887. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.138>.
- [184] L. Lazzari, Cathodic Protection: Basic Principles, in: K. Wandelt (Ed.), *Encycl. Interfacial Chem.*, Elsevier, Oxford, 2018: pp. 90–98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13445-6>.

- [185] A. Brenna, S. Beretta, R. Uglietti, L. Lazzari, M. Pedefferri, M. Ormellese, Cathodic protection monitoring of buried carbon steel pipeline: measurement and interpretation of instant-off potential, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52 (2017) 253–260. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2016.1262096>.
- [186] A. Brenna, L. Lazzari, M. Ormellese, Effects of intermittent DC stray current on carbon steel under cathodic protection, in: *Corros. 2015, CORROSION 2015*, 2015.
- [187] M.A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, A.M. Torres-Huerta, V. Garibay-Febles, K. Philippot, Kinetics of hydrogen evolution reaction on stabilized Ni, Pt and Ni-Pt nanoparticles obtained by an organometallic approach, *Int. J. Hydrog. Energy.* (2012) 4798–4811. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.109>.
- [188] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 176 (1984) 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).
- [189] R. Solmaz, Electrochemical preparation and characterization of C/Ni–NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 2251–2256. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.101>.
- [190] A. Brenna, L. Lazzari, M. Ormellese, Limits of the ON-OFF Technique for the Assessments of Cathodic Protection of Buried Pipeline, in: 2016.
- [191] H.M. Ha, I.M. Gadala, A. Alfantazi, Hydrogen Evolution and Absorption in an API X100 Line Pipe Steel Exposed to Near-Neutral pH Solutions, *Electrochimica Acta.* 204 (2016) 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.167>.
- [192] T.J. Barlo, Field testing the criteria for cathodic protection of buried pipelines, (1995). <https://www.osti.gov/biblio/205477>.
- [193] W. Stumm, Calcium Carbonate Deposition at Iron Surfaces, *J. Am. Water Works Assoc.* 48 (1956) 300–310.
- [194] T.Z. Fahidy, Magneto-electrolysis, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 553–563. <https://doi.org/10.1007/BF00617811>.
- [195] O. Aaboubi, J.P. Chopart, J. Douglade, A. Olivier, C. Gabrielli, B. Tribollet, Magnetic Field Effects on Mass Transport, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1796. <https://doi.org/10.1149/1.2086807>.
- [196] R.A. Tacken, L.J.J. Janssen, Applications of magneto-electrolysis, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 1–5.
- [197] O. Devos, A. Olivier, J.P. Chopart, O. Aaboubi, G. Maurin, Magnetic Field Effects on Nickel Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 401. <https://doi.org/10.1149/1.1838276>.
- [198] O. Devos, O. Aaboubi, J.P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, C. Gabrielli, B. Tribollet, EIS investigation of zinc electrodeposition in basic media at low mass transfer rates induced by a magnetic field, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 496–501. <https://doi.org/10.1021/jp9835263>.
- [199] J.-P. Chopart, O. Aaboubi, E. Merienne, A. Olivier, J. Amblard, MHD-control on limiting Faradaic currents, *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 365–371. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00110-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00110-8).
- [200] K. Msellak, Chopart J.-P., O. Jbara, O. Aaboubi, J. Amblard, electrodeposition and characterization of Ni-Fe alloys obtained under magnetohydrodynamic (MHD) control as thin layers, *Magnetohydrodynamics.* 39 (2003) 487–493.
- [201] L. Elias, A.C. Hegde, Effect of magnetic field on corrosion protection efficacy of Ni-W alloy coatings, *J. Alloys Compd.* 712 (2017) 618–626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.132>.
- [202] J.P. Chopart, J. Douglade, P. Fricoteaux, A. Olivier, Electrodeposition and electro-dissolution of copper with a magnetic field: dynamic and stationary investigations, *Electrochimica Acta.* 36 (1991) 459–463. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85128-T](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85128-T).
- [203] O. Devos, O. Aaboubi, J.-P. Chopart, A. Olivier, C. Gabrielli, B. Tribollet, Is There a Magnetic Field Effect on Electrochemical Kinetics?, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 1544–1548. <https://doi.org/10.1021/jp993696v>.
- [204] S. Legeai, M. Chatelut, O. Vittori, J.-P. Chopart, O. Aaboubi, Magnetic field influence on mass transport phenomena, *Electrochimica Acta.* 50 (2004) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.012>.

- [205] D. Koschichow, G. Mutschke, X. Yang, A. Bund, J. Fröhlich, Numerical simulation of the onset of mass transfer and convection in copper electrolysis subjected to a magnetic field, *Russ. J. Electrochem.* 48 (2012) 756–765. <https://doi.org/10.1134/S1023193512060067>.
- [206] G. Mutschke, D. Baczymalski, C. Cierpka, F. Karnbach, M. Uhlemann, X. Yang, K. Eckert, J. Fröhlich, Numerical simulation of mass transfer and convection near a hydrogen bubble during water electrolysis in a magnetic field, *Magneto hydrodynamics.* 53 (2017) 193–199.
- [207] J.-P. Chopart, A. Olivier, E. Merienne, J. Amblard, O. Aaboubi, A New Experimental Device for Convective Mass-Transport Analysis by Electrokinetic-Hydrodynamic Effect, *Electrochem. Solid-State Lett.* 1 (1998) 139. <https://doi.org/10.1149/1.1390663>.
- [208] J.-P. Chopart, Approche microscopique des processus interfaciaux a une electrode sous controle magneto electrochimique, These de doctorat, Reims, 1998.
- [209] K. Msellak, J.-P. Chopart, O. Jbara, O. Aaboubi, J. Amblard, Magnetic field effects on Ni–Fe alloys codeposition, *J. Magn. Mater.* 281 (2004) 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.04.118>.
- [210] M. Yunovich, N.G. Thompson, AC Corrosion: Corrosion Rate and Mitigation Requirements, in: *OnePetro*, 2004. <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings/CORR04/All-CORR04/NACE-04206/115611>.
- [211] B. Yuan, C. Wang, L. Li, S. Chen, Investigation of the effects of the magnetic field on the anodic dissolution of copper in NaCl solutions with holography, *Corros. Sci.* 58 (2012) 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.005>.
- [212] M.E.G. Lyons, R. O’Brien, M. Kinsella, C.M. Gloinn, G.P. Keeley, P.N. Scully, Effect of external magnetic fields on electron transfer and ion pairing dynamics at ferrocenyl alkane thiol SAM/solution interfaces, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1527–1530. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.08.025>.
- [213] Z. Lu, W. Yang, In situ monitoring the effects of a magnetic field on the open-circuit corrosion states of iron in acidic and neutral solutions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 510–522. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.07.009>.
- [214] S. Mohan, G. Saravanan, A. Bund, Role of magnetic forces in pulse electrochemical deposition of Nanoscale Al₂O₃ composites, *Electrochimica Acta.* 64 (2012) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.123>.
- [215] Y. Liu, Q. Sun, J. Liu, S. Wang, J. Feng, Effect of axial external magnetic field on cold metal transfer welds of aluminum alloy and stainless steel, *Mater. Lett.* 152 (2015) 29–31. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.077>.
- [216] L. Allam, F. Lazar, B. Benfedda, J.P. Chopart, Zn-Mn alloy coating elaboration by magneto electrodeposition, *J. Solid State Electrochem.* 25 (2021) 2041–2053. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04983-1>.
- [217] J. Hu, C. Dong, X. Li, K. Xiao, Effects of Applied Magnetic Field on Corrosion of Beryllium Copper in NaCl Solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 355–361. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60058-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60058-8).
- [218] R. Sueptitz, K. Tschulik, M. Uhlemann, L. Schultz, A. Gebert, Effect of high gradient magnetic fields on the anodic behaviour and localized corrosion of iron in sulphuric acid solutions, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3222–3230. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.070>.
- [219] B. Zheng, K. Li, H. Liu, T. Gu, Effects of Magnetic Fields on Microbiologically Influenced Corrosion of 304 Stainless Steel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 48–54. <https://doi.org/10.1021/ie402235j>.
- [220] A. Chiba, T. Ogawa, Influence of Angle of the Line of Magnetic Force on the Dissolution of Copper, Zinc and Brass in Nitric Acid Solution, *Corros. Eng.* 37 (1988) 595–600. https://doi.org/10.3323/jcorr1974.37.10_595.
- [221] X. Zhang, Z. Wang, Z. Zhou, G. Yang, X. Cai, Impact of magnetic field on corrosion performance of Al–Mg alloy with different electrode potential phases, *Intermetallics.* 129 (2021) 107037. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.107037>.
- [222] A. Ručinskienė, G. Bikulčius, L. Gudavičiūtė, E. Juzeliūnas, Magnetic field effect on stainless steel corrosion in FeCl₃ solution, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 86–91. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00280-6](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00280-6).

- [223] X. Li, M. Zhang, B. Yuan, L. Li, C. Wang, Effects of the magnetic field on the corrosion dissolution of the 304 SS | FeCl₃ system, *Electrochimica Acta*. 222 (2016) 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.017>.
- [224] Y. Zhang, Effect of Magnetic Field on the Corrosion Behaviour of Carbon Steel in Static Seawater, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 11279–11288. <https://doi.org/10.20964/2019.12.14>.
- [225] S. Zhao, Y. Wang, Y. Zhao, X. Sun, H. Zhang, H.-G. Piao, Y. Zhang, Y. Huang, The effect of magnetic field pretreatment on the corrosion behavior of carbon steel in static seawater, *RSC Adv.* 10 (2020) 2060–2066. <https://doi.org/10.1039/C9RA09079G>.
- [226] S. Parapurath, A. Ravikumar, N. Vahdati, O. Shiryayev, Effect of Magnetic Field on the Corrosion of API-5L-X65 Steel Using Electrochemical Methods in a Flow Loop, *Appl. Sci.* 11 (2021) 9329. <https://doi.org/10.3390/app11199329>.
- [227] S. Zhao, Z. You, X. Zhang, J. Li, Magnetic field effects on the corrosion and electrochemical corrosion of Fe₈₃Ga₁₇ alloy, *Mater. Charact.* 174 (2021) 110994. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110994>.
- [228] M. Waskaas, Y.I. Kharkats, Magnetoconvection Phenomena: A Mechanism for Influence of Magnetic Fields on Electrochemical Processes, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4876–4883. <https://doi.org/10.1021/jp984730t>.
- [229] Y. Li, F.P. Dawalibi, Effects of Current Unbalance and Transmission Line Configuration on the Interference Levels Induced on Nearby Pipelines, in: *OnePetro*, 2004. <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings/CORR04/All-CORR04/NACE-04213/115630>.
- [230] A. Hossam-Eldin, W. Mokhtar, Electromagnetic Interference between Electrical Power Lines and Neighboring Pipelines, 2008. <https://doi.org/10.1109/ICSEng.2008.82>.
- [231] E. Sawma, B. Zeitoun, N. Harmouche, S. Georges, M. Hamad, F. Hasnaoui, Electromagnetic induction in pipelines due to overhead high voltage power lines, (2010). <https://doi.org/10.1109/POWERCON.2010.5666086>.
- [232] O.E. Gouda, A.Z.E. Dein, M.A.H. El-Gabalawy, Effect of electromagnetic field of overhead transmission lines on the metallic gas pipe-lines, *Electr. Power Syst. Res.* 103 (2013) 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2013.05.002>.
- [233] A. Olivier, J.P. Chopart, J. Douglade, C. Gabrielli, Investigation of magnetic effects on mass transport at the electrode/electrolyte interface by impedance techniques, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 217 (1987) 443–452. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80236-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80236-X).
- [234] G. Hinds, J.M.D. Coey, M.E.G. Lyons, Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 215–218. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00136-9](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00136-9).
- [235] H. Tamura, The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1872–1883. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.008>.
- [236] J. Marín-Cruz, R. Cabrera-Sierra, M.A. Pech-Canul, I. González, EIS study on corrosion and scale processes and their inhibition in cooling system media, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 1847–1854. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.104>.
- [237] Ph. Refait, M. Jeannin, R. Sabot, H. Antony, S. Pineau, Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics, *Corros. Sci.* 90 (2015) 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.035>.
- [238] N.-T. Chung, M.-S. Hong, J.-G. Kim, Optimizing the Required Cathodic Protection Current for Pre-Buried Pipelines Using Electrochemical Acceleration Methods, *Materials.* 14 (2021) 579. <https://doi.org/10.3390/ma14030579>.

Articles

- **S. Mameri**, D. Boughrara, J.-P. Chopart, A. Kadri, Electrochemical Corrosion Behavior of API 5L X52 Pipeline Steel in Soil Environment, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*. 13 (2021) 239–263.
- **Sonia Mameri**, Dalila Boughrara, Florica Lazar, Jean-Paul Chopart, Effects of Cathodic Polarization on the Corrosion Behavior of X60 Pipeline Steel in a Simulated Soil Solution, (2022). DOI: 10.1002/srin.202200050
- **Sonia Mameri**, Dalila Boughrara, Jean-Paul Chopart, Magnetic field effects on the cathodic polarization of X60 pipeline steel, **Article en préparation.**

Communications

- Dalila Boughrara, **Sonia Mameri**, Abdelaziz Kadri, Zineb Mekhalif, *Etude comparative du comportement électrochimique de l'acier de pipeline X52 et X60 dans la solution NS4*, Conférence MATERIAUX 2018 – 19-23 novembre 2018 – Strasbourg, France.
- **Sonia MAMERI**, Dalila BOUGHRARA, Abdelaziz KADRI, *Etude de la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X52 dans la solution NS4*. The first International Conference on Electrochemical, Science and Technologie (ICEST), 27-28 novembre 2018, Sétif 1, Algérie.
- **Sonia Mameri**, Dalila Boughrara, Abdelaziz Kadri, *Influence of immersion time on corrosion of X52 and X60 steels in NS4 solution*. 2^e Conférence Nationale sur la Chimie des Matériaux (CNCM), 02-03 juillet 2019, Boumerdes, Algérie.
- **Mameri Sonia**, Boughrara Dalila, KadriAbdelaziz, *Evaluation of Cathodic Protection of API 5L X52 steel*, 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development, 12-14 November 2019, Boumerdes, Algérie.

Etude du comportement à la corrosion et sous polarisation cathodique d'aciers de canalisations

Ce travail consiste à mener une étude de la protection cathodique contre la corrosion externe des canalisations en acier dans un milieu simulant le sol (NS4). Dans une première étape, la corrosion des aciers de pipelines X52 et X60 a été évaluée au potentiel d'abandon sous influence des paramètres du sol (temps d'immersion, le pH et la température). Cette étude montre que l'acier X52 a une meilleure tenue à la corrosion que l'acier X60. La deuxième approche est l'étude du comportement de l'acier X60 sous protection cathodique, en absence et en présence d'une perturbation par un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode et sur des aciers pré-corrodés, dans des solutions simulant le sol. Différentes techniques électrochimiques (la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique), et caractérisation de surface (microscopie électronique à balayage, spectroscopie d'émission X et diffraction des rayons X), ont été utilisées. Les résultats montrent que la corrosion de l'acier augmente dans le sol acide ou alcalin et avec la température. Les produits de corrosion formés avec le temps d'immersion constituent une barrière à la dissolution de l'acier. La solution de sol simulé NS4 est plus corrosive que l'extrait aqueux de sol en raison de sa forte concentration en ions. La polarisation cathodique tout en favorisant l'évolution de l'hydrogène, fragilise et/ou empêche la formation de dépôts calcaires. Le film de produits de corrosion formés à des potentiels plus négatifs est constitué principalement de carbonate de calcium et de composés de magnésium. L'analyse de la réponse en spectroscopie d'impédance complexe par des circuits électriques équivalents permet de discriminer les effets des couches poreuses se formant à la surface de l'acier et des phénomènes de diffusion de l'oxygène à travers ces couches. Le champ magnétique en influant sur la variation de la densité de courant, diminue significativement la résistance de transfert de charge des échantillons quel que soit le potentiel cathodique appliqué. La résistance de polarisation des échantillons pré-corrodés diminue en fonction du temps de polarisation, en fonction du temps de pré-corrosion et également en fonction de la polarisation cathodique.

Mots clés : Acier X52, Acier X60, corrosion, polarisation cathodique, solution NS4, magnéto-électrochimie.

Study of the corrosion and cathodic polarization behavior of pipeline steels

This work consists in conducting a study of the cathodic protection against external corrosion of steel pipelines in a soil simulating environment (NS4). In a first step, the corrosion of pipeline steels X52 and X60 was evaluated at open circuit potential under the influence of soil parameters (immersion time, pH and temperature). This study shows that X52 steel has a better corrosion resistance than X60 steel. The second approach is the behavior study of X60 pipeline steel under cathodic protection, in the absence and presence of a magnetic field perturbation, parallel to the electrode surface and on pre-corroded steels in solutions simulating the soil. Different electrochemical techniques (chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization), and surface characterization (scanning electron microscopy, X-ray emission spectroscopy and X-ray diffraction), were used. The results show that the corrosion of steel increases in acidic or alkaline soil and with temperature. The corrosion products formed with immersion time provide a barrier to the dissolution of the steel. The simulated NS4 soil solution is more corrosive than the aqueous soil extract due to its high ion concentration. The cathodic polarization, while promoting the evolution of hydrogen, weakens and/or prevents the formation of calcareous deposits. The film of corrosion products formed at more negative potentials consists mainly of calcium carbonate and magnesium compounds. The analysis of the complex impedance spectroscopy response by equivalent electrical circuits makes it possible to discriminate the effects of the porous layers forming on the surface of the steel and the diffusion phenomena of oxygen through these layers. The magnetic field, by influencing the variation of the current density, significantly decreases the charge transfer resistance of the samples whatever the applied cathodic potential. The polarization resistance of pre-corroded samples decreases as a function of the polarization time, as a function of the pre-corrosion time and also as a function of the CP.

Keywords: X52 steel, X60 steel, corrosion, cathodic polarization, NS4 solution, magneto-electrochemistry.

Discipline: CHIMIE

Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux

Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou

Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux

BP 17, RP, Tizi-Ouzou 15000, Algérie

Spécialité : Sciences des matériaux, surfaces et interfaces

Université de Reims Champagne-Ardenne

Laboratoire de MATériaux et Ingénierie Mécanique

BP 1039, 51687 Reims Cedex, France