

INHIBITION DE LA CORROSION DU JOINT DE SOUDURE DE L'ACIER X70 EN MILIEU H₂SO₄ 1N

Mahmoud FERHAT¹; M^{ed}.A. DJERIDANE^{1,2}; H.A.BENHORMA^{1,3}

¹Laboratoire de Mécanique, BP37G route de Ghardaïa, Université de Laghouat, m.ferhat@mail.lagh-univ.dz

²ma.djeridane@gmail.com

³h.benhorma@mail.lagh-univ.dz

RÉSUMÉ

L'objectif assigné à ce travail est d'analyser deux zones qui se distinguent par le soudage d'un pipeline (le métal de base et la zone fondue). Le pipeline GZ2 mis en service en 1984 ; reliant le site du terminal de Hassi R'Mel' à l'arrivée d'Arzew d'une longueur de 510 km, réalisé à l'aide d'un acier à haute résistance de nuance X70, avec une limite d'élasticité minimale spécifiée de 483 mégapascals (MPa), d'une épaisseur de 12 mm (0,427 pouce) et de diamètre extérieure de 1067 mm (diamètre nominal du tuyau de 42 pouces).

Le présent travail est consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion par le benzotriazole (HTBA) de deux zones de l'acier X-70, à savoir le métal de base et la zone fondue, dans l'acide sulfurique 1N. Les résultats obtenus montrent que le HTBA inhibe efficacement la corrosion de cet acier. L'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec sa concentration. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition mixte et agit par une simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude thermodynamique a été menée en étudiant l'effet de la température ; cette étude a montré que l'adsorption de l'inhibiteur est de nature physico-chimique et obéit au modèle de l'isotherme de type Langmuir.

Mots Clés: Corrosion, Inhibition, Benzotriazole, X-70 steel, Adsorption isotherm, potentiodynamique.

NOMENCLATURE

Symboles :

ZF: zone fondue

MB: Métal de base

ZAT: Zone Affectée Thermiquement

HTBA: Benzotriazole

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur

R_p: résistance de polarisation en Ω.cm²

E_{cor}: potentiel de corrosion en mV/ECS

β_a, β_c: pentes anodiques et cathodiques en mV/déc

i_{cor}: densité de courant de corrosion en mA/cm²

E%: efficacité inhibitrice

ECS: électrode au calomel saturé

1. INTRODUCTION

Le monde subit un développement ultra rapide grâce à l'énergie et surtout l'énergie d'origines fossiles, et l'évolution des matériaux. Cette dualité d'évolution est nécessaire l'une pour l'autre, dans le but d'exploiter dans des bonnes conditions les installations de transport et de stockage des hydrocarbures. Aujourd'hui l'acier se trouve sous différents formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées telle que l'industrie du pétrole et du gaz [1].

Les objectifs de l'industrie pétrolière sont d'extraire, transporter, raffiner des pétroles en très grandes quantités dans les conditions économiques les plus performantes et pour des conditions de sécurité et de fiabilité des équipements optimales.

Dans ce type d'industrie, l'acheminement des hydrocarbures : produits pétroliers et gaz naturel s'effectue par canalisation en acier depuis leurs gisements vers les zones de raffinage et les centres de distribution et de consommation.

L'Algérie possède un réseau de transport d'hydrocarbures qui s'étend sur tout le territoire national, avec 28 canalisations, il relie les champs de production aux raffineries et aux points de commercialisation. Ce réseau achemine presque tous les types d'hydrocarbures non raffinés, sa longueur est estimée à plus de 16000 km, les champs de Hassi Rmel constitue un moyen économique et puissant pour l'acheminement des millions de tonnes d'hydrocarbures par an, mais ce mode est exposé aux différents altérations qui perturbent son bon fonctionnement, parmi ces altérations on distingue : la corrosion. [2]

Pour l'industrie pétrolière mondiale, un coût de 35 milliards de dollars par an a été estimé du fait des impacts directs et indirects ainsi que du fait des mesures de contrôle et de prévention. Ce chiffre n'inclut pas les événements non prévus causé par ce dernier phénomène. [3]

En production des hydrocarbures, les solutions aqueuses des sels qui accompagnent celle ci dans les canalisations tels que le pétrole, le condensat et les gaz, souvent chargés en CO₂ et en H₂S, rendent ces milieux corrosifs pour le matériau avec les équipements de production dont ils sont fabriqués. [2]

La protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. [4, 5]

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. [6]

L'objectif attribué au présent travail consiste à analyser deux zones distinguées par le soudage de pipeline (le métal de base et la zone fondu), puis la détermination des concentrations optimales de l'efficacité de l'inhibiteur, Benzotriazole, qui doit assurer une protection de l'acier X70 doux immergé dans une solution d'acide sulfurique 1N. L'utilisation de techniques électrochimiques associés aux analyse de surface par microscopie permet d'élucider les phénomènes interfaciaux d'un point de vue cinétique et thermodynamique. L'étude de l'effet de la température a permis la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTALE

Le rôle principal de l'étude métallurgique du soudage est de connaître la façon dont évolue la structure métallurgique d'un matériau au soudage, dans le but évident de maîtriser les propriétés d'une soudure. Une attaque chimique au Nital 2 % pendant une durée de 5 à 10 secondes est effectuée pour observer des différences de relief ou de coloration entre les différents constituants ou entre des orientations différentes de cristaux d'une même phase. Suite à cette attaque, les coupes macrographiques sont photographiées à l'aide d'une loupe binoculaire équipée d'un dispositif numérique d'acquisition d'images. Les observations macroscopiques permettent de visualiser la zone fondue et la zone affectée par la température. La microstructure des aciers a été étudiée à l'aide d'une microscopie optique de type OLYMPUS BX60M ce microscope est couplé à une caméra numérique OLYMPUS DC-10.

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion. Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement à la corrosion des échantillons est

constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant l'acquisition des données électrochimiques (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation).

Nos essais ont été conduits dans un milieu aqueux, naturellement aéré, sous agitation (100 tr/min), il s'agit d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 -0.5M préparée au laboratoire. La formulation inhibitrice est constituée d'une solution de 1,2,3-Benzotriazole (HTBA) ($C_6H_5N_3$ avec $M=119$ g/mol), à 99 % de marque ALDRICH. L'électrode de travail ici est confectionnée à partir de chaque zone, à savoir le métal de base et la zone fondue. Un montage classique à trois électrodes est utilisé ; une électrode de référence (ECS), tous les potentiels donnés dans ce document sont calculés par rapport à cette électrode, une contre électrode en platine et l'électrode de travail (l'acier X70).

3. RESULTATS

3.1. Caractérisation métallographiques:

L'examen macroscopique (examen à l'œil nu) ou macrographique (examen avec un optique comme une binoculaire) permet de révéler la structure métallographique homogène ou hétérogène d'une coupe transversale d'une éprouvette soudée. Le réactif chimique appliqué sur la surface polie de l'éprouvette révèle, par dissolution à vitesse inégale, les hétérogénéités physiques et chimiques de la surface métallique examinée (Figure 1).



Figure 1: Macrographie du joint soudé

Différentes zones sont révélées par l'attaque chimique : Le métal fondu (MF) ou zone fondue (ZF) ; la zone affectée thermiquement (ZAT) ; le métal de base (MB).



Figure 2: Détails de l'interface ZAT et MB (Nital 2%)

L'examen métallurgique a révélé la présence d'inclusions allongées de sulfure de manganèse MnS, ainsi que des bandes de matière à forte teneur en carbone [7], La microstructure de cet acier (X-70) est constituée généralement d'une fine alternance de rangées de ferrite et de perlite (Figure 2) qui sont formées par ségrégation pendant la phase de solidification de l'acier [8].

3.2. Caractérisation électrochimique :

Les taux de corrosion de l'acier X-70 immergé dans une solution de H₂SO₄ 1N sont déterminés par des techniques potentiostatiques. Les séries d'expérience ci-dessous sont réalisées avec :

- addition d'un inhibiteur de corrosion (Le benzotriazole), dans le but de déterminer les concentrations optimales assurant une protection maximale de notre acier ;
- La variation de la température du milieu avec et sans inhibiteur afin de calculer les paramètres cinétiques et thermodynamiques du système. les températures choisies sont : 25, 35, 45, 55, 65°C.

Le tracé des courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu H₂SO₄ 1N à 25°C, en l'absence et en présence du HTBA à différentes concentrations, pour chaque zone nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques. Le tableau I regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{cor}), le potentiel de corrosion (E_{cor}), les pentes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion (E%).

Tableau I : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier X-70 en absence et en présence de différentes concentrations de HTBA à 25°C

| <i>Métal de Base</i> | | | | | | |
|----------------------|----------------|------------------|---------------------|----------------|----------------|--------------|
| $C_{inh} (M*10^9)$ | $E_{cor} (mV)$ | $R_p (ohm.cm^2)$ | $i_{cor} (mA/cm^2)$ | $\beta_a (mV)$ | $\beta_c (mV)$ | $E (%)$ |
| 0,00 | -503 | 3,64 | 2,39 | 62,7 | -153 | // |
| 4,00 | -467 | 6,23 | 1,75 | 57,4 | -158 | 26,83 |
| 6,00 | -466 | 6,92 | 1,57 | 57,1 | -148 | 34,35 |
| 8,00 | -470 | 66,6 | 0,76 | 57,4 | -145 | 68,07 |
| 10,0 | -466 | 13,6 | 0,84 | 60,3 | -150 | 64,94 |
| 12,0 | -470 | 11,1 | 1,21 | 61,6 | -166 | 49,47 |
| <i>Zone Fondue</i> | | | | | | |
| $C_{inh} (M*10^9)$ | $E_{cor} (mV)$ | $R_p (ohm.cm^2)$ | $i_{cor} (mA/cm^2)$ | $\beta_a (mV)$ | $\beta_c (mV)$ | $E (%)$ |
| 0,00 | -465 | 9,23 | 3,95 | 95,7 | -475 | // |
| 0,25 | -465 | 5,54 | 2,65 | 91,1 | -180 | 32,95 |
| 0,50 | -460 | 4,55 | 2,2 | 89,2 | -148 | 44,19 |
| 4,00 | -480 | 96,9 | 0,07 | 75 | -143 | 98,13 |
| 6,00 | -467 | 7,23 | 1,52 | 52,6 | -150 | 61,51 |
| 8,00 | -464 | 5,74 | 2 | 64,3 | -147 | 49,38 |

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion en milieu acide à la concentration optimum de l'inhibiteur, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons sur les figures ci-dessous. Les températures d'étude varie de 25 à 65°C.

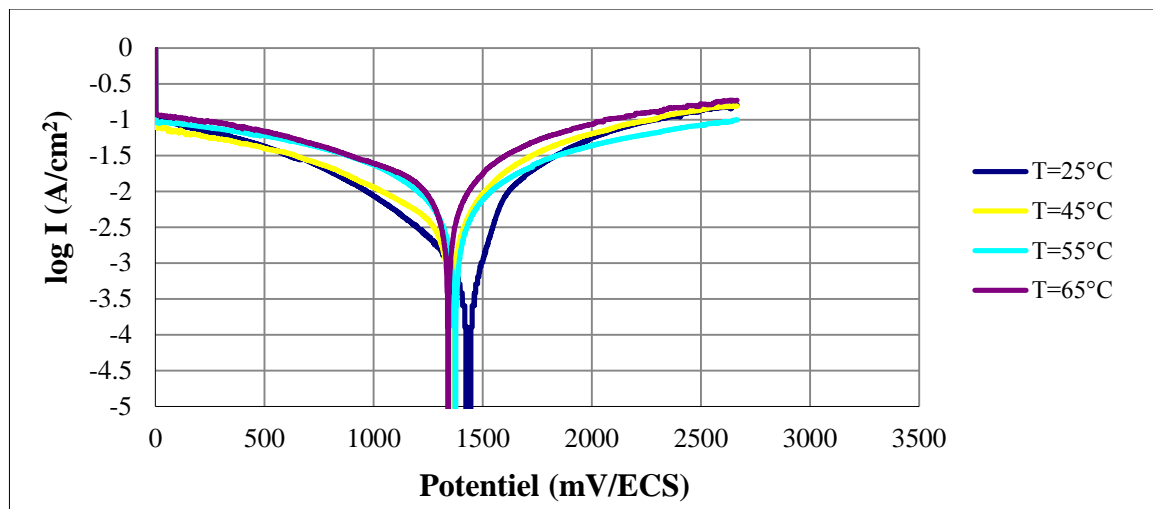


Figure 3 : Courbes de polarisation de l'acier X-70 (MB) dans H_2SO_4 1N à différentes températures à la concentration de 8.10^{-9} M en HTBA.

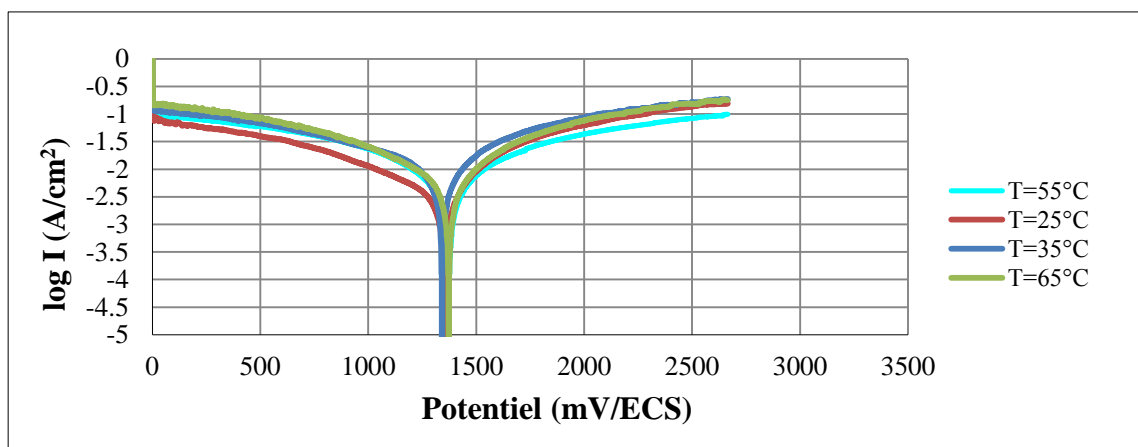


Figure 4 : Courbes de polarisation de l'acier X-70 (ZF) dans H_2SO_4 1N à différentes températures à la concentration de 4.10^{-9} M en HTBA

4. CONCLUSIONS

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

L'étude menée via les techniques électrochimiques, nous a permis d'évaluer la cinétique du processus électrochimique évoluant au niveau de l'interface Métal/solution, ainsi que du mécanisme d'inhibition de la molécule inhibitrice. La zone fondue présente une vitesse de corrosion nettement supérieure à celle du métal de base, ceci montre que la zone fondue (ZF) est plus vulnérable dans un milieu agressif tel que l'acide sulfurique.

Le HTBA est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier X-70 en milieu acide sulfurique 1N, et cela même à très faible concentration. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration et atteint une valeur optimum de 98% pour la zone fondue, et 68% pour le métal de base respectivement aux concentrations de 4.10^{-9} M et 8.10^{-9} M en inhibiteur. Le HTBA présente un caractère d'inhibition mixte dans H_2SO_4 1N puisqu'il

induit une diminution du courant sans modification du potentiel de corrosion, et agit simultanément sur les branches anodiques et cathodiques.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir [9]. Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre, ΔG°_{ads} , mettent en évidence la spontanéité de l'adsorption du HTBA, tandis que les valeurs positives de la variation de l'enthalpie d'adsorption (ΔH°_a) suggèrent un processus de nature endothermique. La modélisation par le biais de l'application des modèles d'isothermes ; nous a permis de mettre en évidence la nature mixte physico-chimique de l'adsorption du HTBA. L'énergie d'activation du processus de dissolution de l'acier qui diminue en présence de l'inhibiteur (37,30 sans inhibiteur et 26,80 KJ/mol en présence d'inhibiteur, pour le métal de base et 32,5 sans inhibiteur et 27,70 KJ/mol en présence d'inhibiteur, pour la zone fondue); la valeur de l'énergie libre d'adsorption calculée est de - 24 KJ/mol pour le métal de base et est de -28 KJ/mol pour la zone fondue, ceci est attribuée à des interactions de types chimiques et électrostatiques à la fois.

REFERENCES

- [1]. BAI, Mingxing, ZHANG, Zhichao, et FU, Xiaofei. A review on well integrity issues for CO₂ geological storage and enhanced gas recovery. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 59, p. 920-926, 2016.
- [2]. Benmoussa, A., Hadjel, M., & Traisnel, M. Corrosion behavior of API 5L X-60 pipeline steel exposed to near-neutral pH soil simulating solution. *Materials and corrosion*, 57(10), 771-777, 2006.
- [3]. PALMER, Andrew Clennel, KING, Roger A. *Subsea pipeline engineering*. PennWell Books, 2004.
- [4]. CASE, Raymundo, ACHOUR, Mohsen, NING, Jing, *et al.* Effect of Corrosion Inhibition on the Mitigation of Preferential Weld Corrosion in Seawater Transport Systems. In: *CORROSION 2015*. NACE International, 2015.
- [5]. QIAO, Qiao, CHENG, Guangxu, WU, Wei, *et al.* Failure analysis of corrosion at an inhomogeneous welded joint in a natural gas gathering pipeline considering the combined action of multiple factors. *Engineering Failure Analysis*, 64, p. 126-143, 2016.
- [6]. SHERIF, El-Sayed M. et SEIKH, Asiful H. Anodic Dissolution in Sulfuric Acid Pickling Solutions of the API Pipeline X70 Grade Steel. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, p. 209-222, 2015.
- [7]. Ferhat, M., Benchettara, A., Amara, S. E., & Najjar, D. Corrosion behaviour of Fe-C alloys in a Sulfuric Medium. *J. Mater. Environ. Sci*, 5(4), 1059-1068, 2014.
- [8]. Ferhat, M., Benchettara, A., & Amara, S. E. Effect of Copper on Passivity and Corrosion Behavior of Fe-xC-5Cu alloy. *Journal of fundamental and applied sciences*, 6(1), 94-107, 2014.
- [9]. DAOUD, Djamel, DOUADI, Tahar, ISSAADI, Saifi, *et al.* Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion science*, vol. 79, p. 50-5, 2014.