



**Université Mohamed Khider - Biskra**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie Mécanique**



# *Mémoire*

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magistère**

**Spécialité : Métallurgie**

**Option : Matériaux et Matériaux Métalliques**

Présenté par:

**Mohamed Chaouki NEBBAR**

## **Thème**

**Etude de la tenue à la corrosion de  
l'acier N80 et évaluation de l'efficacité  
d'un inhibiteur de corrosion**

Soutenu le 08/04/2010

Devant le jury:

Dr. Zakaria BOUMERZOUG	Professeur	Université de Biskra	Président
Dr. Abdelkader MIHI	MC-A	Université de Batna	Examineur
Dr. Adel BENCHABANE	MC-A	Université de Biskra	Examineur
Dr. Abdelouahad CHALA	Professeur	Université de Biskra	Rapporteur

# Remerciements

*Au terme de ce travail, il m'est agréable de remercier vivement tous ceux qui, grâce à leur aide précieuse, ont permis la réalisation de ce mémoire.*

*Je voudrais en premier lieu remercier Monsieur Abdelouahad CHALA, Professeur à l'Université de Biskra, pour avoir accepté de diriger ce travail et pour son appui, ses conseils et ses orientations tout au long de ce travail. Je lui adresse mes vifs remerciements et ma reconnaissance ;*

*Je remercie chaleureusement Monsieur Zakaria BOUMERZOUG, Professeur à l'Université de Biskra pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de la soutenance ;*

*Mes remerciements et ma grande gratitude s'adressent à Messieurs Abdelkader MIHI, maître de conférences à l'Université de Batna et Adel BENCHABANE, maître de conférences à l'Université de Biskra en acceptant de juger ce travail ;*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Moussa BENAOUF, technicien au laboratoire de corrosion du département de génie mécanique à l'Université de Batna et Monsieur Samir DEKKICHE, responsable du laboratoire de Métallurgie à l'Université de Biskra ;*

*A tous les professeurs et les cadres qui ont contribué de près ou de loin à ma formation  
Sans oublier ma famille, mes amis et mes collègues.*

**M. C. NEBBAR**

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<hr/>	
<b>Chapitre I</b>	
<b>Phénomènes de corrosion &amp; moyens de protection</b>	4
1-Introduction	5
2-Conditions Thermodynamique des réactions de corrosion	5
3-Nature électrochimique de la corrosion	6
3-1. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique	7
3-2. La cellule électrochimique	8
4-L'interface métal-solution	8
4-1. Description de la double couche	8
4-2. Notion de Potentiel	11
4-2-1. Potentiel d'équilibre	12
4-2-2. La loi de Nernst	13
5-Diagramme de Pourbaix	15
5-1. Diagramme Potentiel-pH de Fer	16
5-2. Phénomène de passivation	17
6-La cinétique de corrosion	18
6.1. La vitesse de corrosion	18
6-1-1. La perte de masse	19
6-1-2. Méthodes électrochimiques	19
7-Les Modes de corrosion	22
7-1. Origines des différents types de corrosion	22
7-2. Les types de corrosion	23
7-2-1. La corrosion uniforme	23
7-2-2. La corrosion localisée	23
8-Prévision et détection de la corrosion dans la production du pétrole	29
8-1. Prévision	29
8-2. Détection	30
9-La protection contre la corrosion	30
9-1. Mesures préventives	30
9-2. Les moyens de protection contre la corrosion	31

9-2-1. Protection par revêtements	32
9-2-2. Protection par modification de l'état électrique du système	33
9-2-2-1. Protection par les inhibiteurs	33
9-2-2-2. Protection électrochimique	36

---

## Chapitre II

---

<b>Corrosion de l'acier N80 &amp; Méthodes d'évaluation de l'efficacité inhibitrice</b>	43
1- Introduction	44
2- Corrosion de l'acier N80 par CO <sub>2</sub>	46
2-1. Introduction	46
2-2. L'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion de l'acier N80	46
2-2-1. La performance sous la condition statique	47
2-2-2. La performance sous la condition d'écoulement	50
2-2-3. La performance de l'Imidazoline à différentes vitesses d'écoulement	56
2-3. La corrosion par piqûres de l'acier N80	57
2-3-1. La corrosion par piqûres dans une solution de 3% NaCl	57
2-3-2. La corrosion par piqûres dans une solution de 3% NaCl + 1.5% CaCl <sub>2</sub>	59
2-3-3. L'influence des ions de calcium sur la corrosion par piqûre de l'acier N80	61
2-4. Influence de pH sur l'inhibition de la corrosion de l'acier N80	61
3. Influence de la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier N80	63

---

## Chapitre III

---

<b>Matériau étudié &amp; Méthodes expérimentales</b>	64
1-Matériau étudié	65
1-1. La composition chimique	65
1-2. La structure métallographique	65
1-3. La dureté	65
2-Les méthodes d'évaluation de la corrosion de l'acier	66
2-1. Tests d'immersion	66
2-2. Méthodes électrochimiques	66
3-Préparation des échantillons et des milieux électrolytiques	69
4-Description de fonctionnement de l'appareillage utilisé	71

5-Techniques d'analyse et d'observation de la surface	73
5-1. La microscopie optique	73
5-2. La diffraction des RX	73

---

## Chapitre IV

---

<b>Résultats &amp; discussions</b>	74
1- Etude en absence d'inhibiteur	75
1-1. Effet de la concentration du réactif	75
1-1-1.Milieu NaCl	75
1-1-1-1.Milieu NaCl 3.5%	75
1-1-1-2.Milieu NaCl 5%	79
1-1-1-3.L'effet de la concentration	83
1-1-2. Milieu HCl	84
1-1-2-1.Milieu HCl 5%	84
1-1-2-2.Milieu HCl 10%	88
1-1-2-3.Milieu HCl 15%	91
1-1-2-4.L'effet de la concentration	94
2-Etude en présence d'inhibiteur	98
2-1.Milieu NaCl 5%	98
2-2 Milieu HCl 5%	101
3-Test d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur	104
4-Effet de pH sur la corrosion de l'acier N80	106
<b>Conclusion générale</b>	109
<b>Références bibliographiques</b>	112

# Introduction générale

Dans l'industrie pétrolière et spécialement dans la production du pétrole et du gaz, la corrosion interne des canalisations et des collectes de surface en acier est un phénomène bien connu et constitue un sérieux problème.

Le forage est la clé de toute prospection pétrolière. Cette étape représente le principal et l'essentiel du coût total des installations. Comme toutes ces installations, le tubing à base d'acier N80 tend à se dégrader lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs.

Dans cette optique, l'étude du comportement électrochimique de l'acier N80 dans différents milieux agressifs est indispensable pour développer des méthodes de protection efficaces.

Les problèmes résultant de la corrosion ont mené au développement de diverses méthodes de contrôle de ces problèmes qui inclut l'injection des inhibiteurs de corrosion qui s'est avéré être une méthode pratique et économique.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs.

Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité.

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface acier-solution se produit. Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'acier et la solution dû à une distribution non uniforme des charges électriques à l'interface métal – solution.

En utilisant des méthodes électrochimiques, Cao (1996) [1] a étudié le mécanisme et l'efficacité de l'inhibition et a montré que si le décalage du potentiel de corrosion dû à l'addition d'un inhibiteur de corrosion, l'inhibition est provoquée le plus probablement par un effet de blocage géométrique de l'espèce adsorbée sur la surface du métal corrodant.

Cette étude a été abordée avec une double préoccupation: d'une part, étudier le comportement électrochimique de l'acier au carbone N80 dans différents milieux basique, acide et neutre et d'autre part, évaluer l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur de corrosion.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion générale.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique axée sur les phénomènes de corrosion et les moyens de protection.
- Le deuxième chapitre décrit d'une part la corrosion de l'acier N80 et d'autre part les méthodes d'évaluation de l'efficacité inhibitrice.

- Le troisième chapitre traite des méthodes électrochimiques d'analyse ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail.
- Les résultats expérimentaux, les interprétations et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.
- La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra pour regrouper l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées.



# Chapitre I

---

## Phénomènes de corrosion & Moyens de protection

---

## 1- Introduction

La corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De La Rive à l'Université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791-1864) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion [2].

La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides.

La corrosion humide est certainement la plus répandue; elle fait intervenir soit de l'eau ou de l'humidité, soit un acide ou une base.

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal-environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif.

## 2- Conditions Thermodynamiques des réactions de corrosion

Au cours du temps, le métal aura toujours tendance à se corroder, c'est-à-dire à refaire une combinaison chimique pour abaisser son niveau énergétique et retrouver progressivement son état stable de départ (Fig.I.1). Ce phénomène est interprété par le second principe de la thermodynamique qui montre que toute substance tend vers un état de désordre maximal et lors d'une réaction chimique spontanée, l'énergie libre du système diminue.

Une réaction spontanée n'est donc possible que si  $\Delta G < 0$ , l'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre:  $\Delta G = 0$  [3].

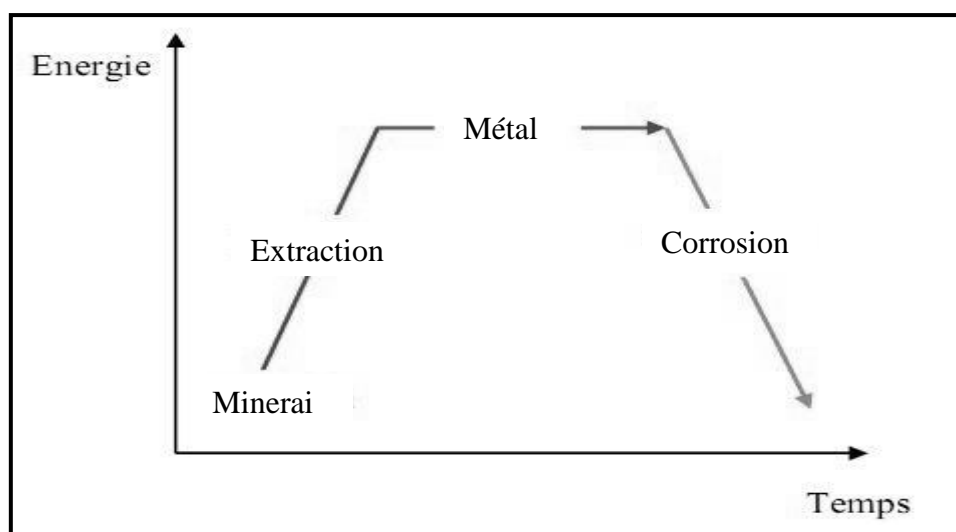


Fig.I.1 Evolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps [3].

### 3- Nature électrochimique de la corrosion

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

La phase métallique solide comprend ainsi:

- des ions métalliques  $M^{n+}$ , disposés suivant un empilement compact rigide: c'est le réseau cristallin;

- des électrons de conduction  $e^-$ , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal.

Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin. Ils confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique.

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact déformable et compressible qui comprend (Fig.I.2):

- des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés;

- des ions positifs (cations) ou négatifs (anions); c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique [4, 5].

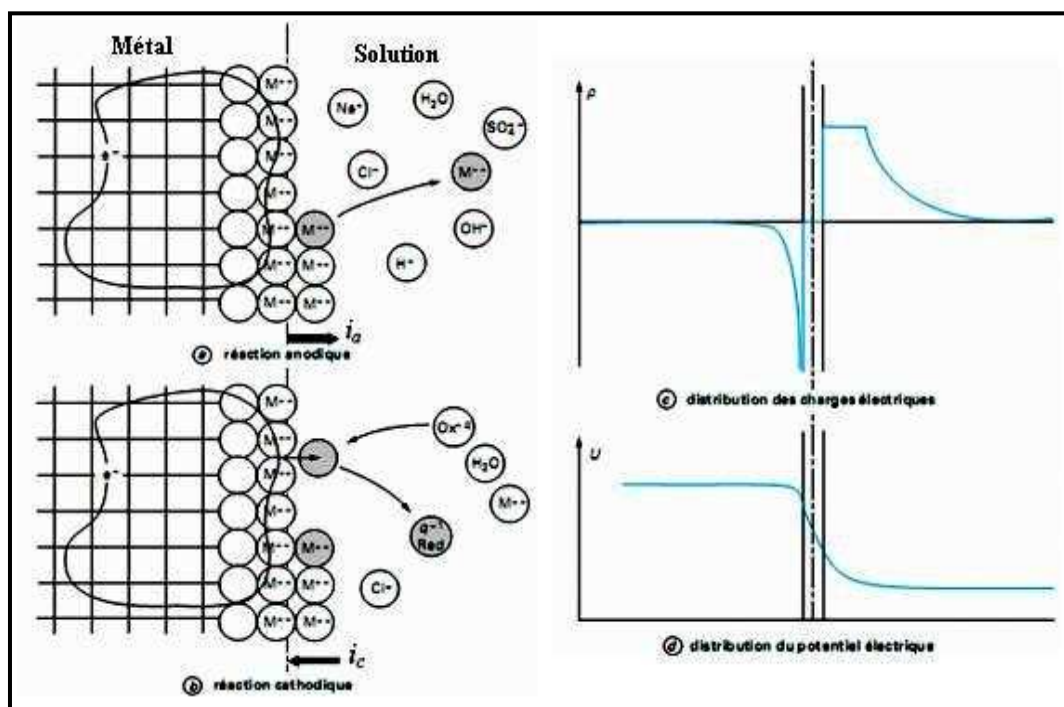


Fig.I.2 Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution :  
 a) réaction anodique, b) réaction cathodique, c) distribution des charges électriques,  
 d) distribution du potentiel électrique [6].

Les ions métalliques  $M^{n+}$  sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. A l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre (Fig.I.2.a).

Par contre, les électrons libres ne sont pas des constituants de la phase aqueuse. Un électron libre ne peut donc pas passer directement dans cette phase. Il ne peut le faire que s'il est fixé sur une des particules élémentaires de la phase aqueuse. Cette particule verra alors sa charge électrique diminuée d'une charge élémentaire. En termes de chimie, cette opération correspond à une réduction de l'espèce chimique correspondante. Là encore, ce transfert de charges électriques correspond à un courant électrique circulant d'une phase à l'autre (Fig.I.2.b) [5].

### 3-1. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique.

#### a) Réaction partielle cathodique :

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, où il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons (Fig.I.3.a) [7] :  $M^{n+} + ne^- = M$

#### b) Réaction partielle anodique :

La réaction partielle anodique implique un transfert de charge à l'interface: un atome métallique perd un électron et passe en solution (Fig.I.3.b) [7] :  $M = M^{n+} + ne^-$

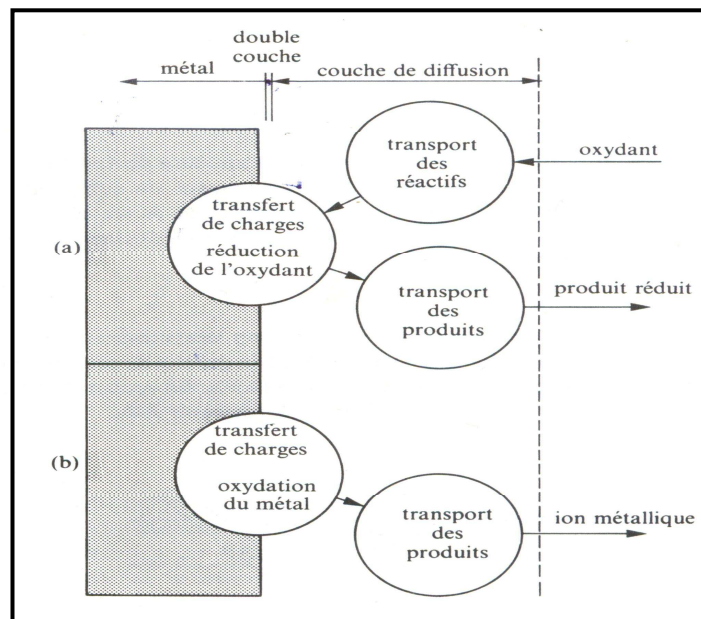


Fig.I.3 Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide : (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique [7].

### 3-2. La cellule électrochimique (Fig. I.4.)

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique [8].

Les composants d'une cellule de corrosion sont:

- l'anode: c'est la partie de l'électrode dans laquelle l'oxydation a lieu et à partir de laquelle les électrons sont générés (perte d'électrons).
- la cathode: c'est la partie de l'électrode qui ne se corrode pas, les électrons qui arrivent de l'anode sont déchargés dans la cathode (gain d'électrons).
- l'électrolyte: c'est le milieu aqueux (conducteur ionique).
- la liaison électrique: l'anode et la cathode doivent être connectées électriquement pour permettre au courant électrique de passer dans la cellule de corrosion [3].

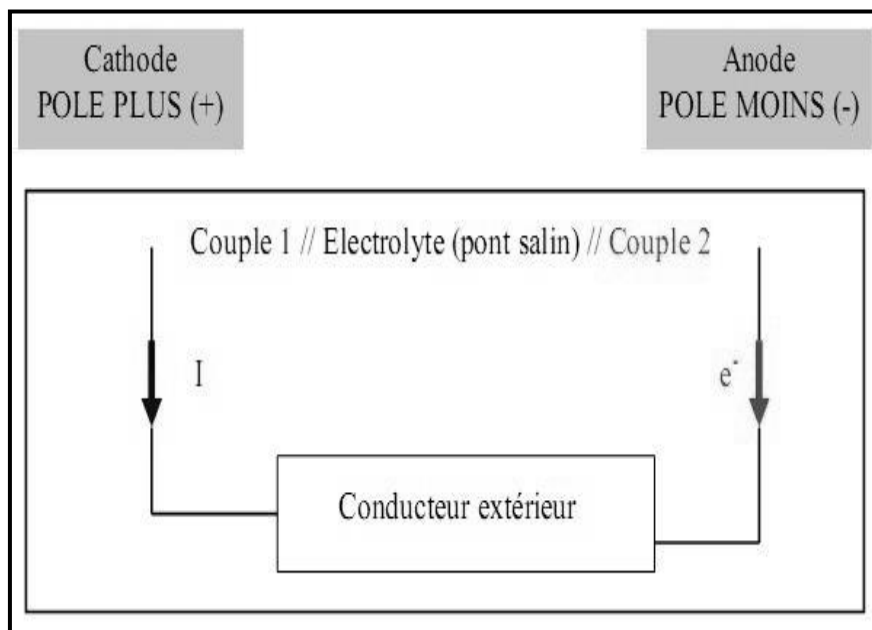


Fig.I.4 Schéma de base d'une cellule électrochimique [3].

## 4- L'interface métal-solution

La corrosion généralisée des aciers en milieu aqueux implique des réactions entre le métal et la solution. La contribution de cette interface à l'évolution des phénomènes de corrosion est donc prépondérante [9].

### 4-1. Description de la double couche

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal (Fig.I.3).

C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre.

La réaction d'oxydo-réduction peut être régie, soit par le transfert de charge soit par le transfert de masse. Ce sont les facteurs limitants [10].

#### a) Le transfert de masse

La réaction d'une espèce (anion ou cation) sur des électrodes (perte ou gain d'électrons) entraîne une modification locale de la concentration de cette espèce dans la solution au voisinage de l'électrode.

La compensation de cette variation se fait par le transport d'une quantité équivalente de soluté vers l'électrode.

Ce transport peut se faire par ;

- migration;
- diffusion;
- convection [10]

**Migration:** C'est le déplacement des particules chargées sous l'influence d'une différence de potentiel, appliquée entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique [3].

**Diffusion:** La diffusion est due aux modifications de concentrations au niveau de l'électrode en raison du passage de courant. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électroactive est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité [3].

**Convection:** La convection désigne le mouvement macroscopique d'un fluide, peut être forcée, par agitation, ou naturelle. Le fluide adjacent à une surface solide ne subit aucun mouvement de convection. À la surface d'électrode, seule la diffusion contribue au flux [2, 10].

Le flux qui permet d'écrire pour une espèce ionique B à l'interface métal/électrolyte s'exprime par la formule [7]:

$$N_B = -D_B \frac{C_{B,b} - C_{B,s}}{\delta} \dots\dots\dots (1)$$

Où  $C_{B,b}$  représente la concentration de B à l'intérieur de la solution,  $C_{B,s}$  désigne la concentration de B à la surface de l'électrode et  $\delta$  exprime l'épaisseur de la couche de diffusion.

La figure I.5. montre le profil de la concentration d'un réactif (a) et d'un produit (b) pour une réaction d'électrode.

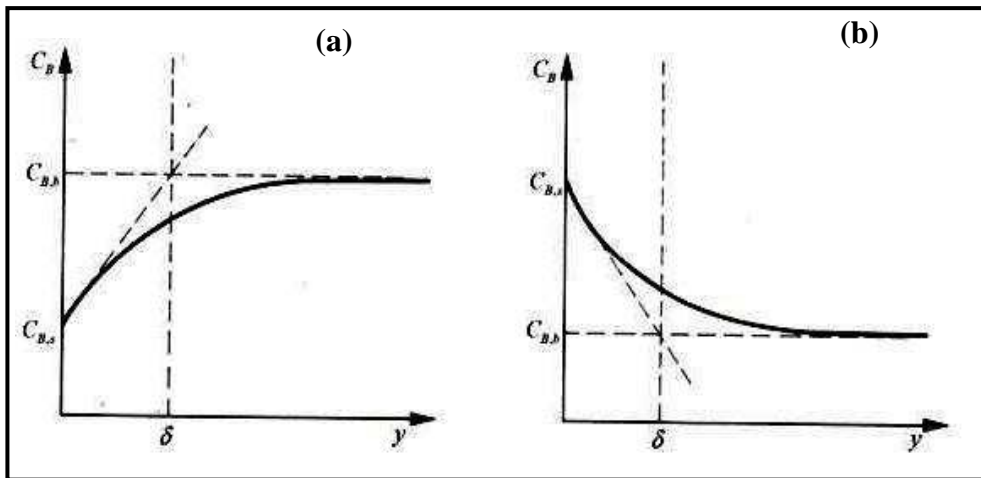


Fig.I.5 Profils de concentration dans l'électrolyte près de la surface d'un métal (a) réactif, (b) produit de réaction [7].

La densité de courant limite correspond à la densité de courant maximum d'une réaction. D'après (1), la réaction atteint une vitesse limite lorsque la concentration d'un réactif B devient nulle à l'interface (2) ou quand la concentration d'un produit B atteint la saturation,  $C_{B,sat}$  à l'interface (3).

$$i_1 = \pm nFD_B \frac{C_{B,b}}{\delta} \dots\dots\dots (2)$$

$$i_1 = \pm nFD_B \frac{C_{B,sat} - C_{B,b}}{\delta} \dots\dots\dots (3)$$

En corrosion, l'équation (2) décrit normalement la vitesse maximum d'une réaction limitée par le transport d'un oxydant, tel l'oxygène dissous, alors que l'expression (3) s'applique aux réactions partielles anodiques limitées par le transport des produits de corrosion. La figure.I.6 présente les deux situations.

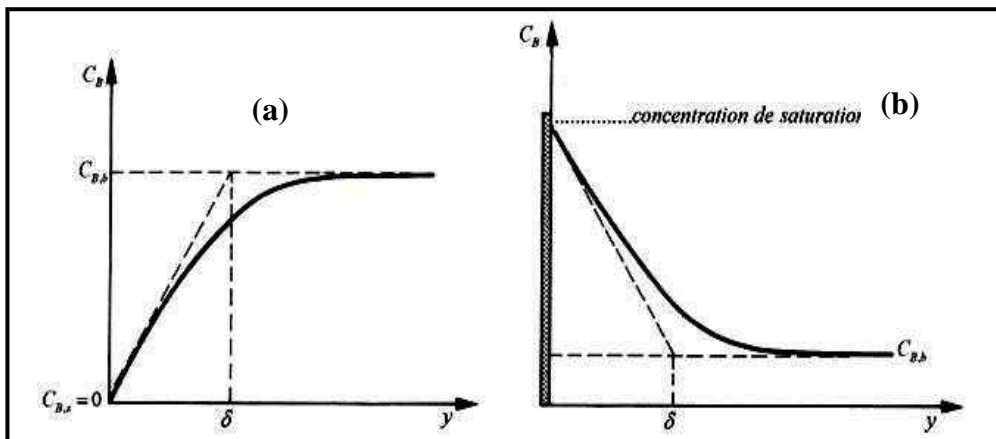


Fig.I.6 Profils de concentration au courant limite: (a) réactif, (b) produit de réaction [7].

**b) Le transfert de charge**

C'est le transfert de  $n$  électrons par mole d'oxydant réduit (de réducteur oxydé), qui se produit à la surface de l'électrode.

Les réactions de transfert de charge qui ont lieu à l'interface électrode-solution peuvent être décrites par l'équation de Butler-Volmer

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \dots\dots\dots(4)$$

Où:  $i_0$  représente le courant d'échange (la valeur commune des courants d'oxydation et de réduction qui caractérise la vitesse du transfert des charges à l'équilibre [7, 10].

$\eta$  : la surtension de polarisation  $E - E_{rev}$

$$i_0 = i_{ox} = |i_{red}|$$

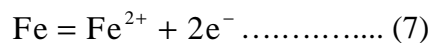
$\beta_a$  et  $\beta_c$  : les coefficients de Tafel qui dépendent des mécanismes des réactions d'électrode. Il n'est cependant pas nécessaire de connaître ce mécanisme pour pouvoir utiliser l'équation de Butler-Volmer. En effet, l'équation (4) décrit la cinétique du transfert de charges de façon globale, indépendamment du mécanisme, faisant appel à trois quantités facilement mesurables:  $i_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  [7].

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \dots\dots\dots (5)$$

$$\beta_c = \frac{dE}{d \ln i_c} \dots\dots\dots (6)$$

**4-2. Notion de Potentiel**

Lorsqu'un métal (par exemple Fe) est mis en contact avec une solution liquide conductrice, c'est-à-dire susceptible de se dissocier spontanément en ions, il se trouve porté à un potentiel correspondant à l'équilibre de dissolution :



Ce potentiel de dissolution dépend :

- de la nature du métal, de son état métallurgique et de son état de surface ;
- de la nature de la solution, et en particulier de la concentration du soluté ;
- de la température [12].

Le potentiel de corrosion qui prend un métal dans un milieu, se mesure par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder: un potentiel de corrosion élevé correspond à un métal noble et inversement. La mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la



corrosion, elle permet uniquement de classer les métaux en série galvanique. Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion [3].

#### 4-2-1. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre ou le potentiel réversible est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels). Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré [13].

Pour mesurer le potentiel d'équilibre d'un métal quelconque qui s'ionise jusqu'à l'équilibre, par rapport à la solution de son sel, il est nécessaire de réunir cette demi pile à une autre demi pile de référence (Tableau.I.1), telle que l'électrode d'hydrogène ou l'électrode au calomel saturé.

Une pile complète est alors formée, dont la force électromotrice (f.e.m) se mesure au moyen d'un potentiomètre ou d'un voltmètre à haute résistance. Les potentiels standard sont des constantes parfaitement définies pour chaque métal (Tableau.I.2) [3].

*Tableau.I.1. potentiel de quelques électrodes de référence [3, 7].*

Electrode	Désignation	électrolyte	$E_{\text{éq}}$ à 25°C V/ENH
au calomel	ECS	KCl, saturé	+0.241
		KCl, 1 M	+0.333
à sulfate mercurieux	ESS	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , saturé	+0.658
à oxyde mercurique	Hg/HgO	NaOH, 1 M	+0.098
à chlorure d'argent	Ag/AgCl	KCl, saturé	+0.195
A sulfate de cuivre	CuSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> , saturé	+0.316

Tableau.I.2. potentiels électrochimiques standards [14].

Réaction	Potentiel standard V vs ENH
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1.42
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.23
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.706
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.375
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.712

#### 4-2-2. La loi de Nernst

L'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités et de la température.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}^n \prod a_{\text{red}}}{P_{\text{H}_2}^{n/2} \prod a_{\text{ox}}} \dots\dots\dots (8)$$

Avec  $\Delta G$  l'enthalpie libre de réaction,  $\Delta G^0$  l'enthalpie libre standard de réaction,  $a_{\text{H}^+}^n$ ,  $\prod a_{\text{red}}$ ,  $\prod a_{\text{ox}}$  les activités des ions.

Avec  $\Delta G = -nFE_{\text{rev}}$ , on obtient le potentiel réversible de la réaction d'oxydo-réduction :

$$E_{\text{rev}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^n \prod a_{\text{red}}}{P_{\text{H}_2}^{n/2} \prod a_{\text{ox}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{H}_2}^{n/2} \prod a_{\text{ox}}}{a_{\text{H}^+}^n \prod a_{\text{red}}} \dots\dots\dots (9)$$

Lorsque  $a_{\text{H}^+} = 1$  et  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ , le potentiel réversible devient :

$$E_{\text{rev}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{ox}}}{\prod a_{\text{red}}} \dots\dots\dots (10)$$

Cette équation requiert l'activité des ions  $a$  (l'activité des espèces oxydées et des espèces réduites), qui n'est pas mesurable. En évite ce problème par une simplification: en remplace l'activité par la concentration. Cette équation devient ainsi :

$$E_{\text{rev}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod c_{\text{ox}}}{\prod c_{\text{red}}} \dots\dots\dots (11)$$

$\prod c_{\text{ox}}$  la somme des espèces oxydées (réactif)  $\prod c_{\text{red}}$  la somme des espèces réduites (produit).

Du point de vue électrochimique, les réactions ne sont possibles, pour une solution donnée, qu'à partir d'un certain potentiel effectif, appelé potentiel d'anode  $E_A$ , défini par la relation de Nernst (réaction 7): [4, 11]

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}]} \dots\dots\dots (12)$$

Où:

$E_A^0$ : le potentiel standard d'électrode à l'anode,

$R$  : la constante des gaz parfaits,

$F$  : la constante de Faraday ( $F = 96485$  coulombs),

$T$  : la température absolue,

$n$  : le nombre d'électrons libérés par la réaction.

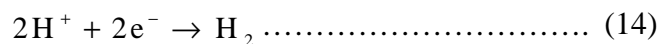
Pour le fer, la relation de Nernst devient. (Avec  $E_A^0 = -0.44$  V,  $R = 8.314$  J/K°,  $F = 96487$  coulombs,  $T = 25^\circ$  C,  $n = 2$  et  $[\text{Fe}] = 1$ )

Après la réaction (7), les électrons libérés par la réaction anodique sont consommés à la cathode par la réaction cathodique :

- En présence d'oxygène :



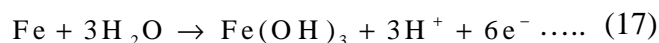
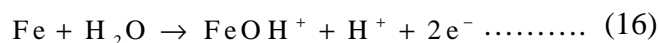
- En absence d'oxygène :

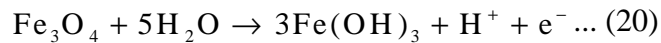
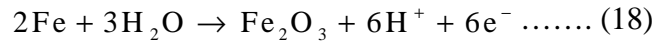


Ensuite, les ions ferreux réagissent avec les ions  $\text{OH}^-$  pour former de l'hydroxyde ferreux :



Les réactions se poursuivent :





$$E_A = -0.44 + 0.0296 \log [\text{Fe}^{2+}] \text{ (V)} \dots\dots (21)$$

Où  $[\text{Fe}^{2+}]$  est la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  définie par la solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  qui reste faible.

Le potentiel d'électrode pour la réaction cathodique (réaction 2),  $E_C$ , est défini par la relation suivante :

$$E_C = E_c^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{OH}^-]^4} \dots\dots\dots (22)$$

Où:  $E_c^0$  est le potentiel standard d'électrode à la cathode.

La relation devient (en substituant  $E_c^0 = 1.23 \text{ V}$ ,  $R=8.314 \text{ J/K}^\circ$ ,  $F=96487 \text{ coulombs}$ ,  $T = 25^\circ \text{ C}$ ,  $n=4$  et  $\log [\text{OH}^-]=\text{pH} - 14$ ) ;

$$E_A = 1.23 + 0.01481 \log [\text{O}_2] + 0.059 \text{pH} \text{ (v)} \dots\dots\dots (23)$$

Où :  $[\text{O}_2]$  est la concentration d'oxygène.

A partir de  $E_C$  et  $E_A$ , on peut définir la force électromotrice de la corrosion comme :

$$e = E_C - E_A \dots\dots\dots (24)$$

Enfin :

$$e = 1.669 + 0.01481 \log [\text{O}_2] - 0.059 \text{pH} - 0.0296 \log [\text{Fe}^{2+}] \dots\dots\dots (25)$$

Cette force électromotrice (e) conduit le courant de corrosion, dans l'électrolyte, de l'anode à la cathode. Elle nous indique que le taux de corrosion est influencé par le pH, la concentration en oxygène et la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  [4].

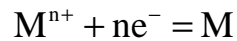
## 5- Diagramme de Pourbaix

Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes **Potentiel-pH** appelés aussi les diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst en fonction du pH [7].

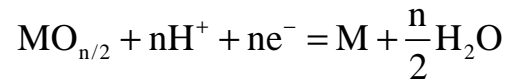
Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non, connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu [15].

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles [7]:

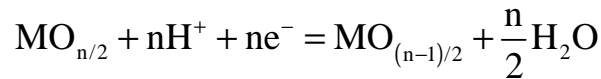
- équilibre électrochimique entre un métal et ses ions;



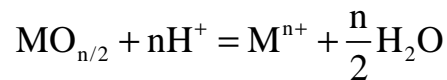
- équilibre électrochimique entre un métal et son oxyde;



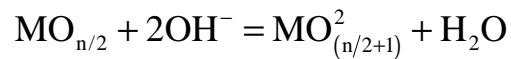
- équilibre électrochimique entre deux oxydes de degré d'oxydation différents;



- équilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous;



- équilibre chimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous;



### 5-1. Diagramme Potentiel-pH de Fer

La figure I.7 montre le diagramme potentiel-pH du Fer.

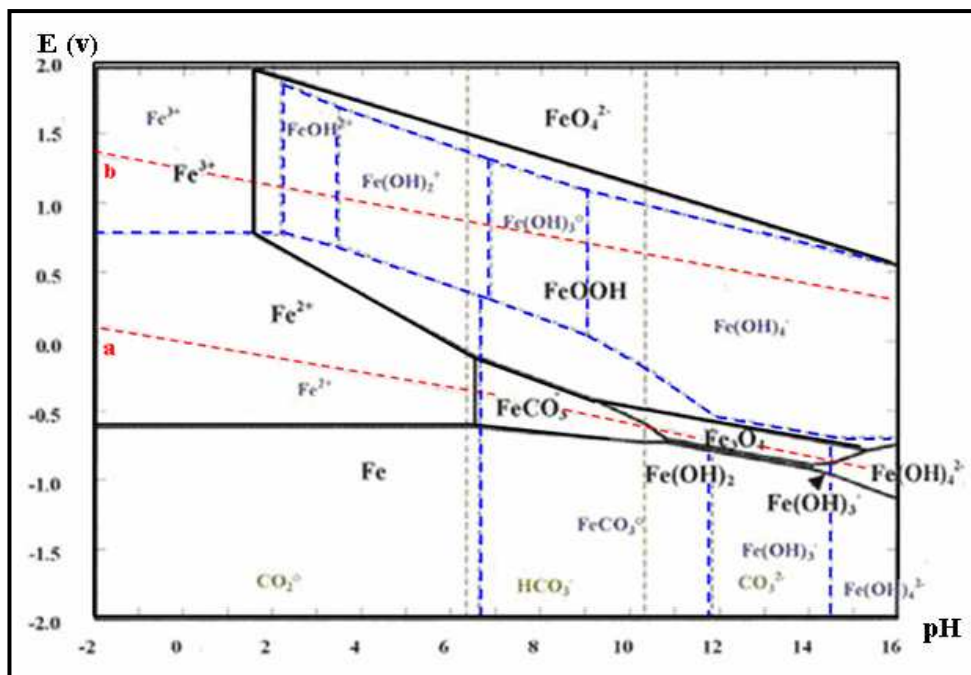


Fig.I.7 Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H<sub>2</sub>O pour des concentrations totales de fer dissous de 10<sup>-5</sup> mol/L et de carbonate de 10<sup>-2</sup> mol/L [16].

- le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est représenté par deux droites en pointillés rouges (a et b);
- les domaines de stabilité des corps solides sont représentés par des lignes continues (noir);
- les domaines de prédominance des espèces dissoutes sont représentés par des lignes en pointillés (bleu).

Notons cependant l'existence d'un domaine d'immunité du fer (domaine où le fer est la seule forme solide stable) dans les milieux réducteurs. Ce dernier n'est soluble qu'en milieu acide. Le domaine de prédominance de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  se situe dans les milieux très oxydants, alors que le domaine de prédominance de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est plus étendu mais disparaît au profit de la goëthite ( $\text{FeOOH}$ ) dans les milieux oxydants. Notons aussi la présence d'un domaine de prédominance de la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) entre  $\text{pH}=6,5$  et  $\text{pH}=10,5$ , et dans les milieux alcalins de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). En conditions plus réductrices et plus alcalines, apparaissent les complexes  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$  [17].

Le diagramme de Pourbaix montre la façon de protéger le métal:

- on peut diminuer le potentiel (protection cathodique)
- on peut augmenter le potentiel (passivation: protection anodique)
- on peut augmenter le pH (domaine de passivité: protection basique) [3].

La thermodynamique permet de déterminer la possibilité de corrosion mais ne renseigne pas sur le point essentiel (la vitesse de corrosion).

### **5-2. Phénomène de passivation**

La passivité est l'état d'un métal qui étant anode, donc théoriquement actif vis-à-vis d'un milieu, devient passif et se comporte dans ce milieu comme un métal plus noble. Cet état passif est dû à la formation, sur la surface du métal, d'une pellicule qui diminue considérablement l'intensité du courant de corrosion. Pour que cette pellicule puisse isoler efficacement le métal, il faut qu'elle soit insoluble et non fragile [12].

La figure I.8. rassemble schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

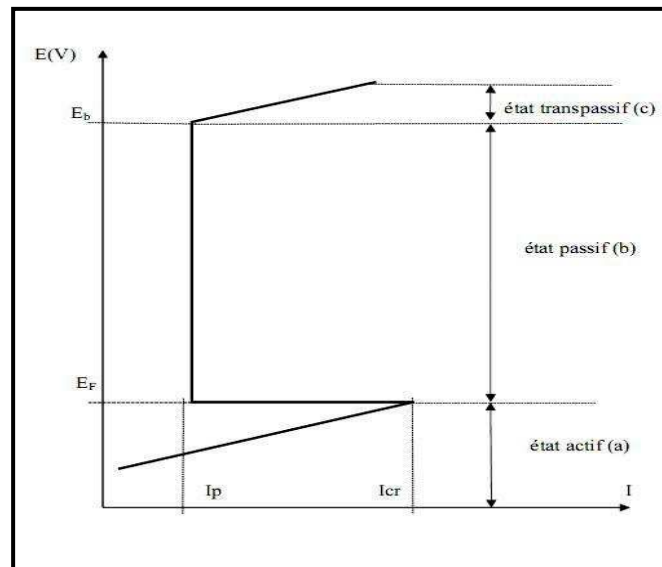


Fig.I.8 Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [2].

- $I_p$ : intensité passive;
- $I_{cr}$ : intensité critique;
- $E_F$ : tension de Flade;
- $E_b$ : tension de rupture du film.

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- domaine actif (a): le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion  $M^{n+}$ , l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade ( $E_f$ ). Pour  $E=E_f$ , la valeur maximale  $I_{cr}$  (courant de passivation) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale variation jusqu'à  $I_p$  (courant passif) [3].
- domaine passif (b) ou  $E > E_f$ : le métal se couvre d'une couche protectrice, l'intensité  $I$  du courant conserve la valeur  $I_p$  dans le domaine de passivité et ne varie plus avec le potentiel;
- domaine transpassif (c): la passivité cesse à partir du potentiel  $E_b$  et l'intensité  $I$  du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certains cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation [3, 7].

## 6- La cinétique de corrosion

### 6.1. La vitesse de corrosion

Deux méthodes peuvent être employées pour mesurer les vitesses de corrosion. Les méthodes électrochimiques sont des mesures indirectes, tandis que la perte de masse est une méthode directe [8].

### 6-1-1. La perte de masse

La méthode de mesure de la perte de masse présente trois inconvénients majeurs, elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai.

Pour déterminer correctement la perte de masse d'un échantillon corrodé, il est nécessaire d'éliminer la totalité des produits de corrosion avant la pesée.

La vitesse de corrosion est alors estimée en utilisant les formules suivantes [9]:

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho} \text{ [cm}^3\text{]} \text{ avec } m \text{ en g et } \rho \text{ en g/cm}^3 \dots\dots\dots (26)$$

Pour une surface de S cm<sup>2</sup>, on obtient alors : [8]

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho t S} \times 365 \times 10^4 \text{ [\mu m / an]} \text{ Avec } t \text{ en jours} \dots\dots\dots (27)$$

La valeur de la vitesse de corrosion en :

- Masse par unités de surface et de temps.
- Nombre de moles par unités de surface et de temps.
- Epaisseur corrodée par unité de temps.
- Densité de courant [9, 11].

### 6-1-2. Méthodes électrochimiques

Il est également possible de définir le courant de corrosion par voie électrochimique. Les trois méthodes suivantes sont les plus utilisées :

#### a) Méthode des droites de Tafel

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation  $I=f(E)$  de Butler-Volmer (éq. 4). Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log I=f(E)$  (fig.I.9), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  (A.cm<sup>-2</sup>).

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion [18] :

$$m = \frac{A i_{\text{corr}} t}{nF} \dots\dots\dots (28)$$



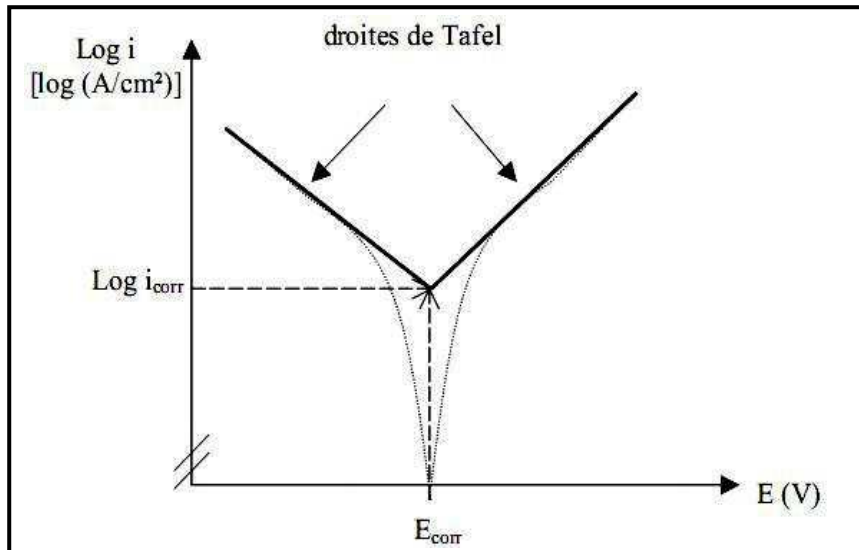


Fig.I.9 Déterminations du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel [18].

La figure I.10 montre quatre cas différents des courbes de polarisation.

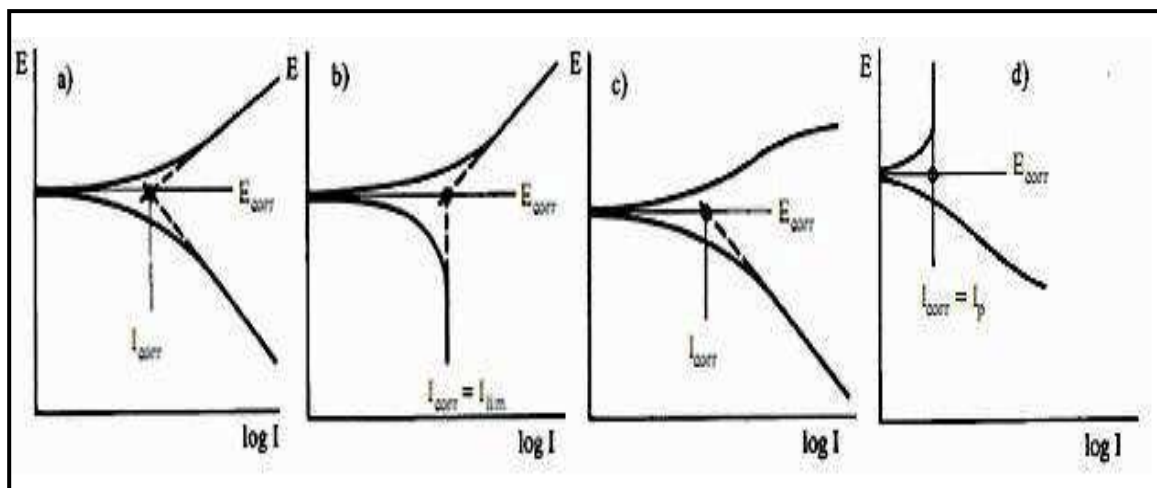


Fig.I.10. Différents types de courbes de polarisation [19].

- les deux réactions anodique et cathodique sous le contrôle d'activation
- la réaction cathodique sous le contrôle diffusion
- la réaction cathodique sous le contrôle d'activation
- le métal est passif

### b) Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary)

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation  $R_p$ , qui est la pente  $(dE/dI)$  à  $I = 0$ , de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de  $\pm 20$  mV) autour du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ . La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établi à partir de l'équation de Butler-Volmer (éq.4) et elle nécessite donc les

mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé [18] :

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \text{ avec } B = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)} \dots\dots\dots (29)$$

### c) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs ou selfiques de la double couche électrochimique. D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion.

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal ( $i$  ou  $E$ ), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique (Fig.I.11) [18].

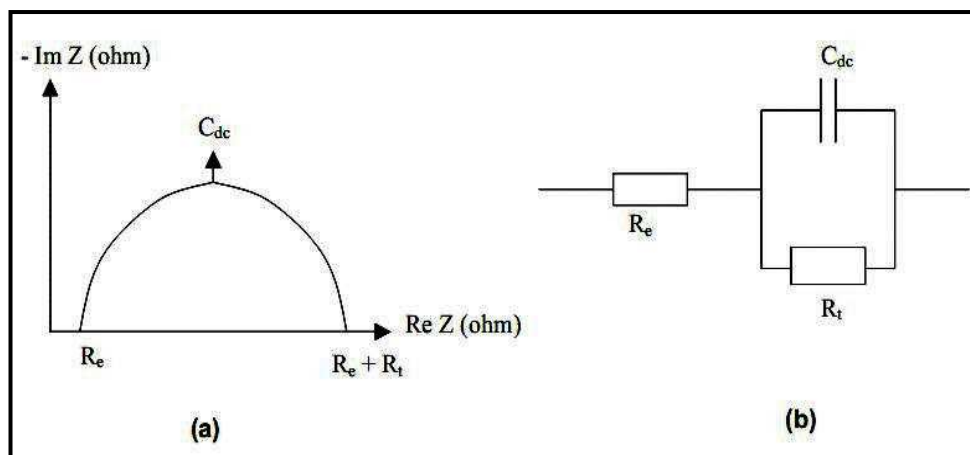


Fig.I.11 Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique équivalent [18].

Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte  $R_e$  et la résistance de transfert  $R_t$ , qui peut être différente de la résistance de polarisation. La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de relations du même type que celle établie dans le cas précédent:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{Rt} \text{ avec } B = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)} \dots\dots\dots (30)$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'explicitier les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que pour les deux méthodes précédentes.

## **7- Les Modes de corrosion**

### **7-1. Origines des différents modes de corrosion**

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes [3] :

1<sup>e</sup> Groupe: Caractéristique de l'environnement

- teneur en O<sub>2</sub>;
- pH;
- température;
- pression;
- addition d'inhibiteurs;
- concentration des réactifs.

2<sup>e</sup> Groupe: Composition chimique et microstructure du matériau

- composition de l'alliage;
- procédé d'élaboration;
- impuretés et inclusions;
- traitements thermiques;
- traitements mécaniques.

3<sup>e</sup> Groupe: Facteurs dépendent des modes d'emploi

- état de surfaces;
- formes des pièces;
- sollicitations mécaniques;
- procédés d'assemblage.

4<sup>e</sup> Groupe: Facteurs dépendent du temps

- vieillissement;
- tensions mécaniques (contraintes, etc.);
- température;
- modification des revêtements protecteurs.

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal-solution [7].

Donc, selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles:

- La corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée [13].

## 7-2. Les types de corrosion

### 7-2-1. La corrosion uniforme

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu [2]. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides [7]. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour [12].

Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques [7].

La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique.

La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme (Fig.I.12) [2].

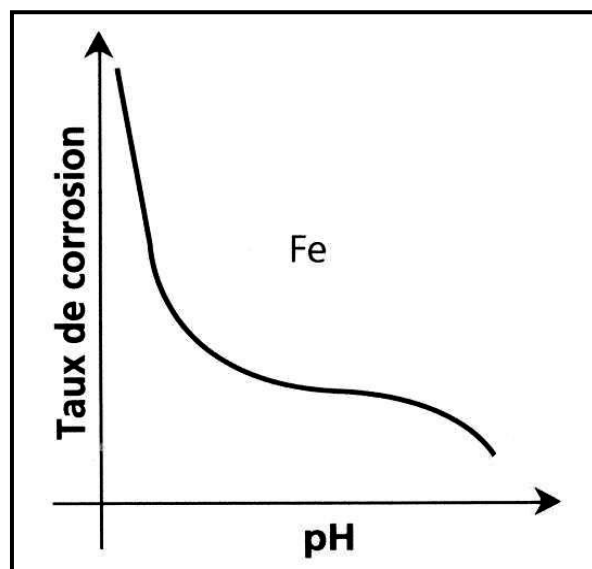


Fig.I.12 Variation du taux de corrosion en fonction du pH [2].

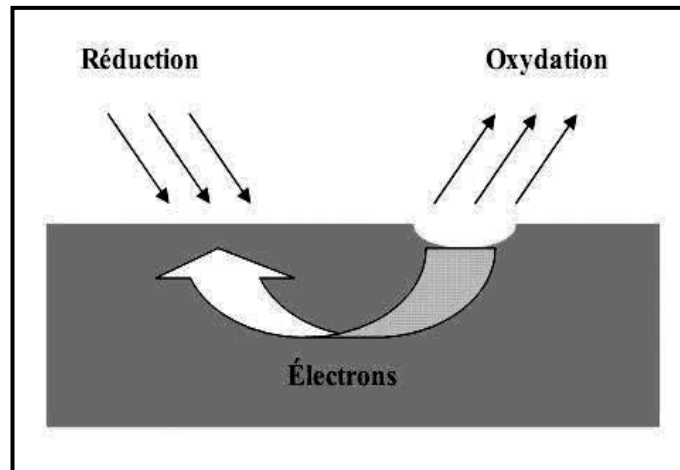
### 7-2-2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très

faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Fig.I.13). En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique.

La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique [13].

En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [7].



*Fig.I.13 Corrosion localisée [13].*

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser dans la figure I.14:

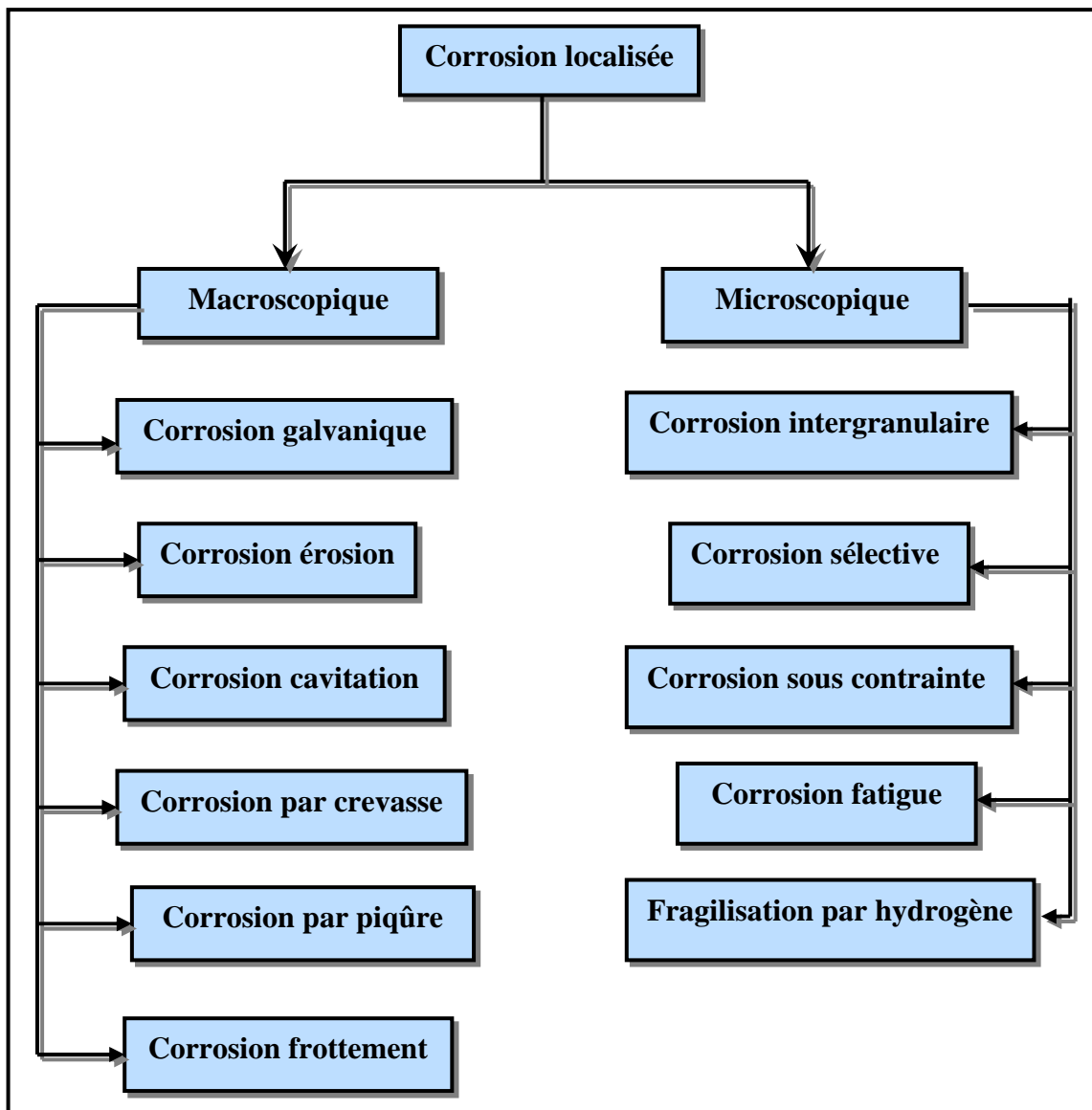


Fig.I.14 Les différents types de la corrosion localisée [13].

### 7-2-2-1. La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [7]. L'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure est généralisée (Fig.I.15) [2].

Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un

accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble [13].

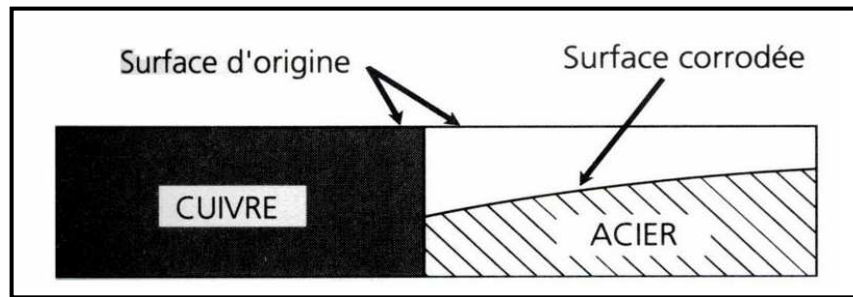


Fig.I.15 Corrosion galvanique [2].

#### 7-2-2-2. La corrosion érosion

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide (Fig. I.16) [6].

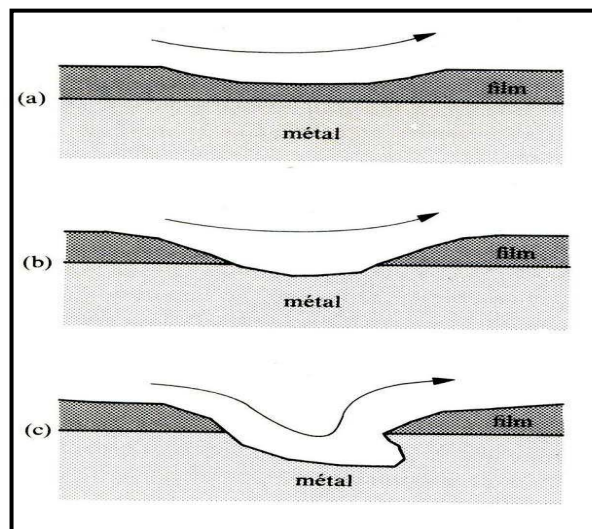


Fig.I.16 Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque [7].

#### 7-2-2-3. La corrosion Caverneuse

Est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective de métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [7].

#### 7-2-2-4. La corrosion par piqûres (Fig. I.17)

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures,

hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' $\text{H}_2\text{S}$  exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles. La corrosion par piqûres produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux qui sont protégés par un film d'oxyde mince [13].

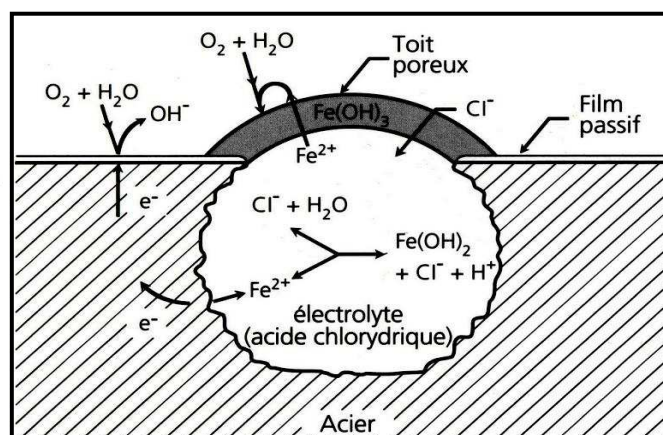


Fig.I.17 Représentation schématique de la piqûre de l'acier [2].

Pour un acier donné et pour un milieu corrosif de composition globale constante, les piqûres apparaissent lorsque la différence de potentiel entre le métal et la solution corrosive dépasse une valeur critique  $E_p$  communément appelée "potentiel de piqûre". En laboratoire, cette grandeur est déterminée en augmentant progressivement le potentiel métal-solution (à l'aide d'un potentiostat) et en mesurant le potentiel  $E_p$  correspondant à une augmentation brusque du courant anodique (apparition d'une piqûre).

#### 7-2-2-5. La corrosion frottement

Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément:

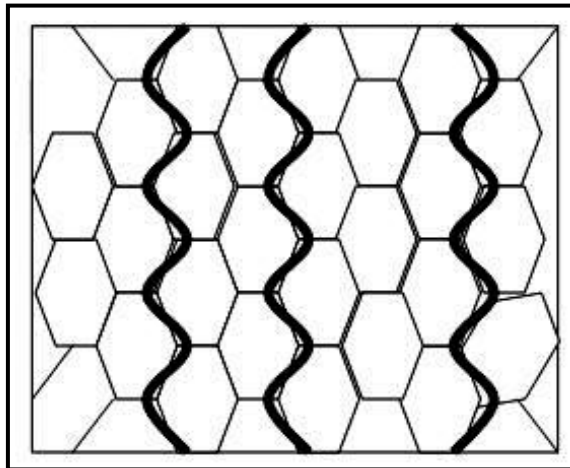
- l'existence d'une pression de contact entre les deux métaux;
- la présence de vibrations;
- l'existence d'un glissement entre les deux surfaces;
- la présence d'oxygène.



Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont: l'augmentation des jeux, le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue [12].

#### **7-2-2-6. La corrosion intergranulaire**

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques (la charge à la rupture et l'allongement décroissent sensiblement). La corrosion intergranulaire (Fig. I.18) est due à la présence d'impuretés dans le joint et l'enrichissement ou l'épuisement local de l'un des constituants dans la zone proche du joint.



*Fig.I.18 Corrosion inter granulaire [13].*

#### **7-2-2-7. La corrosion sélective**

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

#### **7-2-2-8. La corrosion sous contraintes**

Les actions simultanées de contraintes et d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont intergranulaires ou transgranulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée.

Les contraintes ont diverses origines: thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion (action de coin). Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement. Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses.

La vitesse de fissuration est constante au démarrage du phénomène, mais elle s'accélère très rapidement par suite de la diminution de la section.

## **8- Prédiction et détection de la corrosion dans la production du pétrole**

### **8-1. Prédiction**

La prédiction de la corrosion est difficile à faire car les phénomènes de corrosion tributaire de paramètres dont il est toujours malaisé de définir l'incidence exacte.

La prédiction de la corrosion d'une installation donnée s'appuiera donc sur les trois éléments suivants :

- analyse des effluents,
- prise en compte des conditions de service (temps d'arrêt, pression, température, régime d'écoulement),
- essais de laboratoire et éventuellement in situ.

#### **8-1-1. Analyse des effluents**

Il n'y a jamais de corrosion importante en l'absence d'eau dans la production de pétrole ou du gaz. En principe, des traces même infimes d'eau, très difficiles à détecter, peuvent provoquer des corrosions locales importantes. Une bonne connaissance de l'eau produite est donc nécessaire.

L'analyse complète de l'eau produite sera effectuée : pH,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , gaz dissous ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) et on déterminera également s'il y a ou non présence de bactéries sulfato-réductrices.

On mesurera, en outre, le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{S}$  dans le gaz (que ce soit en production de brut ou de gaz) afin de pouvoir recouper par calcul les mesures effectuées in situ.

#### **8-1-2. Conditions de service**

On prendra en compte :

- le débit,
- la température,
- la pression,
- la variation de ces trois paramètres le long d'une installation,
- le régime d'écoulement dans les conduites, ainsi que les temps d'arrêts,
- l'aptitude à l'émulsion et à la décantation de l'eau dans l'huile.

#### **8-1-3. Essais de laboratoire**

Une fois l'analyse des effluents effectuée et les conditions de service bien définies, on pourra chercher à reproduire au laboratoire ce qui risque de se passer réellement.

Ces essais ont pour but :

- soit de démontrer que le fluide que l'on a estimé peu corrosif (absence de H<sub>2</sub>S et de bactéries, P<sub>CO<sub>2</sub></sub><0.5 bar, pH voisin de la neutralité, résistivité assez élevée) se comporte bien comme prévu vis-à-vis du métal que l'on compte utiliser.
- soit de déterminer le type de corrosion auquel on aura affaire et déjà de rechercher des solutions. Ces solutions seront trouvées alors soit par l'injection d'inhibiteurs de corrosion et/ou de bactéricides soit, parfois, par l'utilisation d'alliage appropriés ou du revêtements.

### **8-2. Détection**

Certaines corrosions sont apparentes: fuites, geyser, baisse de production. D'autres peuvent être décelées en raison de leur incidence sur l'exploitation, par exemple:

- mis en pression de l'annulaire pouvant indiquer une communication entre le tubing et le casing.
- baisse de production pouvant provenir de fuites dans le réseau de collecte ou dans les tubings de puit de pompage.
- Apparition de dépôts dans certains endroits préférentiels (vannes, filtres) [20].

## **9- La protection contre la corrosion**

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même: enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [21].

### **9-1. Mesures préventives**

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [7]:

#### **9-1-1. Prévention par un choix judicieux des matériaux**

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants:

- domaine d'utilisation;

- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques;
- traitements sélectionnés;
- prix et disponibilité des matériaux [3].

### 9-1-2. Prévention par une forme adaptée des pièces :

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie.

### 9-2. Les moyens de protection contre la corrosion

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par:

- Protection par revêtements;
- Protection électrochimique;
- Protection par inhibiteurs de corrosion [3].

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure I.19 indique quels sont ces moyens :

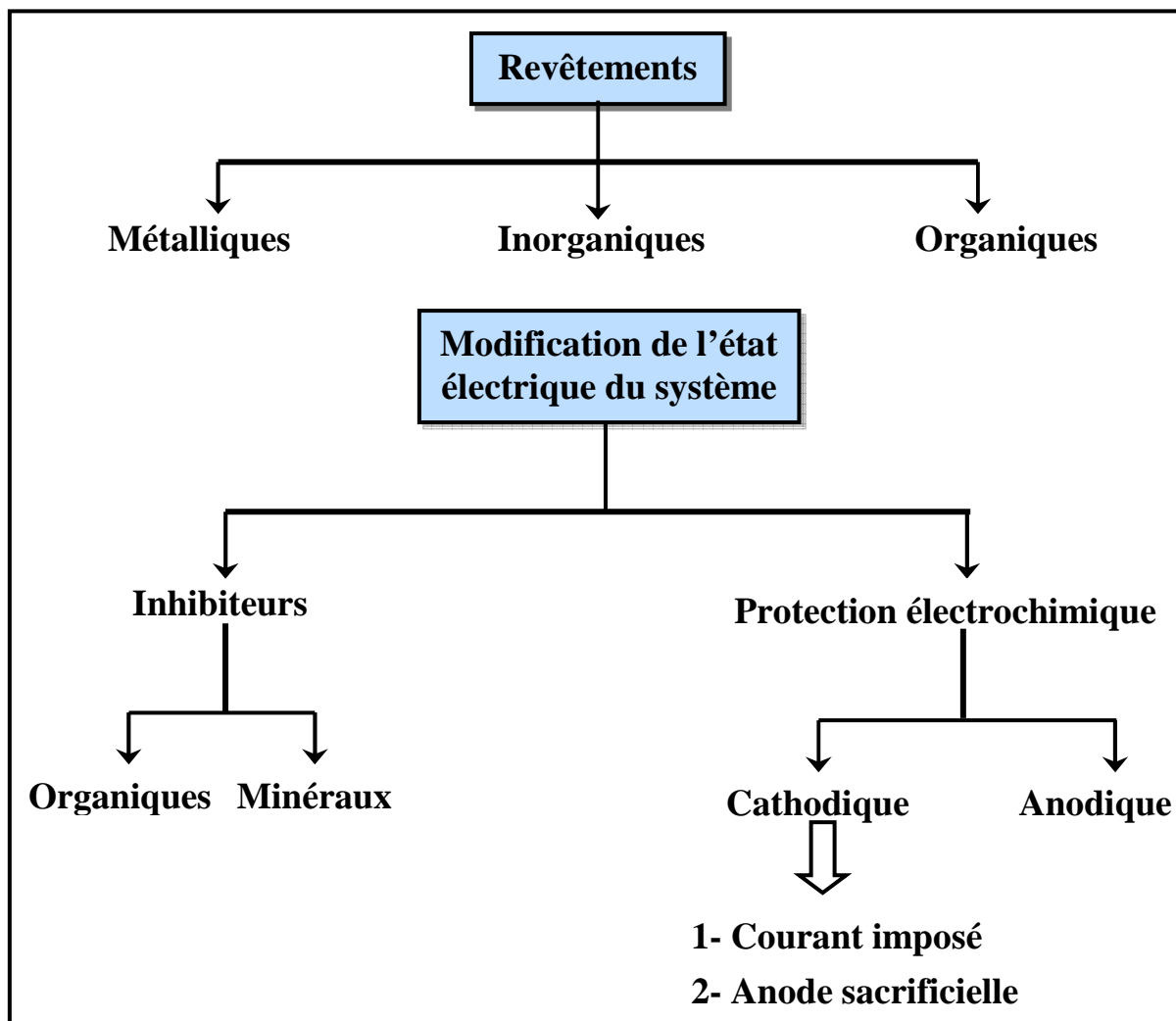


Fig.I.19 Les moyens de protection contre la corrosion [22].

## 9-2-1. Protection par revêtements

### 9-2-1-1. Revêtements métalliques

Les métaux sont recouverts d'autres métaux de différentes manières. Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes :

- l'électrodéposition,
- la déposition chimique,
- l'immersion dans du métal liquide,
- la déposition par phase gazeuse (PVD, CVD),
- la déposition par projection au pistolet [7].

### Mécanismes de protection par revêtements métalliques

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

- revêtements nobles ou cathodiques ;
- revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.

#### a) Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier (Fig.I.20). En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrompt localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut [3].

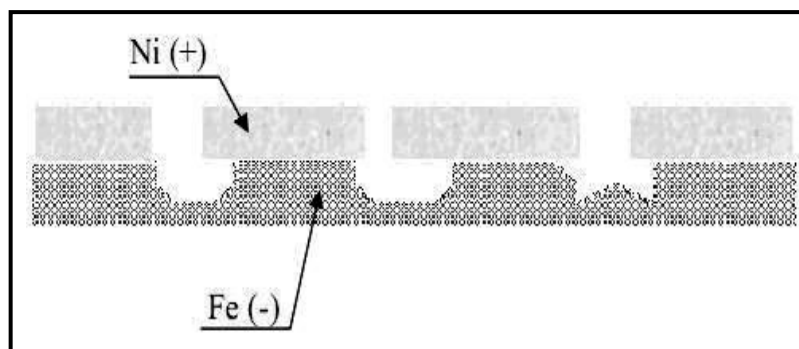


Fig.I.20 Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [3].

#### b) Revêtements anodiques ou sacrificiels

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) (Fig.I.21). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se

détérioré, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement [3].

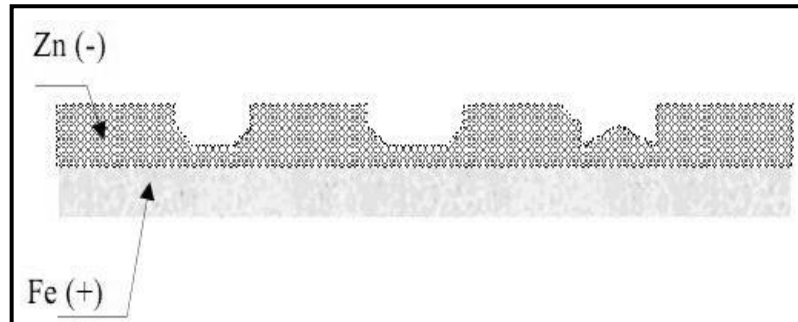


Fig.I.21 Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [3].

### 9-2-1-2. Revêtements inorganiques

Parmi les revêtements inorganiques; on distingue deux types:

- les couches de conversion,
- les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de dépôt qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels les procédés PVD et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat [7].

### 9-2-1-3. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu.

On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles:

- les revêtements en bitume
- les revêtements polymériques,
- les peintures et vernis [7].

## 9-2-2. Protection par modification de l'état électrique du système

### 9-2-2-1. Protection par les inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

D'une manière générale un inhibiteur doit:

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants,
- être stable aux températures d'utilisations,
- être efficace à faible concentration,
- être compatible avec les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- par domaine d'application,
- par réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel [23].

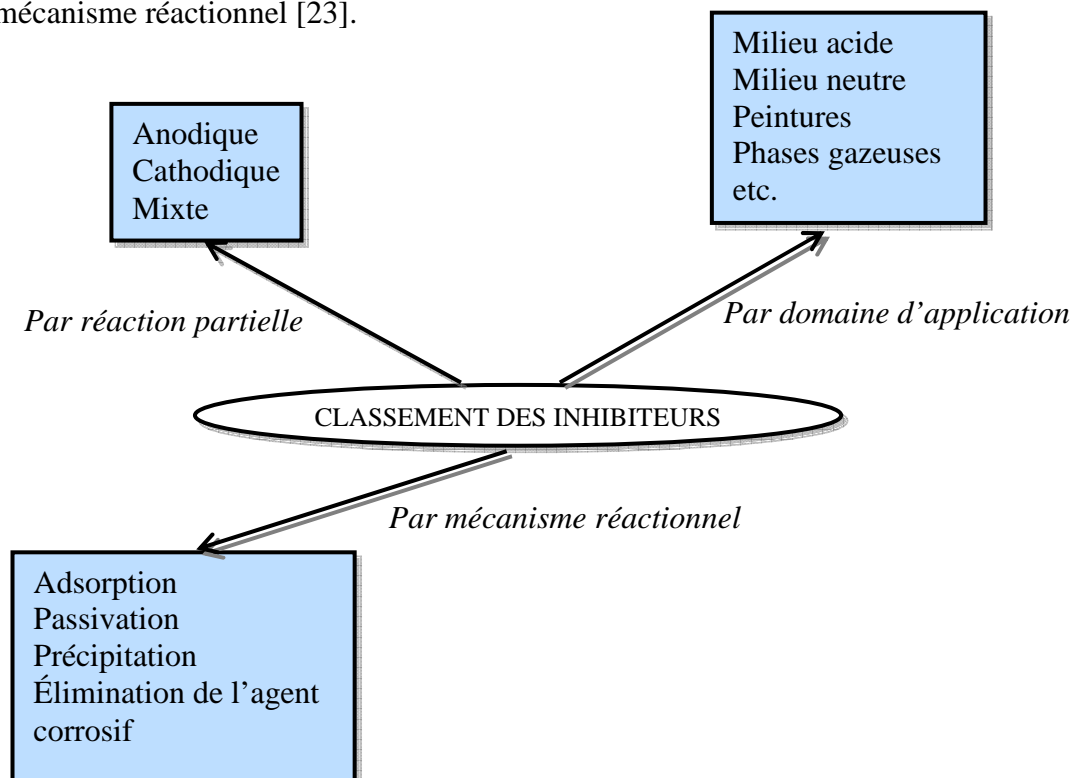


Fig.I.22 Classement des inhibiteurs de corrosion [23].

#### 9-2-2-1-a. Domaine d'application

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.

- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage [23].

### 9-2-2-1-b. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- les inhibiteurs anodiques,
- les inhibiteurs cathodiques,
- les inhibiteurs mixtes.

La fig.I.23 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer (équation 4). Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes) et quand l'inhibiteur est cathodique, la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (Fig.I.23.a). Si l'inhibiteur est anodique (Fig.I.23.b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [23].

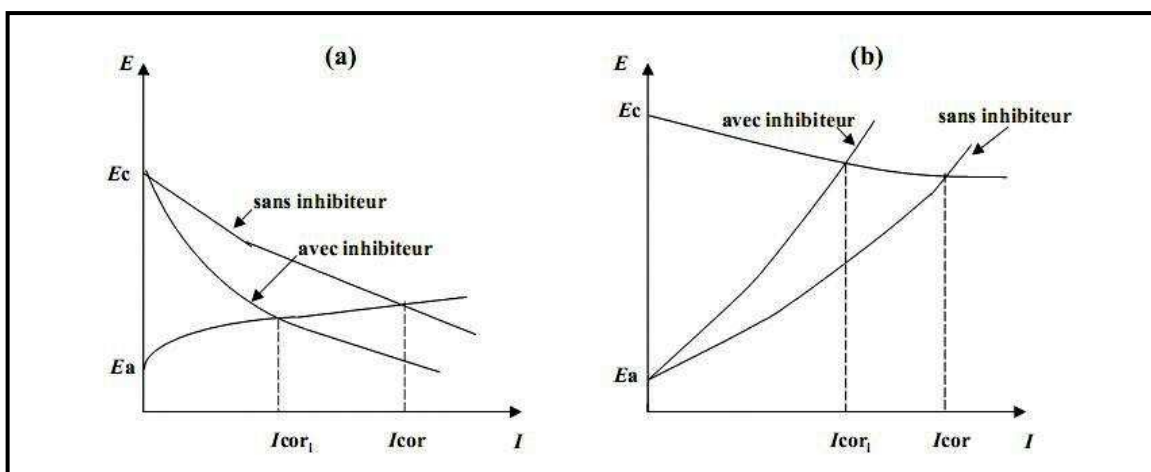


Fig.I.23 a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique [23].



**9-2-2-1-c. Mécanismes d'inhibition**

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs:

- a) la corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèce en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques),
- b) l'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

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

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial,
- par ajout des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion,
- la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique,
- par élimination de l'agent corrosif, cette technique n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques [23].

**9-2-2-2. Protection électrochimique**

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection :

- la protection cathodique;
- la protection anodique.

### **9-2-2-2-1. Protection cathodique**

Le développement le plus rapide des systèmes de protection cathodique a été effectué aux Etats-Unis d'Amérique afin de répondre aux exigences de l'industrie du pétrole et du gaz naturel. L'objectif était de bénéficier des avantages liés à l'utilisation de tuyaux en acier à parois minces pour la transmission souterraine. Dans ce but, la méthode était bien établie aux Etats-Unis dès 1945.

Au Royaume Uni, où des tuyaux basse-pression ont été intensivement utilisés, la protection cathodique a été très peu appliquée jusqu'au début des années 50. L'utilisation croissante de la protection cathodique a résulté du succès de la méthode employée à compter de 1952 pour protéger environ 1000 miles de réseau de carburant-ligne qui avaient été endommagés entre 1940 et 1944. La méthode est maintenant bien établie [4].

#### **9-2-2-2-1-a. Principe de la protection cathodique**

Le métal qui a été extrait à partir de son minerai primaire (des oxydes de métal ou d'autres radicaux libres) a une tendance normale à retourner à cet état sous l'action de l'oxygène et de l'eau. Cette action s'appelle la corrosion et l'exemple le plus commun est la rouille de l'acier.

Comme on l'a vu, la corrosion est un processus électrochimique qui implique le passage des courants électriques sur une échelle micro ou macro. L'anode et la cathode dans un processus de corrosion peuvent être sur deux métaux différents reliés ensemble en formant un couple bimétallique, ou, comme avec la rouille de l'acier, elles peuvent être ensemble sur la même surface du métal.

Le principe de la protection cathodique est de relier une anode externe au métal à protéger et de faire passer un courant électrique continu de manière que tous les secteurs de la surface en métal deviennent cathodiques et donc ne se corrodent pas. L'anode externe peut être une anode galvanique, où le courant est un résultat de la différence de potentiel entre les deux métaux, ou une anode inerte, avec un système de courant imposé utilisant une alimentation de courant continu [4].

Elle consiste à abaisser le potentiel métal-milieu de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ( $E \leq E_{\text{prot}}$ ). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service [3].

En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plate-formes de forage pétrolières en mer, les bateaux, les installations chimiques et les conduites enterrées.

Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

o **Le Potentiel de protection**

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection  $E_{prot}$ , la vitesse de corrosion ne peut, pour des raisons thermodynamiques, dépasser une certaine valeur. On peut donc protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que

$$E \leq E_{prot}$$

On définit le potentiel de protection  $E_{prot}$  par l'équation suivante :

$$E_{prot} = E^0 + RT \ln 10^{-6} \quad (\text{mol/l}) \dots\dots\dots (31)$$

Pour la température ambiante (25°C), cette expression devient :

$$E_{prot} = E^0 - \frac{0.354}{n} \quad (\text{V}) \dots\dots\dots (32)$$

Le potentiel de protection de l'acier vaut ainsi -0.62V

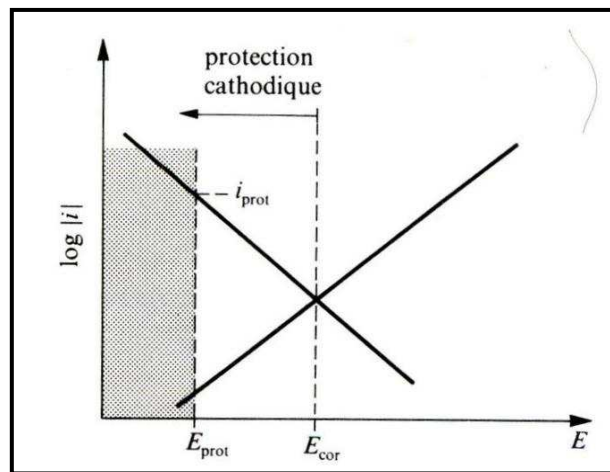


Fig.I.24 Principe de la protection cathodique : déplacement du potentiel dans le domaine de protection (en gris) correspondant à  $E \leq E_{prot}$ . La densité de courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut  $i_c = i_{prot}$  [7].

o **Le Courant de protection**

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

$$I_{prot} = i_{prot} A \dots\dots\dots (33)$$

La densité de courant partiel anodique étant négligeable au potentiel de protection,  $i_{prot}$  équivaut donc à la densité de courant partiel cathodique [6].

### 9-2-2-2-1-b. Applications de protection cathodique

La protection cathodique, qui est une technique de protection permanente, peut être réalisée de deux manières:

- par l'utilisation d'anodes galvaniques (sacrificielles) ;
- par courant imposé [4].

#### o Protection galvanique

Le principe de la protection galvanique est de créer une pile électrique entre deux métaux de noblesse différente, le premier est le métal à protéger et le deuxième est l'anode réactive ou sacrificielle. Si ces deux métaux sont raccordés l'un à l'autre par un circuit électrique, le métal le moins noble (l'anode) se sacrifiera au bénéfice de la cathode. Le potentiel électrochimique, la capacité du courant et le taux de consommation de ces anodes sont supérieurs pour la protection cathodique à ceux du métal plus noble.

Les anodes réactives ou sacrificielles ont différentes formes et sont faites en utilisant des alliages de zinc, de magnésium et de l'aluminium [4].

Le diagramme potentiel-pH du fer en solution aqueuse ordinaire à 25°C (Fig.I.25) permet d'illustrer les effets de la protection cathodique. La protection cathodique consiste à placer le potentiel électrochimique de l'interface métal/milieu dans une zone de non-corrosion. Deux situations peuvent conduire à la protection du métal: soit le fer se trouve dans un domaine dit d'immunité thermodynamique (zone  $\alpha$  Figure.I.25), soit dans un domaine de passivation chimique. Un des effets de la protection cathodique est de réduire électrochimiquement l'oxygène présent à la surface du métal, en formant des ions  $\text{OH}^-$ . De ce fait, le pH local de la solution peut augmenter, et, à potentiel constant, le métal peut passer de la zone d'immunité à la zone de passivation (Fig.I.25). Il est à noter qu'une alcalinisation excessive du milieu, due à une polarisation cathodique exagérée, peut conduire jusqu'à un domaine de corrosion, où l'espèce stable est l'ion ferrate soluble et non protecteur (point  $\beta$  Figure.I.25). De plus, le passage dans le domaine de passivation induit un risque de corrosion localisée important (piqûre, fissuration,...) que l'on cherche à éviter. Enfin, un excès de protection cathodique peut conduire à l'intensification de la réaction de réduction de l'eau, avec, entre autres, comme conséquence possible, la pénétration dans l'acier d'hydrogène interfacial (produit intermédiaire de la réaction de réduction de l'eau) et un éventuel risque de fragilisation [9].

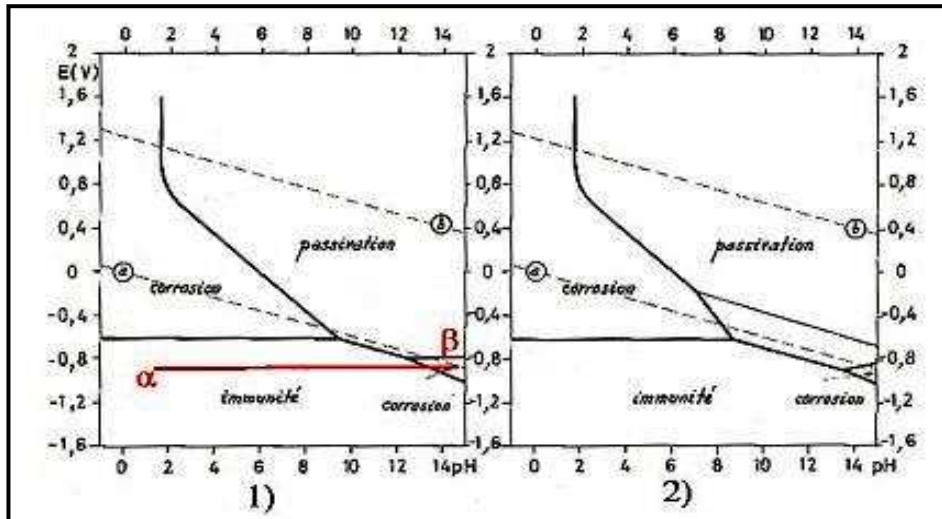


Fig.I.25 Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C, potentiels donnés par rapport à l'ENH

1) passivation avec formation d'un film de  $Fe_2O_3$ , et

2) avec formation de films de  $Fe_2O_3$  et de  $Fe_3O_4$  [9].

La f.e.m nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (est plus négatif) dite sacrificielle (Fig.I.26) [3].

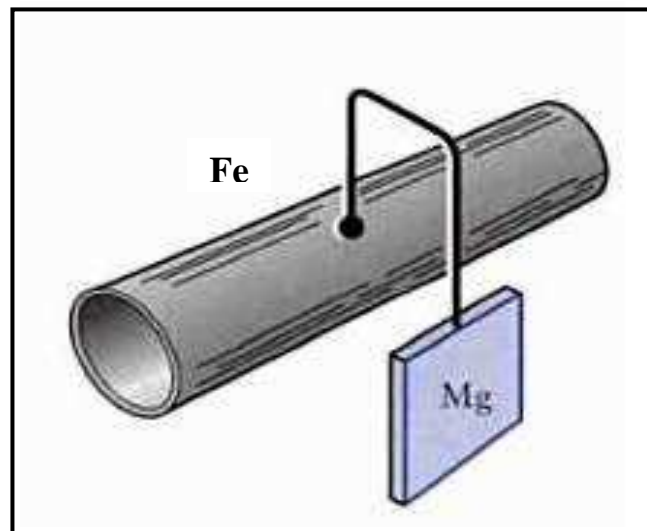


Fig.I.26 Protection cathodique de l'acier (fer) par anode sacrificielle (Zn, Mg, etc.) [21].

Les anodes doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- avoir un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le métal à préserver;
- doivent corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être attaquées en l'absence du courant;
- doivent avoir une bonne conductibilité ; une bonne résistance mécanique;
- avoir un coût économiquement supportable.

### ○ Protection par courant imposé

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire (Fig.I.27). Elle offre l'avantage de pouvoir régler la f.e.m ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grande surface (implique l'utilisation d'un redresseur).

#### • Choix des anodes à courant imposé

Les anodes doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- ne pas être attaquées par le milieu corrosif ;
- avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique ;
- ne pas être trop onéreuses.

On utilise généralement dans la pratique des alliages de fer-silicium avec addition du chrome, dont l'inconvénient majeure est la fragilité mécanique, les graphites aussi fragiles [3].

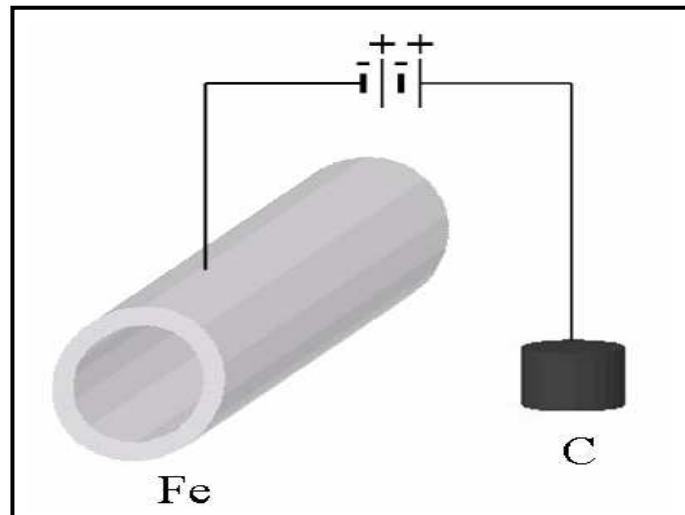


Fig.I.27 Protection cathodique de l'acier (fer) par courant imposé [3].

### 9-2-2-2. Protection anodique

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique, en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive (diagramme de Pourbaix). Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux passivables.

La figure.I.28 illustre graphiquement le principe de la protection anodique.

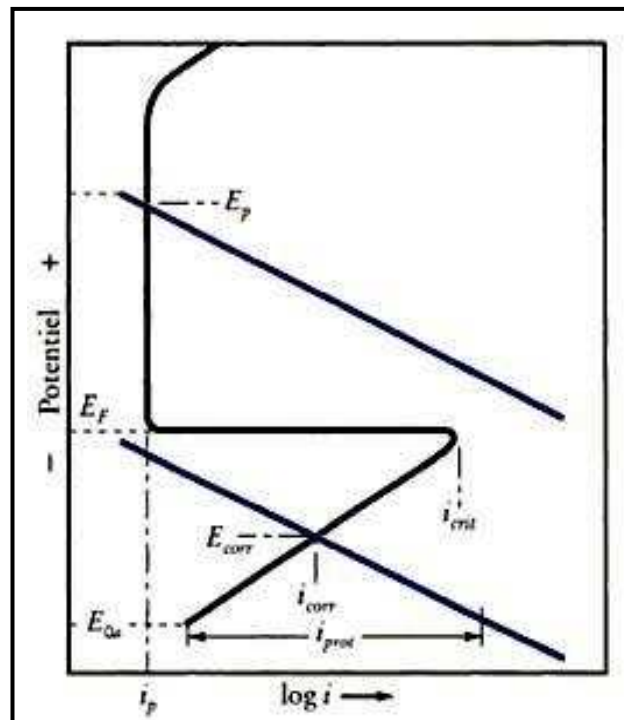


Fig.I.28 Principe de protection anodique [21].

En absence de toute protection, le courant de corrosion est  $i_{corr}$  pour  $E_{corr}$  ( $E_{corr} > E_{0a}$ ). Pour obtenir une protection anodique, il faut élever la valeur du potentiel de corrosion jusqu'à  $E_p$  ( $E_p > E_F$ ) ; le courant de corrosion est alors  $i_p$  courant de corrosion à l'état passif [21].

# Chapitre II

---

## Corrosion de l'acier N80 & Méthodes d'évaluation de l'efficacité inhibitrice

---



## 1-Introduction

De nombreux problèmes de corrosion sont rencontrés dans l'industrie pétrolière, que ce soit lors du forage et de l'exploitation des puits, du transport ou du raffinage des bruts.

Les forages exploitant le pétrole, qu'ils soient profonds ou superficiels, connaissent souvent des problèmes spécifiques de corrosion, de dépôt et de développement d'une activité bactérienne spécifique, laquelle en plus de l'aspect sanitaire néfaste, confère soit plus de corrosion, soit plus de dépôt sur les parois, soit les deux à la fois.

La spécificité des problèmes est essentiellement liée :

- à la nature des produit exploités,
- à la nature des tubings du forage et
- aux conditions d'exploitation.

Les principaux facteurs qui conditionnent l'importance et la nature de la corrosion interne des puits et des installations de surface sont :

- La présence d'eau liquide au contact des parois nécessaire pour permettre la corrosion.
- La présence d'espèces réductibles dissoutes dans l'eau nécessaire pour entretenir la corrosion ; par «réductibles» on entend que le potentiel d'équilibre des réactions de réduction qu'elles permettent est supérieur au potentiel d'équilibre de la réaction d'oxydation du métal.

Ces espèces réductibles peuvent être :

- Les protons, ce qui conduit à une corrosion acide,
- L'oxygène dissous, ce qui conduit à une corrosion par l'oxygène.
- La présence d'ions chlorures dans l'eau augmente sa corrosivité en réduisant, en particulier, le pouvoir protecteur des couches des surfaces et en conduisant ainsi à des attaques localisées.
- Les paramètres physiques comme la température et la pression du milieu agissent sur la concentration en agents corrosifs.
- Les conditions hydrodynamiques de l'écoulement imposent :
  - le contact paroi/eau
  - l'épaisseur de la couche de diffusion,  
et conduisent éventuellement à :
    - une corrosion-érosion si des substances solides sont présentes en suspension ;
    - une corrosion-cavitation si la géométrie permet des vaporisations localisées et brutales.

- La présence, volontaire ou non, d'espèces chimiques inhibitrices de la corrosion réduit ou supprime celle-ci en agissant par :
  - adsorption à la surface des parois,
  - formation d'une couche adhérente et protectrice de produits de corrosion.
- La présence dans le milieu de certaines bactéries en liaison avec des substances chimiques bien précises peut augmenter localement la vitesse de corrosion en provoquant une dépolarisation accrue des cathodes.
- Dans certains cas, on peut avoir affaire à des phénomènes de dégradation non superficiels mais intéressant la masse du matériau ; il s'agit :
  - des cloques formées par recombinaison d'hydrogène atomique à l'intérieur de l'acier au carbone,
  - des fissures formées de la même façon quand les caractéristiques mécaniques de l'acier sont plus élevées.
  - des ruptures de fatigue-corrosion obtenues sous l'effet de contraintes alternées en milieux corrosifs [20].

*Tableau.II.1. Les principaux facteurs qui interviennent dans les différents phénomènes de corrosion [20].*

<b>Milieu d'attaque</b>	<b>Nature du métal</b>
Concentration du réactif	Composition du métal ou de l'alliage
Impuretés, Présence de bactéries	Procédés d'élaboration
Teneur en oxygène	Impuretés
pH	Traitements thermiques ou mécaniques
Température, Pression	Additions
Particules solides	protections
Addition d'inhibiteurs/bactéricide	
<b>Conditions d'emploi</b>	<b>Influence du temps</b>
Etats de surface	Métaux ne subissant pas de vieillissement
Moyen de protection	Conditions d'entretien
Sollicitations mécaniques	Tensions mécaniques
Forme des pièces	Températures
Conditions d'entretien et d'assemblage	Modification des enduits de protection
Soudure, brasure	
Rivetage	

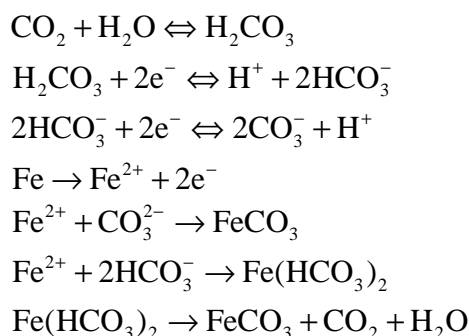
## 2-Corrosion de l'acier N80 par CO<sub>2</sub>

### 2-1.Introduction

Avec l'exploitation du puits de pétrole et de gaz contenant le dioxyde de carbone, la corrosion par ce dernier a devenu l'un des problèmes universels dans les industries du pétrole et du gaz responsables de la perte de production et des réparations très chères.

La corrosion de l'acier N80 par CO<sub>2</sub> est un grave problème dans l'industrie pétrolière, depuis nombreuses années.

En général, les réactions impliquées dans la corrosion par CO<sub>2</sub> de l'acier au carbone en solution aqueuse typique anaérobie sont [24, 25] :



Au cours du processus de la corrosion par CO<sub>2</sub>, les produits de corrosion tels que FeCO<sub>3</sub> et Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> s'accumulent au fil du temps, passivant partiellement la surface corrodée de l'acier en raison de leur solubilité limitée.

Les travaux de Hausler, Stegmann [26] et Dugstad [27] ont révélé que le film de corrosion a une influence de manière significative sur le taux de corrosion de l'acier au carbone, qui aussi peut influencer sur le contrôle de la corrosion par la modification de la nature chimique de la surface de l'acier.

Les problèmes résultant de la corrosion par CO<sub>2</sub> ont mené au développement de diverses méthodes de contrôle qui inclut l'injection des inhibiteurs de corrosion, qui s'est avéré être une méthode pratique et économique pour contrôler ce mode de corrosion [28].

### 2-2. L'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion de l'acier N80

X. liu et al. [29] Ont étudiés l'inhibition de la corrosion de l'acier N80 par deux dérivés de l'Imidazoline (AEI 11 et AQI 11) (Fig.II.1) dans une solution de 3% NaCl saturé par CO<sub>2</sub> sous différentes conditions.

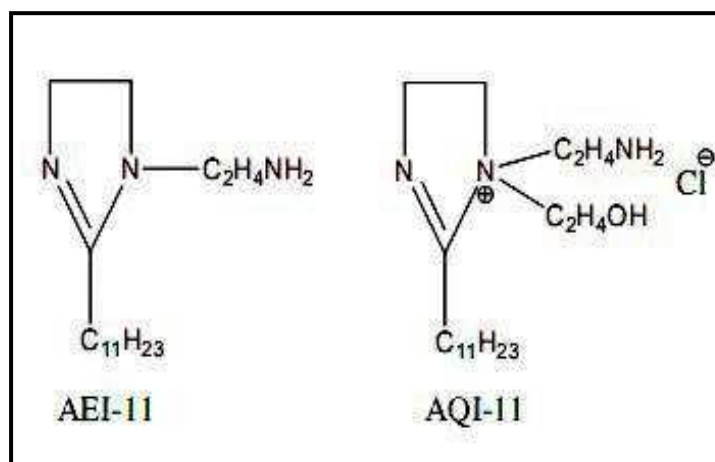


Fig.II.1 La structure moléculaire de 2 dérivés de l'Imidazoline [29].

### 2-2-1. La performance sous la condition statique

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par  $\text{CO}_2$  contenant AEI-11 et IQA-11 sous la condition statique sont présentées sur la figure II.2. La présence des dérivés de l'Imidazoline empêche les réactions anodiques aussi bien que les réactions cathodiques. La diminution du taux de corrosion s'associant à un décalage des branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation vers des densités de courant inférieures, indique que les dérivés de l'Imidazoline agissent en tant que des inhibiteurs du type mixte [30], bloquant les sites actifs anodiques et cathodiques disponibles pour la réaction de corrosion [31]. Egalement, AQI-11 a empêché les réactions plus que AEI-1 [29].

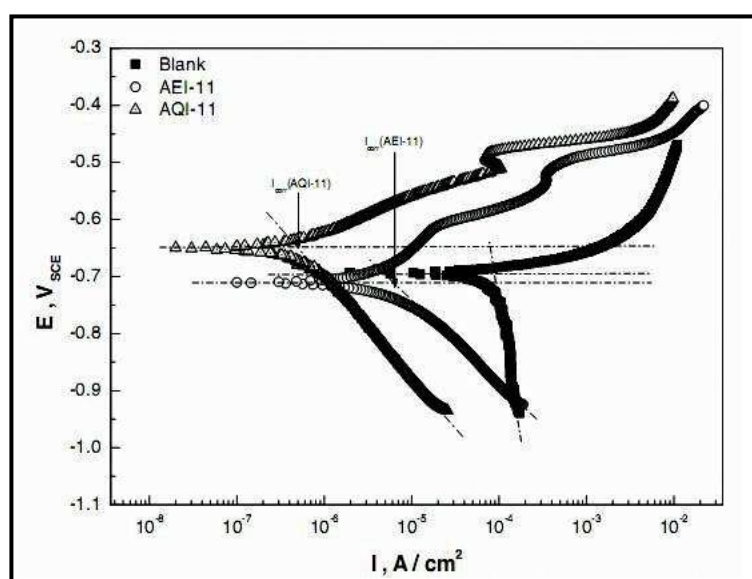


Fig.II.2 Les courbes de polarisation pour l'acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par  $\text{CO}_2$  avec absence et présence des inhibiteurs sous condition statique [29].

Au potentiel d'environ de -0,5 V, dans la solution inhibée, il y a une légère indication de la passivité probablement due à l'interaction entre les molécules inhibantes et les produits de corrosion [29].

Les résultats dans le tableau II.2 confirment que la présence des composés inhibe le processus de corrosion par la réduction des densités de courant de corrosion. À partir des valeurs calculées de  $I_{\text{corr}}$ , l'efficacité de l'inhibition ( $\eta\%$ ) des composés pour la corrosion de l'acier N80 par le  $\text{CO}_2$  a été calculée à partir de l'équation [29]:

$$\eta\% = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100\%$$

Où  $I_{\text{corr}}^0$  et  $I_{\text{corr}}$  sont les densités de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

Tableau.II.2. Polarisation de l'Acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par  $\text{CO}_2$  sous condition statique [29].

solution	$E_{\text{corr}}(\text{mv})$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}.\text{cm}^{-2})$	$\eta\%$
Sans inhibiteur	-694	72.4	-
Avec AEI-11	-710	6.6	90.8
Avec AQI-11	-650	0.6	99.2

Les diagrammes de Nyquist de l'acier N80 dans la solution de 3% NaCl saturée par  $\text{CO}_2$  sont présentés dans la figure II.3. Le diamètre du demi-cercle pour AQI-11 est beaucoup plus important que celui de AEI-11 ce qui indique que AQI-11 réduit la vitesse de corrosion plus efficacement sous condition statique confirmant ainsi le résultat obtenu dans les courbes de polarisation [29].

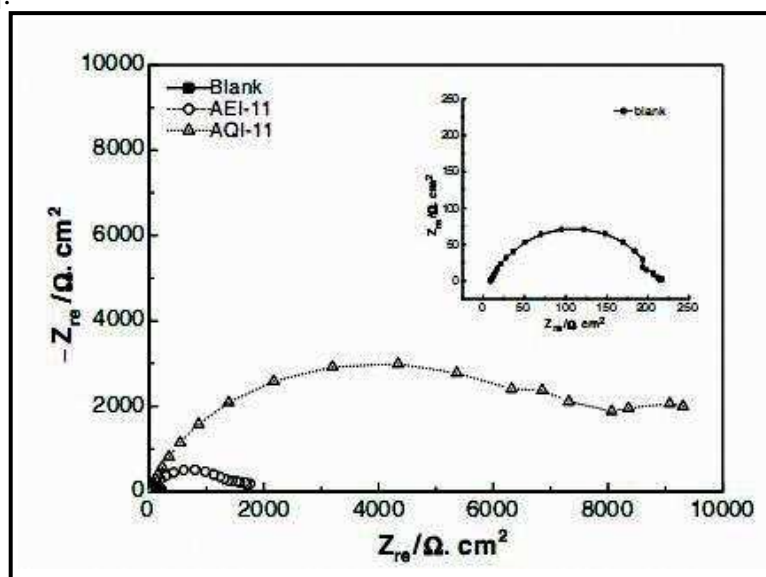


Fig.II.3. Diagrammes de Nyquist pour l'acier dans 3% NaCl saturée par  $\text{CO}_2$  sous la condition statique [29].

La valeur de la résistance de transfert de charges  $R_t$  calculée à partir de diagramme de Nyquist de AQI-11 est plus grande que celle de AEI-11 ce qui indique une performance plus élevée d'inhibition [29].

Tableau.II.3. Valeurs de la résistance de transfert de charge et de l'efficacité d'inhibition pour l'acier N80 dans 3% NaCl saturée par  $CO_2$  sous la condition statique [29].

solution	$R_t(\Omega)$	$\eta\%$
Sans inhibiteur	210	-
Avec AEI-11	1660	87.0
Avec AQI-11	8472	98.0

L'efficacité de l'inhibition ( $\eta\%$ ) a été calculée en utilisant l'équation:

$$\eta\% = \frac{R_{ti} - R_{t0}}{R_{ti}} \times 100\%$$

Où  $R_{ti}$  et  $R_{t0}$  sont la résistance de transfert de charges en présence et en absence de l'Imidazoline, respectivement.

La variation de la résistance de polarisation  $R_p$  avec le temps d'immersion en présence et en absence des inhibiteurs est présentée dans la figure II.4. A tous les moments, la  $R_p$  a suivi la tendance, AQI-11 > AEI-11 > sans inhibiteur. Cette observation se conforme aux mesures potentiodynamiques et d'impédances indiquant que le AQI-11 a toujours une meilleure performance d'inhibition dans la condition statique [29].

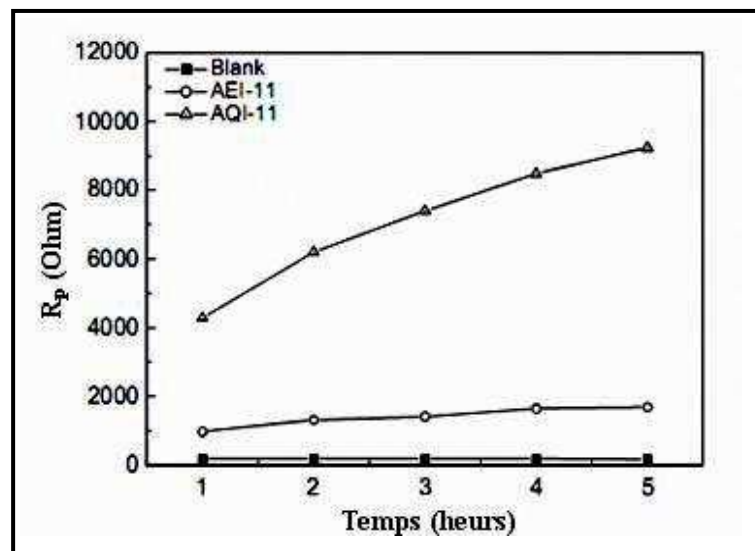


Fig.II.4 La variation de la résistance de polarisation linéaire  $R_p$  avec le temps d'immersion de l'acier N80 dans solution de 3%NaCl saturée par  $CO_2$  en présence et absence des inhibiteurs [29].

### 2-2-2. La performance sous la condition d'écoulement

Les performances de AQI-11 et AEI-11 ont été étudiées pour une vitesse d'écoulement de 5 m/s. Les mesures de polarisation en absence et en présence des particules de sables de 1% sont montrées dans les figures suivantes [29].

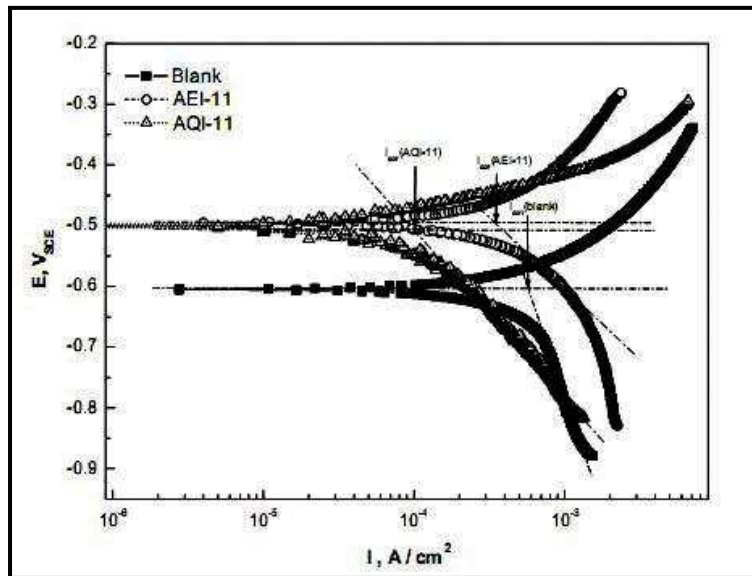


Fig.II.5 courbe de polarisation pour l'acier N80 dans la solution de 3%NaCl saturée par  $CO_2$  en présence et absence des inhibiteurs à 5 m/s [29].

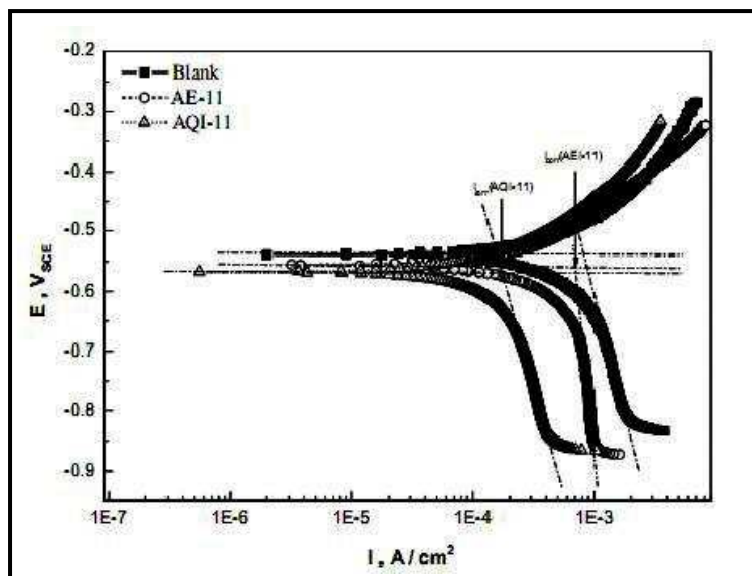


Fig.II.6 Courbe de polarisation pour l'acier N80 dans la solution de 3%NaCl saturée par  $CO_2$  en présence et absence des inhibiteurs et 1% du sable à 5 m/s [29].

Tableau.II.4. Polarisation de l'Acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par  $CO_2$  sous la condition d'écoulement [29].

Solution	Sans sable			Avec 1% de sable		
	$E_{corr}(V)$	$I_{corr}(\mu A.cm^2)$	$\eta\%$	$E_{corr}(V)$	$I_{corr}(\mu A.cm^2)$	$\eta\%$
Sans inhibiteur	-605	549.0	-	-539	701.0	-
Avec AEI-11	-495	349.0	36.4	-555	571.0	19.6
Avec AQI-11	-501	105.0	80.9	-567	185.0	73.9

Dans les deux systèmes, les Imidazolines ont été trouvés pour inhiber la réaction anodique et cathodique de la corrosion du fer, et pour décaler les densités de courant de corrosion vers des valeurs inférieures.

Pour les spectres de l'impédance de l'acier N80 dans la solution de 3% NaCl saturée par  $CO_2$  en absence et présence des inhibiteurs à 5 m/s, sans et avec 1% du sable sont présentés dans les diagrammes de Nyquist dans les figures II.7 et II.8.

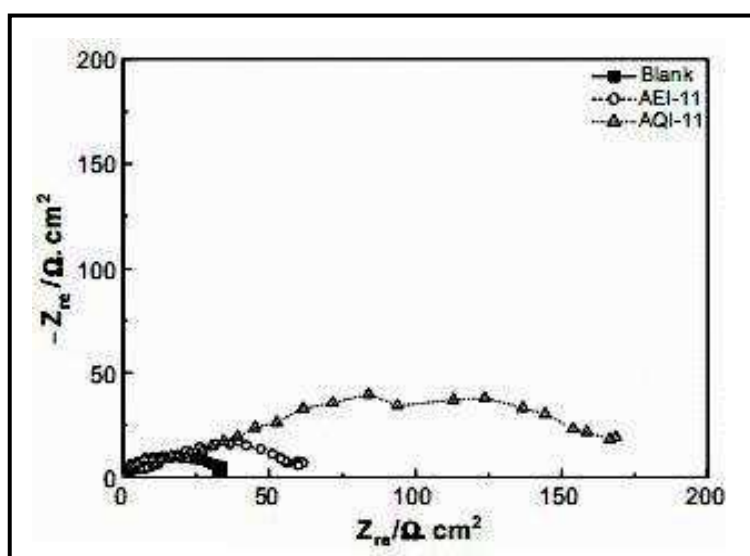


Fig.II.7 Diagramme de Nyquist de l'acier N80 dans la solution de 3% NaCl saturée par  $CO_2$  en présence et absence des inhibiteurs à 5m/s [29].



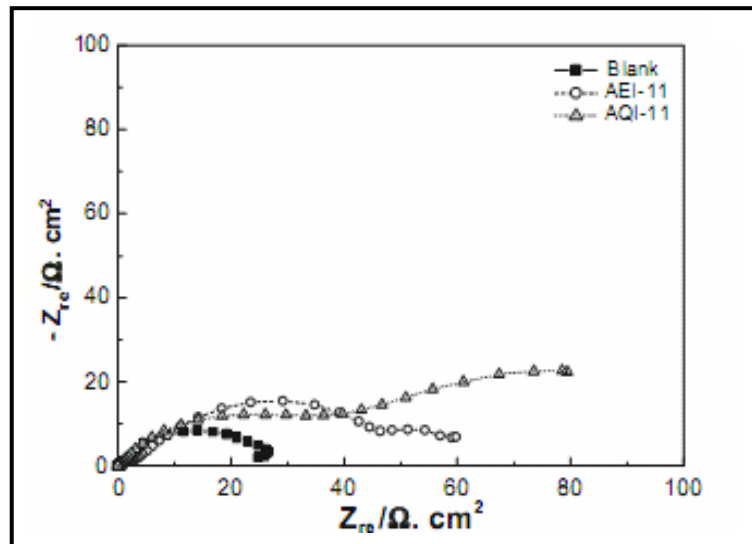


Fig.II.8 diagramme de Nyquist de l'acier N80 dans la solution de 3% NaCl saturée par  $CO_2$  en présence et en absence des inhibiteurs à 5m/s avec 1% du sable [29].

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont présentées dans le tableau II.5

Tableau.II.5 Les valeurs de résistance de transfert de charge et de l'efficacité dans la même solution et sous la même condition [29].

Solution	Sans sable			Avec 1% du sable		
	$R_t(\Omega)$	$\eta\%$	$\Delta C_1 (\%)$	$R_t(\Omega)$	$\eta\%$	$\Delta C_2 (\%)$
Sans inhibiteur	36.8	-	-	28.0	-	-
Avec AEI-11	54.4	32.4	96.7	51.1	45.2	3.2
Avec AQI-11	166.5	77.9	98.0	110.1	74.6	33.9

Les résultats montrent qu'en présence du sable, l'efficacité d'inhibition diminue. Cette diminution est due à l'effet mécanique du sable à une vitesse très élevée. [11]

La variation de la résistance de polarisation avec le temps d'immersion pour l'acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par  $CO_2$  en absence et en présence des inhibiteurs à 5 m/s avec et sans 1% du sable est présentée dans les figures II.9 et II.10. Dans les deux cas les valeurs de la résistance de polarisation augmentent avec le temps à une valeur maximale puis diminuent légèrement. Ces valeurs sont faibles avec la présence du sable. Ce comportement est dû à la destruction du film protecteur formé sur la surface du métal par l'effet mécanique du sable [31].

Les figures II.11 et II.12 présentent les morphologies de l'érosion-corrosion pour l'acier N80 dans une solution NaCl 3% saturée par CO<sub>2</sub> en absence et en présence 1% du sable à une vitesse d'écoulement égale 5 m/s.

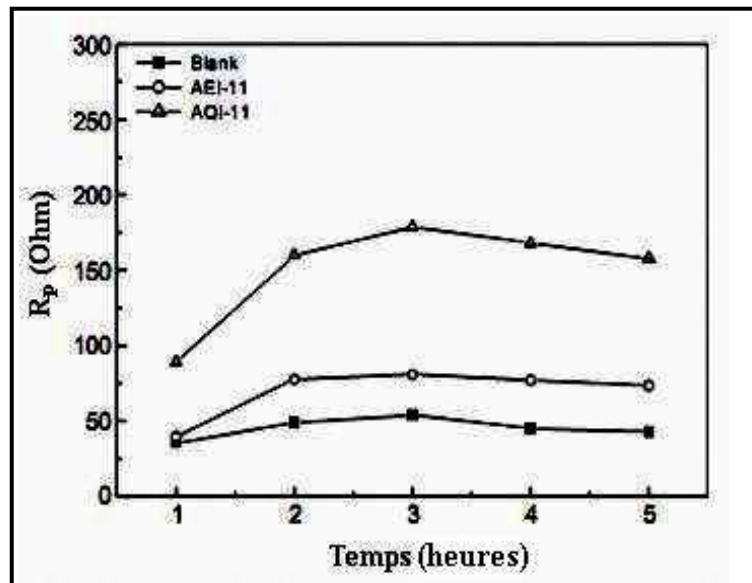


Fig.II.9. La variation de la résistance de polarisation linéaire  $R_p$  avec le temps d'immersion de l'acier N80 dans solution de 3%NaCl saturée par CO<sub>2</sub> à 5 m/s en présence et absence des inhibiteurs [29].

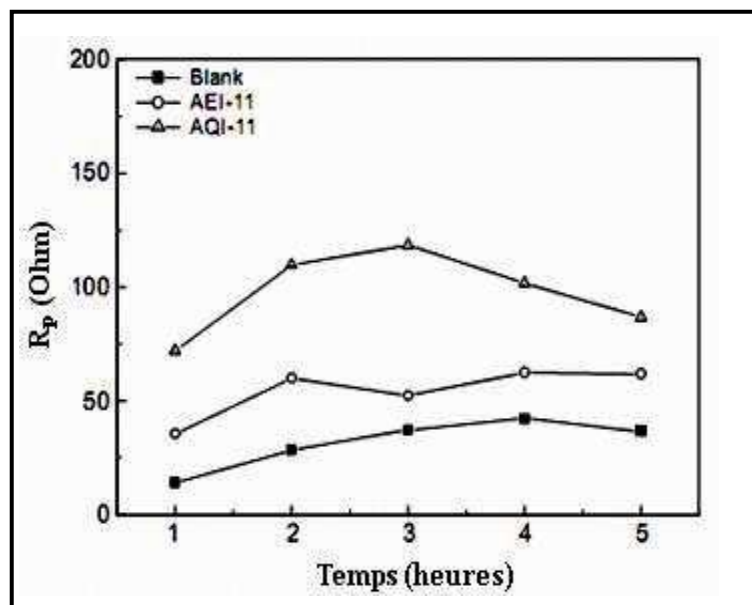
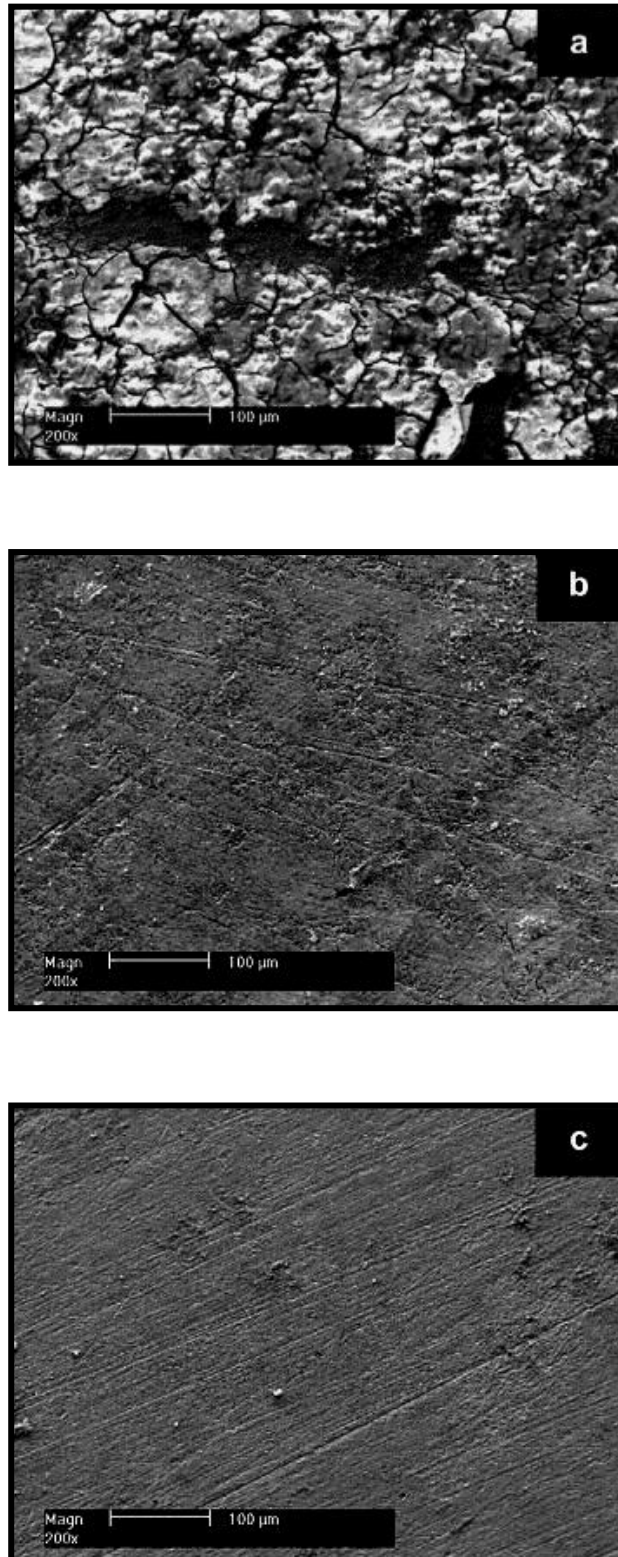
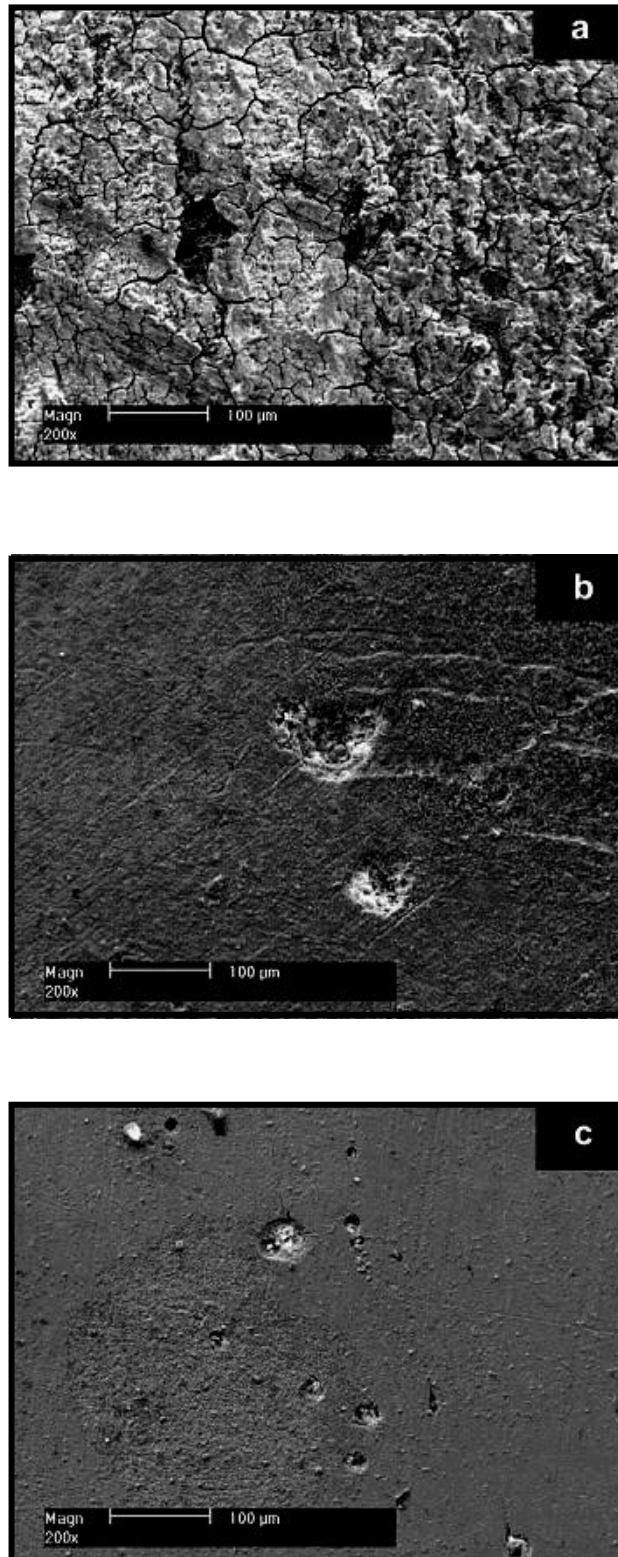


Fig.II.10. La variation de la résistance de polarisation linéaire  $R_p$  avec le temps d'immersion de l'acier N80 dans solution de 3%NaCl saturée par CO<sub>2</sub> contenant 1 % du sable à 5 m/s en présence et absence des inhibiteurs [29].



*Fig.II.11 La morphologie de l'acier N80 en 3% NaCl saturée par CO<sub>2</sub> à une vitesse d'écoulement égale 5m/s (a) absence des inhibiteurs, (b) présence de AEI-11, (c) présence de AQI-1 [29].*



*Fig.II.12 La morphologie de l'acier N80 en 3% NaCl saturée par CO<sub>2</sub> contenant 1% du sable à une vitesse d'écoulement égale 5m/s (a) absence des inhibiteurs, (b) présence de AEI-11, (c) présence de AQI-11 [29].*

En absence des inhibiteurs de corrosion, la couche de produits de corrosion sur la surface de l'acier N80 contient beaucoup de fissures (Fig.II.11.a). Mais, cette couche est devenue plus dense avec la présence des inhibiteurs (Fig.II.11.b et c). La couche de produits de corrosion en présence des inhibiteurs fournit un certain niveau de protection, mais en présence de 1% du sable (Fig.II.12) des surfaces irrégulières avec des piqûres ont été observées et montrent que la présence du sable a un effet d'endommagement [29].

### 2-2-3. La performance de l'Imidazoline à différentes vitesses d'écoulement

Le test d'impédance à différentes vitesses d'écoulement pour l'acier N80 dans une solution NaCl 3% saturée par  $\text{CO}_2$  à la concentration 100 mg/l de l'Imidazoline est présenté dans la figure II.13.

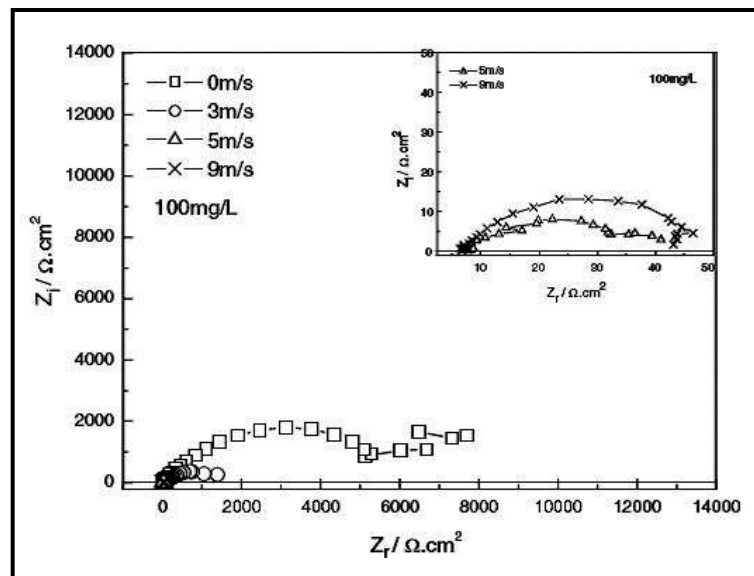


Fig.II.13 Diagramme de Nyquist à différentes vitesses d'écoulement pour l'acier N80 dans une solution NaCl 3% saturée par  $\text{CO}_2$  à la concentration 100 mg/l de l'Imidazoline [32].

Le diagramme montre que l'impédance diminue avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

La variation de  $R_p$  (résistance de polarisation) en fonction du temps à différentes concentrations de l'Imidazoline pour l'acier N80 dans un milieu NaCl 3% saturé par  $\text{CO}_2$  à une vitesse d'écoulement égale à 5 m/s est présentée dans la figure II.14.

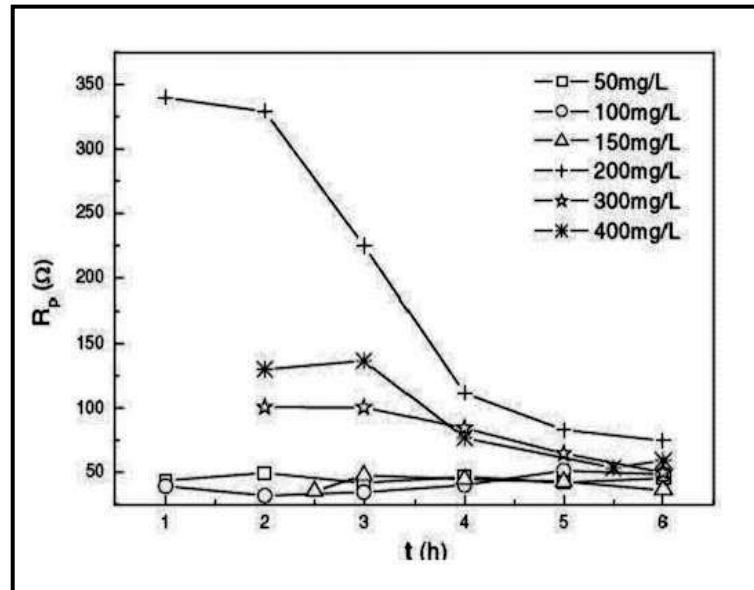


Fig.II.14 Variation de  $R_p$  (résistance de polarisation) en fonction du temps à différentes concentrations de l'imidazoline pour l'acier N80 dans une solution NaCl 3% saturée par  $CO_2$  à une vitesse d'écoulement égale 5 m/s [32].

La figure montre que la concentration efficace de l'inhibiteur Imidazoline augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

A partir des deux figures précédentes, la concentration efficace de l'Imidazoline sous la condition stagnante du milieu est 100 mg/l, mais elle augmente jusqu'à 200 mg/l à une vitesse d'écoulement égale à 5 m/s [32].

### 2-3. La corrosion par piqûres de l'acier N80

Selon les conditions existantes, la corrosion de l'acier N80 peut se produire comme une attaque uniforme ou localisée, parmi les formes de cette dernière la corrosion par piqûres.

#### 2-3-1. La corrosion par piqûres dans une solution de 3% NaCl

La figure II.15 présente les diagrammes de Nyquist pour différents temps d'immersion dans une solution de 3% NaCl saturée par  $CO_2$  sous la condition stagnante. Les diamètres des demi-cercles de Nyquist augmentent avec le temps d'immersion de l'électrode jusqu'à 70 h, cela indique que la cinétique de la corrosion sur la surface est progressivement modifiée durant la période d'immersion. Après 70 h, l'impédance diminue brusquement en raison de la corrosion par piqûres [33].

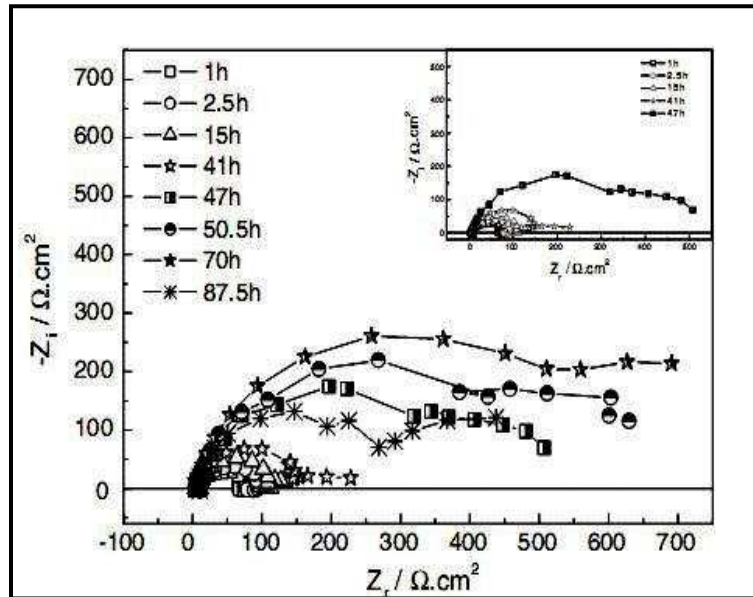


Fig.II.15 Diagrammes de Nyquist pour l'acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par CO<sub>2</sub> sous la condition stagnante pour différents temps d'immersion [34].

La corrosion par piqûres n'a pas été observée à 70 h (Fig.II.16.a), mais elle a commencé à se produire au temps d'immersion de 87,5 h (Fig.II.16.b).

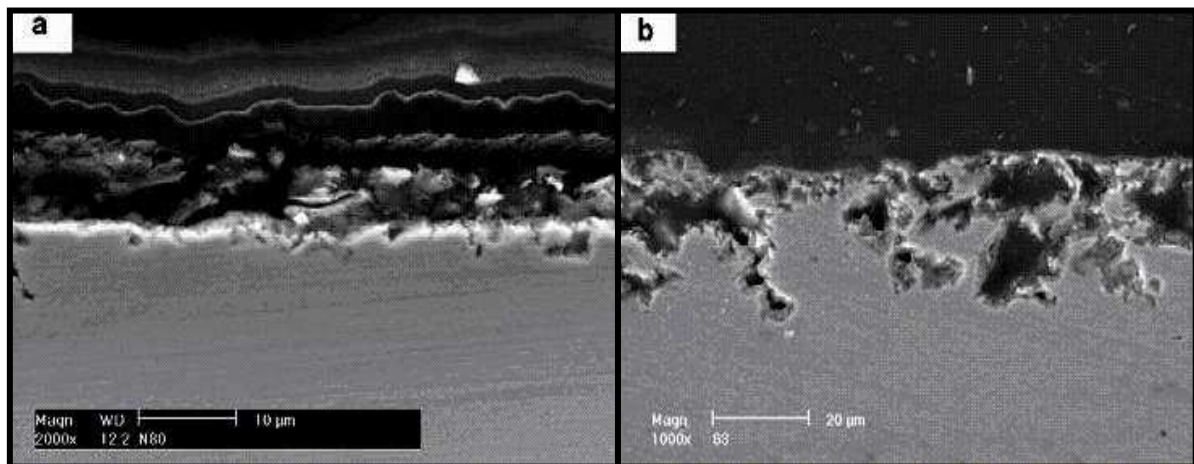


Fig.II.16 La morphologie de la section transversale après (a) 70 h et (b) 87.5 h d'immersion pour l'acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par CO<sub>2</sub> sous la condition stagnante [34].

### 2-3-2. La corrosion par piqûres dans une solution de 3% NaCl + 1.5% CaCl<sub>2</sub>

La figure II.17 montre les diagrammes de Nyquist pour différents temps d'immersion dans une solution de 3% NaCl + 1.5% CaCl<sub>2</sub> saturée par CO<sub>2</sub> sous la condition stagnante.

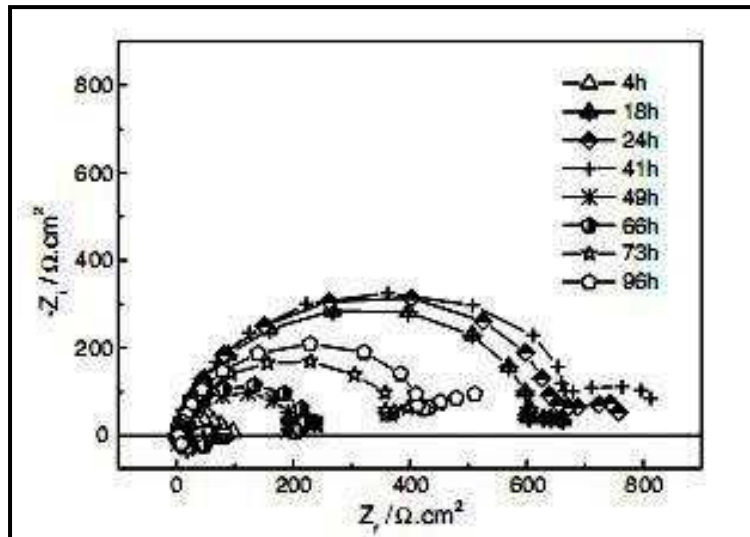
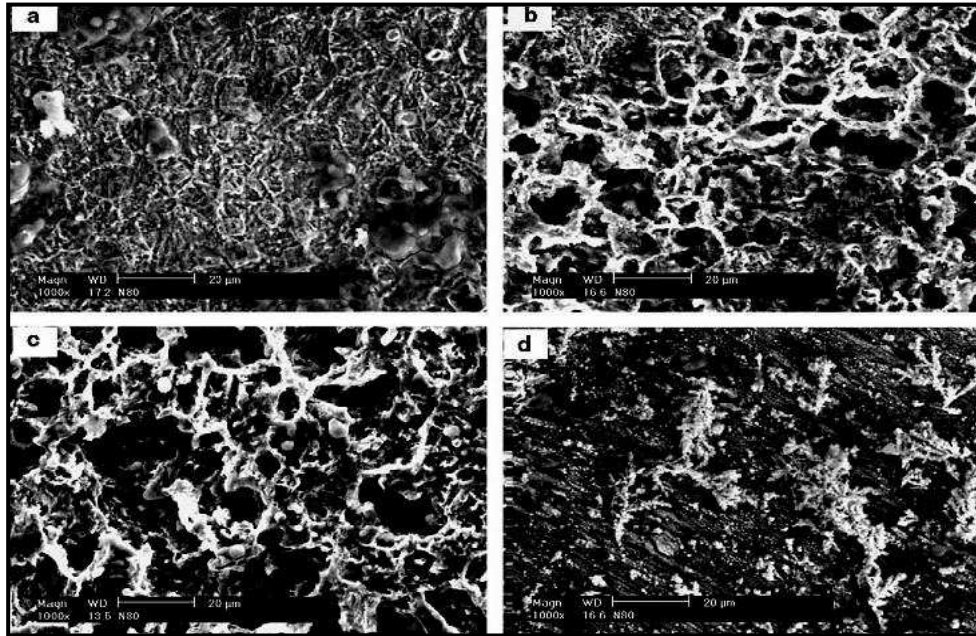


Fig.II.17 Diagrammes de Nyquist pour l'acier N80 dans une solution de 3% NaCl + CaCl<sub>2</sub> saturée par CO<sub>2</sub> sous la condition stagnante pour différents temps d'immersion [34].

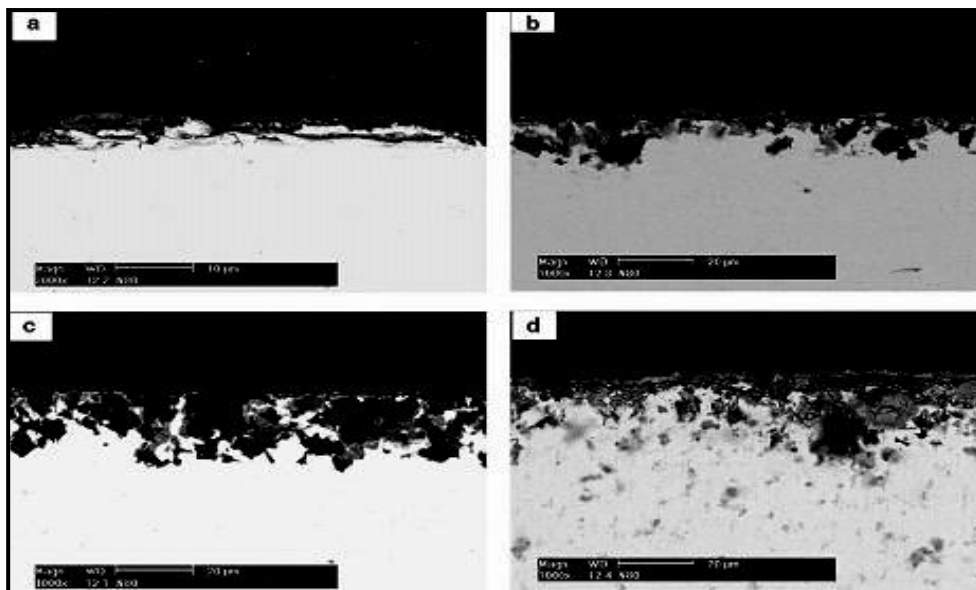
Les diamètres des demi-cercles de Nyquist accroissent avec la durée d'immersion jusqu'à 41h. Cela pourrait s'expliquer par la croissance d'un dépôt protecteur et l'amélioration continue dans le caractère protecteur de ce dépôt avec le temps [35,36]. Cependant, l'impédance a diminué quand le temps d'immersion est 49 h, et puis elle a progressivement augmentée avec le temps d'immersion prolongé jusqu'à 96 h due à la propagation et la repassivation des piqûres de corrosion [34].

Aucune piqûre n'a été révélée au temps d'immersion de 6 h (Fig.II.18.a) et (Fig.II.19.a). En revanche, on pourrait observer beaucoup des piqûres, ainsi que des dépôts sur la surface au temps d'immersion de 41 h dans (Fig.II.18.b) et (Fig.II.19.b), qui sont devenues plus grandes et plus profondes au temps d'immersion de 49 h dans (Fig.II.18.c) et (Fig.II.19.c) [34].





*Fig.II.18 La morphologie de l'acier N80 en 3% NaCl + 1.5% CaCl<sub>2</sub> saturée par CO<sub>2</sub> pour différents temps d'immersion sous la condition stagnante (a) 6h, (b) 41h, (c) 49h, (d) 96h [34].*



*Fig.II.19 La morphologie de la section transversale de l'acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par CO<sub>2</sub> pour différents temps d'immersion sous la condition stagnante (a) 6h, (b) 41h, (c) 49h, (d) 96h [34].*

### **2-3-3. L'influence des ions de calcium sur la corrosion par piqûres de l'acier N80**

La méthode d'impédance et la technique de la résistance de polarisation ont été utilisées pour tester la susceptibilité de l'acier N80 à la corrosion par piqûres sous les conditions stagnantes du milieu et sous les différentes vitesses d'écoulement du milieu, avec et sans précorrosion dans les milieux NaCl 3%, NaCl 3% + 1.5 % CaCl<sub>2</sub> et NaCl 4.6% (équivalent à la solution NaCl 3% + CaCl<sub>2</sub> 1.5% en concentration des ions Cl<sup>-</sup>) saturés par CO<sub>2</sub> à la température 57 C°. Les résultats montrent que sous la condition stagnante du milieu, la période d'initiation de la corrosion par piqûres diminue avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures, mais à la même concentration de ces derniers, la présence des ions Ca<sup>2+</sup> peut prolonger le temps d'initiation de la corrosion par piqûres. Sous différentes vitesses d'écoulement du milieu, la vitesse de corrosion sans précorrosion dans la solution NaCl 3% est plus grande que celle avec précorrosion, et la vitesse de corrosion avec précorrosion dans la solution NaCl 3% est plus grande que celle dans la solution NaCl 3% + CaCl<sub>2</sub> [34].

L'analyse de la couche de produits de corrosion, montre que cette couche se compose de CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>C. Alors les ions Ca<sup>+2</sup> contribuent à la formation d'une couche de produits de corrosion stable ce qui augmente la tenue à la corrosion [11].

### **2-4. Influence du pH sur l'inhibition de la corrosion par CO<sub>2</sub> de l'acier N80**

La valeur du pH de la solution joue un rôle crucial au comportement à la corrosion de l'acier N80. Le changement d'état de surface avec la valeur du pH de solution a non seulement une influence sur le comportement à la corrosion, mais aussi de façon significative il a un effet sur la stabilité d'adsorption des inhibiteurs et le mécanisme d'inhibition [37].

Les travaux de Hernandez et al. [38] montrent que la valeur du pH est le facteur le plus important qui a une influence sur la vitesse de corrosion de l'acier dans la présence des inhibiteurs.

La performance d'inhibition de la corrosion de l'acier N80 dépend de la valeur du pH et l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la valeur du pH. A pH = 4.9, l'ajout de l'inhibiteur réduit la pente de Tafel de la branche anodique et élargit la pente de Tafel de la branche cathodique. A pH = 6.9, l'ajout de l'inhibiteur augmente la pente de Tafel de la branche anodique et cathodique (Fig.II.20).

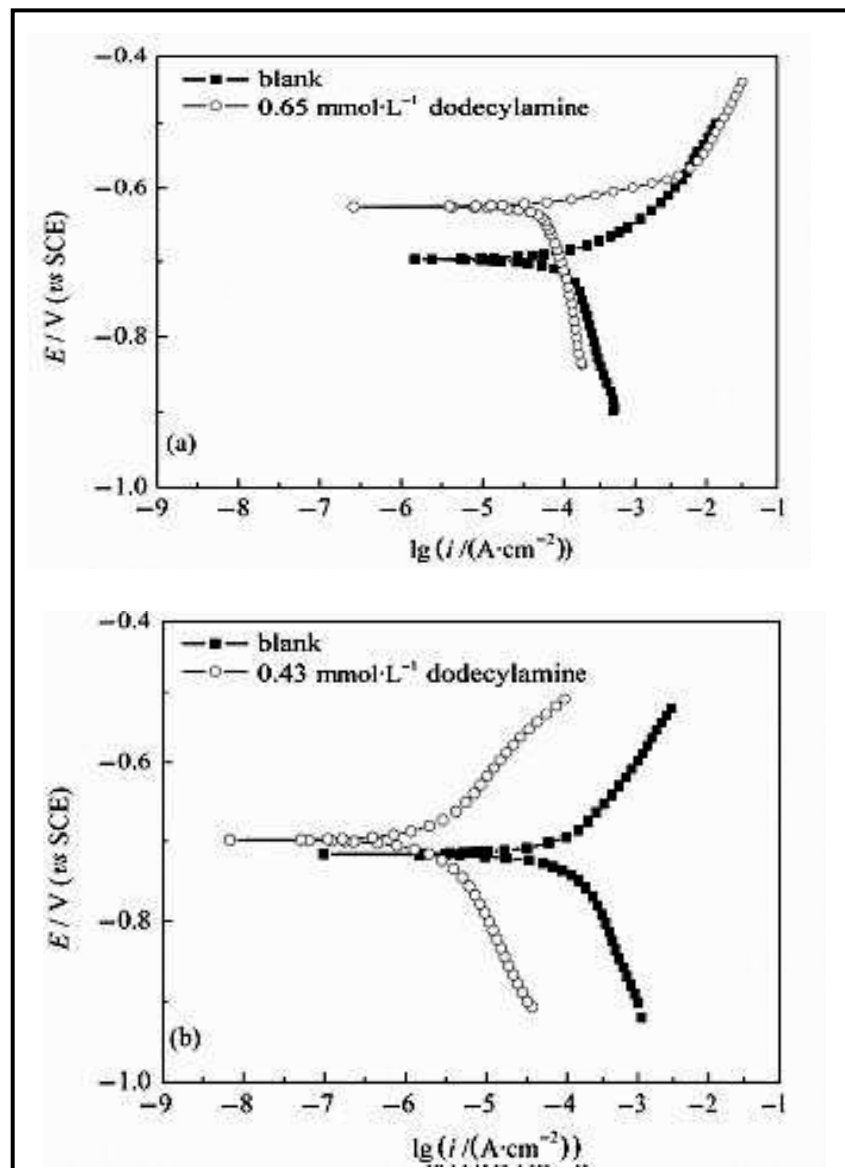


Fig.II.20 Les courbes de polarisation pour l'acier N80 dans une solution de 3% NaCl saturée par  $\text{CO}_2$  avec absence et présence des inhibiteurs (a)  $\text{pH}=4.9$ , (b)  $\text{pH}=6.9$  [37].

### 3- Influence de la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier N80

D'une manière générale, une augmentation de température accroît considérablement la vitesse de corrosion (Fig.II.21). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons en milieu acide) sont activés thermiquement. Le courant d'échange qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température. Dans la pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20 °C conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion [18].

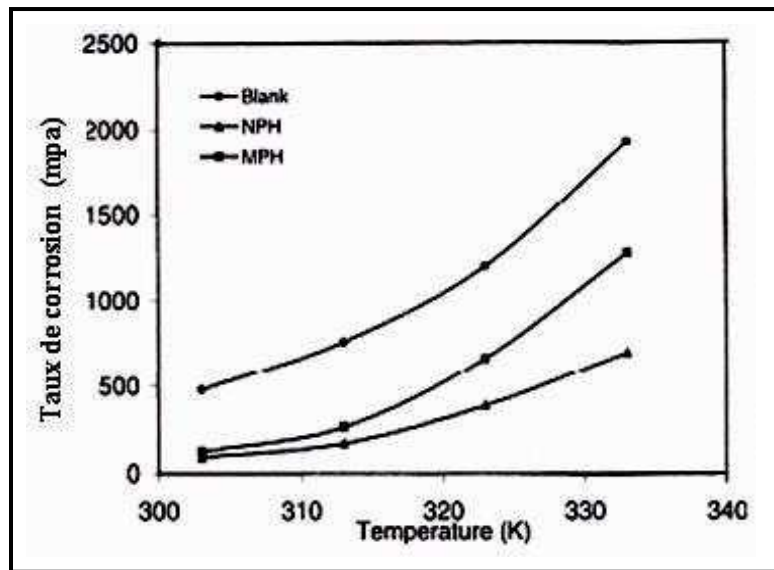


Fig.II.21 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier N80 dans une solution de 15% HCl en absence et présence des inhibiteurs [39].

# Chapitre III

---

## Matériau étudié & Méthodes expérimentales

---

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses, utilisées dans ce mémoire. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués est également donnée.

## 1-Matériau étudié

### 1-1. La composition chimique

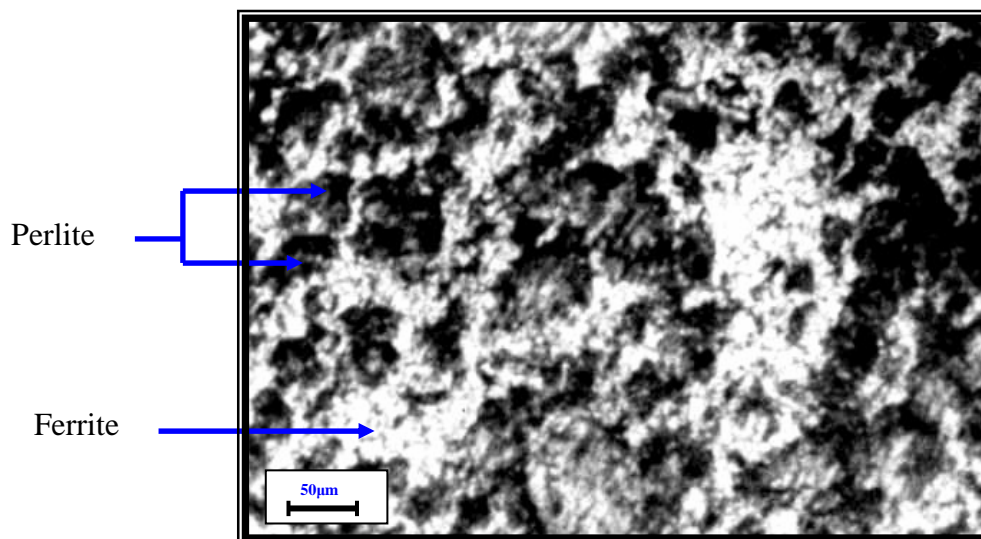
Le matériau utilisé dans cette étude est un acier au carbone de nuance N80. Ce matériau est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz (collectes de surface et tubings). Cet acier présente habituellement les propriétés de faible résistance à la corrosion. Sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant:

*Tableau.III.1. La composition chimique de l'acier N80 (en % massique)*

%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu
N80	0.24	0.22	1.19	0.013	0.004	0.036	0.021	0.028	0.006	0.017	0.011	0.019

### 1-2. La structure métallographique

La microstructure de notre matériau a été révélée après polissage au papier abrasif (120 jusqu'à 1200), suivie d'une attaque chimique avec le nital 1.5% (éthanol + 1.5 % acide nitrique). Cette attaque a mis en évidence deux phases: perlite et ferrite (Fig.III.1).



*Fig.III.1. Structure métallographique de l'acier N80*

### 1-3. La dureté

La propriété mécanique fondamentale de l'acier N80 est sa faible dureté, de l'ordre de 262.5 à 268.6 Vickers à l'état de réception, indiquant que l'acier N80 est un acier doux.

## 2-Les méthodes d'évaluation de la corrosion de l'acier

### 2-1. Tests d'immersion (La méthode de la masse perdue)

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps d'immersion  $t$  dans une solution corrosive. Le taux de corrosion est donné par la relation suivante [2]:

$$\varepsilon_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \text{ mg/cm}^{-2} \cdot \text{j}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Ou:

$\varepsilon_{\text{corr}}$  : taux de corrosion ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{j}$ )

$m_1$  : masse initiale de l'échantillon avant l'immersion (mg);

$m_2$  : masse finale de l'échantillon après l'immersion en (mg);

$S$  : surface de l'échantillon immergé dans le milieu corrosif ( $\text{cm}^2$ );

$t$  : temps d'immersion

L'efficacité inhibitrice d'un composé est donnée par la relation suivante [14] :

$$\eta\% = \frac{\Delta m - \Delta m_{\text{inh}}}{\Delta m} \times 100\%$$

### 2-2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

Dans notre étude nous utilisons la méthode stationnaire.

#### 2-2-1. Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (acier N80) et une électrode de référence (au

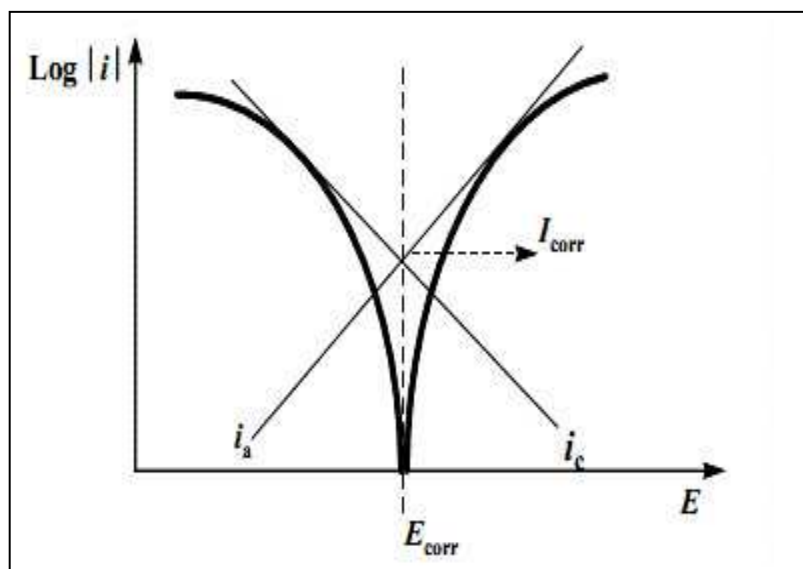
calomel saturée). On mesure le courant qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (en platine) (Fig. III.3).

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel. (Fig. III.2).



*Fig.III.2.Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.*

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (Fig. III.3.) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.



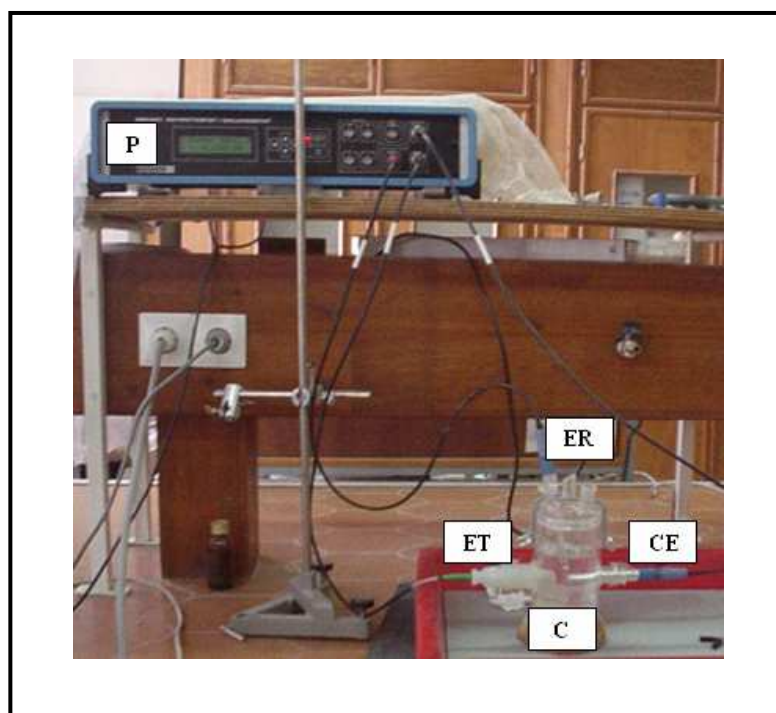
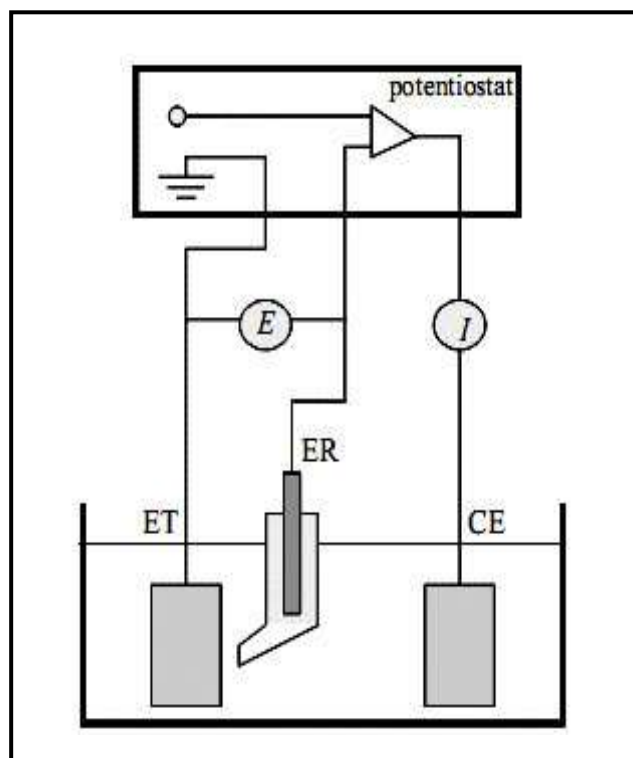


Fig. III.3. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode, C : cellule électrochimique, P : potentiostat.

### 3- Préparation des échantillons et des milieux électrolytiques

Les échantillons étudiés et les milieux électrolytiques utilisés dans ce travail, ont été préparés en deux séries comme suit:

#### 1<sup>ère</sup> série :

Cette série a été utilisée pour les tests de polarisation. Elle comporte des pièces de forme cylindrique de diamètre 14.5 mm et d'épaisseur 10 mm. Elles ont été réalisées à partir d'un tubing en acier N80 de diamètre extérieure égale à 73 mm et intérieure égale à 54.6 mm.

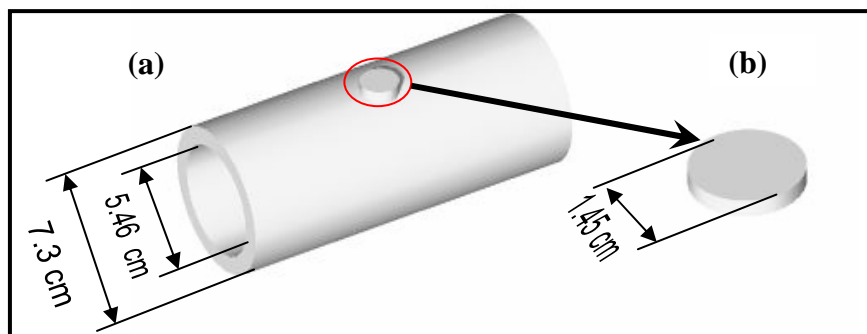
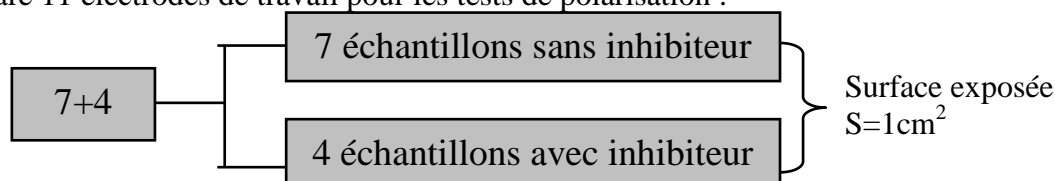


Fig.III.4. Les dimensions (a) tubing N80, (b) échantillon cylindrique.

On a préparé 11 électrodes de travail pour les tests de polarisation :



Pour les tests de polarisation, on a préparé 11 milieux différents présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Les milieux électrolytiques pour les tests de polarisation.

Milieu M	Composition chimique	pH
1	500 ml NaCl 5%	neutre
2	500 ml NaCl 5% +150 ppm inhibiteur (CHIMEC 7268)	8.24
3	500 ml NaCl 5% +300 ppm inhibiteur (CHIMEC 7268)	7.58
4	500 ml NaCl 3.5%	neutre
5	500 ml HCl 5%	0.19
6	500 ml HCl 5% +150 ppm inhibiteur (CHIMEC 7268)	1.2
7	500 ml HCl 5% +300 ppm inhibiteur (CHIMEC 7268)	2.3
8	500 ml HCl 10%	0.14
9	500 ml HCl 15%	0.10
10	500 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 12%	0.08
11	500 ml NaOH 20%	14

L'inhibiteur étudié est fourni par la société CHIMEC. Le tableau III.3 représente la composition chimique ainsi que les propriétés physiques et chimiques de l'inhibiteur.

Tableau.III.3. les propriétés physiques et chimiques de l'inhibiteur de corrosion.

Nom commercial	Description et composition chimique	Propriétés physiques et chimiques
CHIMEC	1,2,3 Triméthylbenzène (1-5 %) Solvant aromatique (40-50 %) Amines Aliphatiques (30-40 %)	Liquide à 20°C Couleur Ambre brune Odeur caractéristique Point de congélation (< -20°C) Point d'ébullition (180°C) Masse volumique à 20°C (0.93 ± 0.02) g/cm <sup>3</sup> Viscosité < 100 cp à 20°C

Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est utilisé à des concentrations comprises entre 150 et 300 ppm.

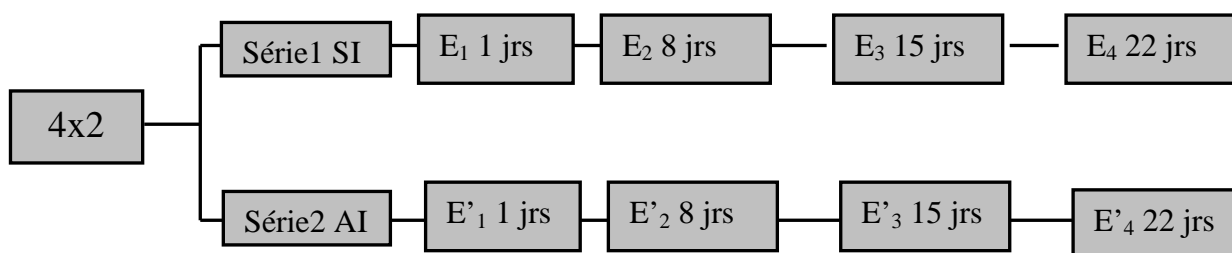
### 2<sup>ème</sup> série :

Ce groupe d'échantillons a été utilisé pour les tests de la masse perdue. Ils ont la même forme cylindrique des échantillons de la 1<sup>ère</sup> série, ils ont été réalisés aussi à partir d'un même tubing en acier N80.

On a préparé 8 échantillons :

4 échantillons dans un milieu sans inhibiteur (MSI)

4 échantillons dans un milieu avec inhibiteur (MAI).



Le but de cette méthode était de mesurer la masse perdue de chaque échantillon après une immersion dans un milieu corrosif à différentes périodes d'immersion (1, 8, 15, et 22 jours) dans un milieu NaCl 5%.

Tableau III.4. Les milieux électrolytiques pour les tests de la masse perdue.

NaCl 5%	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>
NaCl 5% + 300 ppm inhibiteur (CHIMEC 7268)	E' <sub>1</sub>	E' <sub>2</sub>	E' <sub>3</sub>	E' <sub>4</sub>

L'échantillon est enrobé de vernis sauf la surface (1cm<sup>2</sup>) exposée à la solution. La surface de l'échantillon doit être très propre, libre de toute trace de graisses ou d'oxydes ou de tout autre contaminant qui peuvent influencer sur le processus de corrosion. Avant d'être plongés dans les solutions électrolytiques, les échantillons sont polis aux papiers abrasifs jusqu'au 1200. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée et séchés à l'air.

#### 4- Description de fonctionnement de l'appareillage utilisé

Le dispositif expérimental pour les tests de polarisation comprend :

1. Un potentiostat qui permet de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques ont été obtenues en polarisant de -1000 mV (ECS) jusqu'à +1000 mV (ECS) juste après la stabilisation du potentiel libre de corrosion. Pour tous les essais, on a adopté une vitesse de balayage de 30 mV/min.
2. Une cellule électrochimique: l'échantillon, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire sont immergés dans un électrolyte et connectés à un potentiostat assisté par ordinateur. L'électrode de référence a été placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et la contre électrode (Fig. III.5).

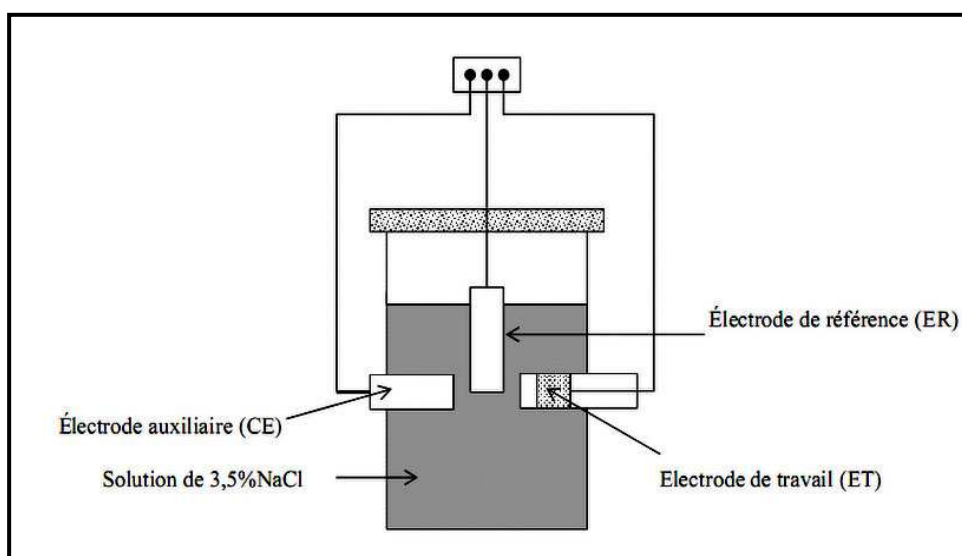


Fig.III.5. Cellule électrochimique de polarisation.

3. Un micro-ordinateur qui permet de tracer les différentes courbes  $E=f(I)$  et  $E=f(\log I)$  de polarisation et de déterminer ainsi le courant et le potentiel de corrosion à partir de ces courbes comme il est indiqué par la figure III.2.

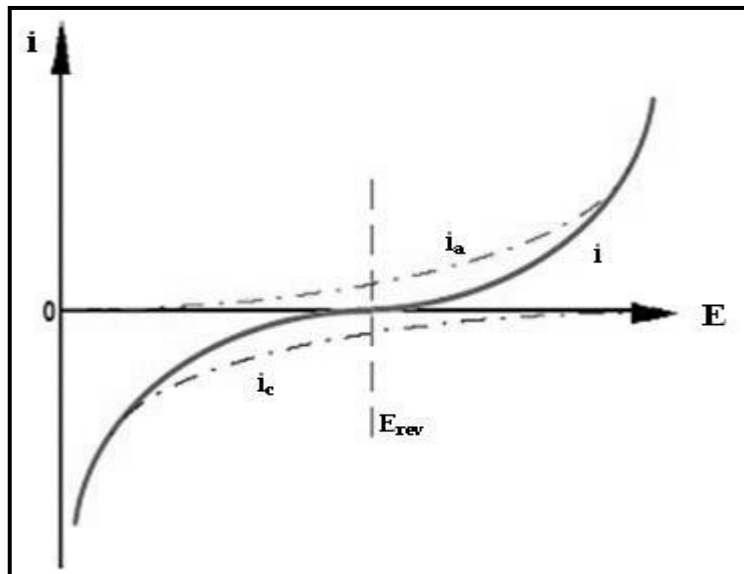


Fig.III.6. Evolution des densités du courant en fonction du potentiel à l'échelle linéaire.

Le matériel utilisé pour la manipulation de la masse perdue :

- échantillon en acier N80
- balance de précision de sensibilité (0.0001g);
- fil de suspension;
- bécher;
- brosse tendre;

Le dispositif expérimental est schématisé dans la figure III.7

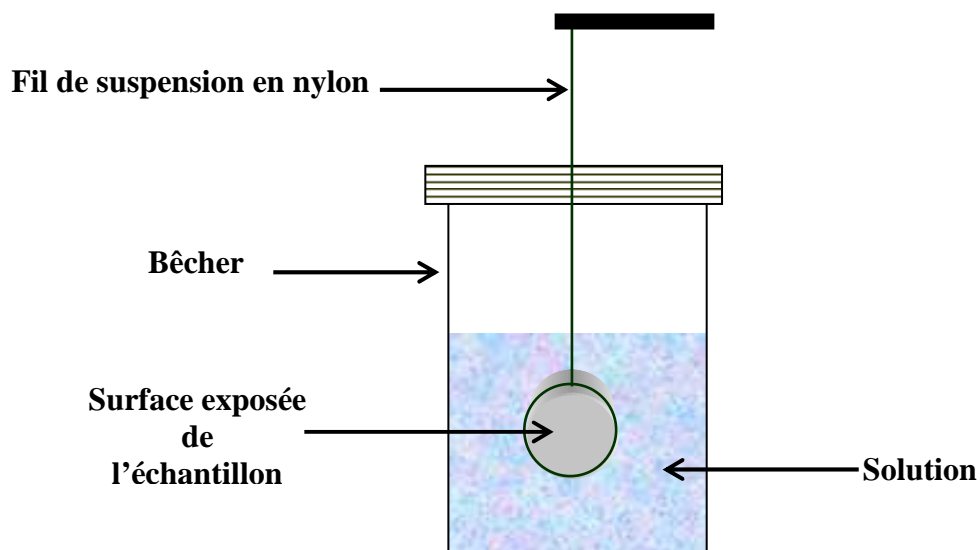
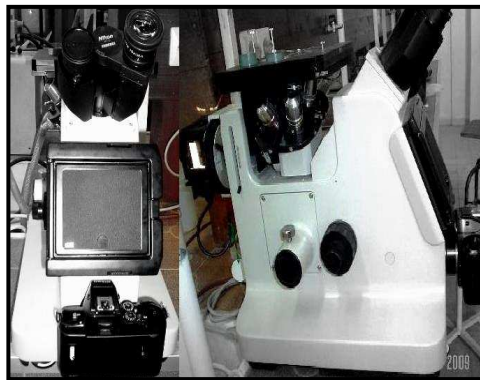


Fig.III.7. Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue

## 5- Techniques d'analyse et d'observation de la surface

La connaissance de la structure métallurgique du matériau étudié est un point essentiel pour la compréhension des phénomènes intervenant en corrosion. Les techniques utilisées pour notre étude sont la microscopie optique métallographique pour l'observation et la diffraction des rayons X pour la caractérisation des produits de corrosion.

**5-1. La microscopie optique métallographique** est utilisée afin, de déterminer la structure métallographique d'une part, et d'autre part, de caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion. Le microscope utilisé dans cette étude est un microscope (Nikon Epiphot 670405) couplé à un appareil photo numérique (Fig. III.8).



*Fig. III.8 Microscopie optique métallographique.*

**5-2. La diffraction de rayons X:** L'analyse par la technique de diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil Bruker Analytical X-ray Systems du Laboratoire des RX à l'université de Biskra. Il a été utilisé pour caractériser les produits de corrosion (Fig. III.9).



Figure.III.9. Diffractomètre de rayons X.

# Chapitre IV

---

## Résultats & discussions

---

Dans cette étude, des tests électrochimiques et des mesures de perte de masse ont été effectués pour étudier le comportement à la corrosion de l'acier N80 et caractériser l'efficacité inhibitrice d'un produit commercial Chimec, employé pour les traitements des puits pétroliers algérien.

## 1-Etude en absence d'inhibiteur

### 1-1. Effet de la concentration du réactif

En milieu aqueux, la résistance à la corrosion des aciers au carbone dépend du pH. Aux pH les plus bas, il y a réduction des protons et la corrosion est d'autant plus marquée que le milieu est acide. En milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH. En fin, en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une forte réduction de la vitesse de corrosion (Fig. IV.1) [7].

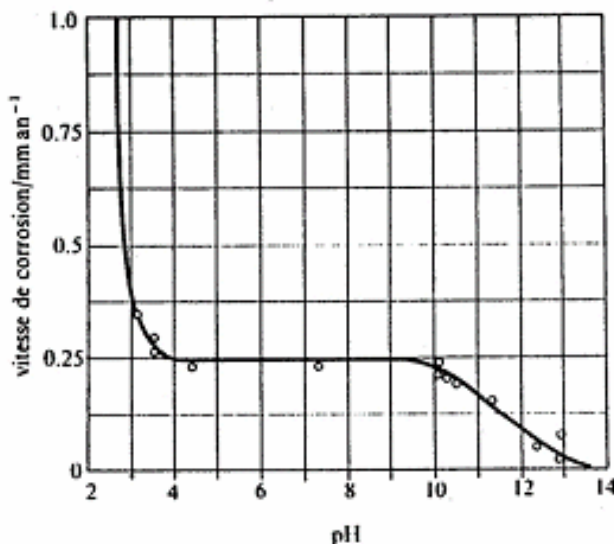


Fig. IV.1 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH [7].

#### 1-1-1. Milieu NaCl

##### 1-1-1-1. Milieu 3.5% NaCl

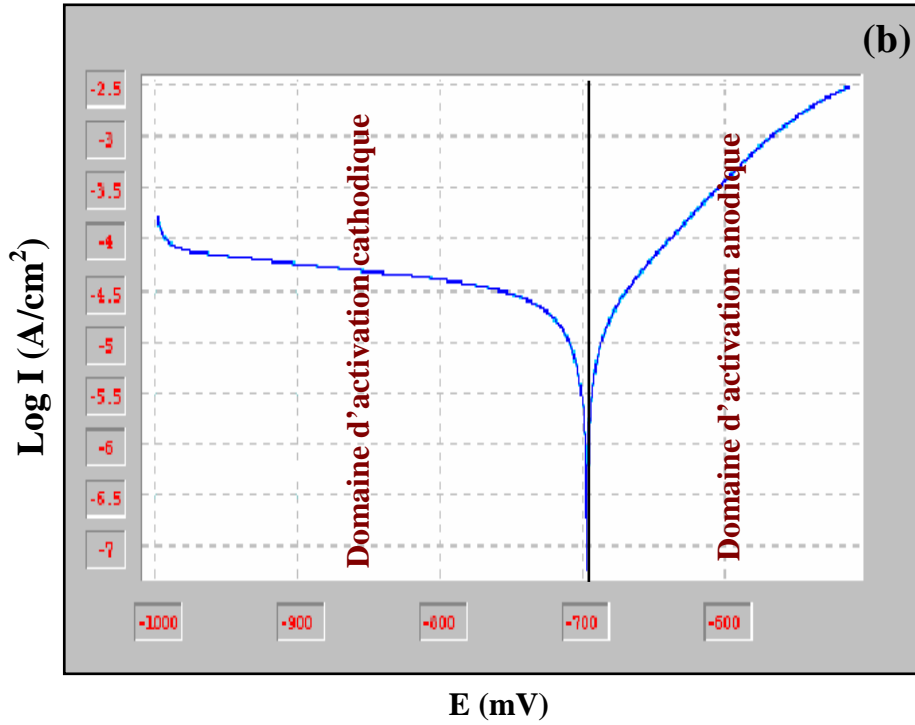
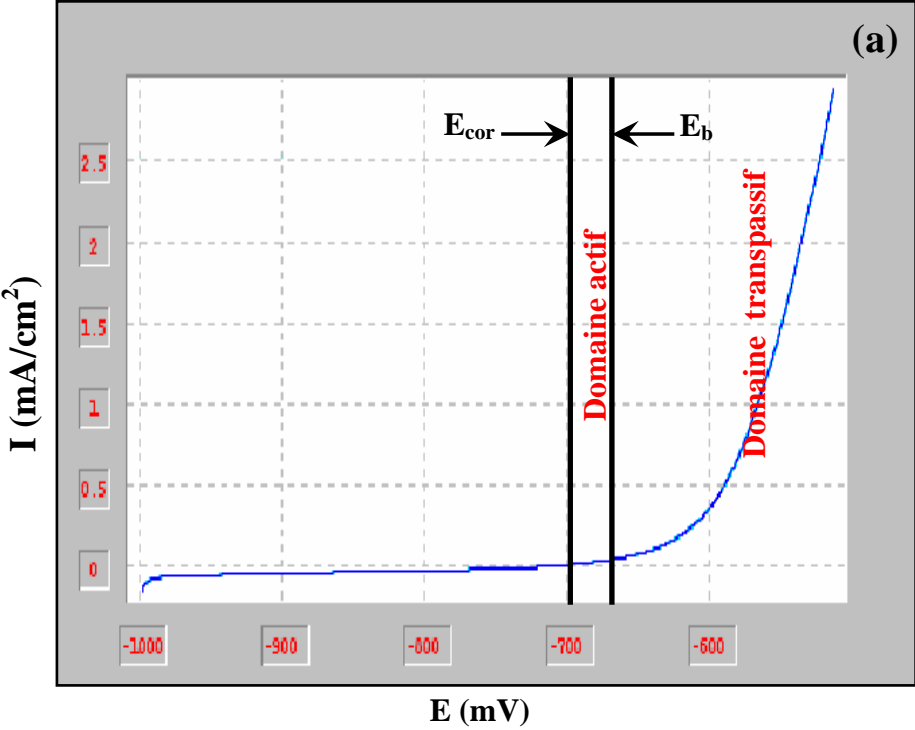
La figure IV.2 présente la courbe de polarisation pour l'acier N80 en milieu neutre NaCl 3.5%. Ces courbes se composent de deux branches, anodique et cathodique. Les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau IV.1. Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ -699 mV (Fig. IV.2.c).

Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel (Fig. IV.2.b):

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.



Au potentiel de corrosion, la réaction anodique est toujours sous le contrôle du transfert électronique tafélien.



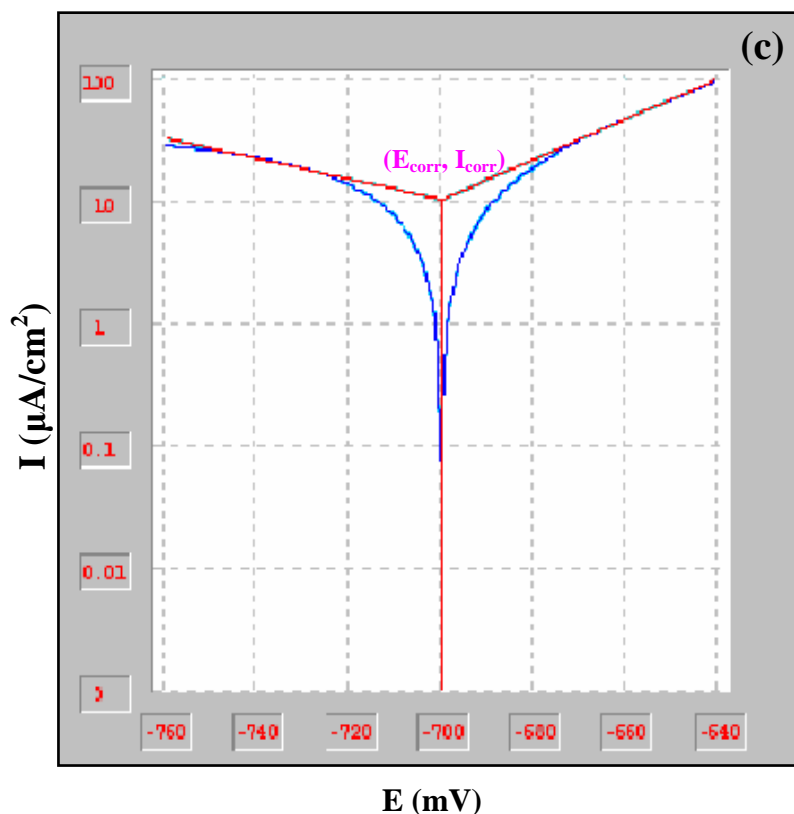


Fig.IV.2. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans NaCl 3.5% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel.

Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques et taux de corrosion de l'acier N80 dans NaCl 3.5%.

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Ba (mV)	Bc (mV)	$\epsilon_{\text{corr}}$ (mm/an)
<b>E<sub>4</sub></b>	-699	122	0.011	61.2	-124.9	0.004

L'analyse de la courbe de polarisation (la branche anodique) en échelle linéaire montre que l'on peut faire une distinction selon le potentiel de début de transpassivation  $E_b$ . On appelle potentiel de transpassivation ou de la rupture du film passif, le potentiel pour lequel le courant anodique augmente fortement.

Donc le domaine d'activation anodique comporte deux domaines de potentiel :

Un premier domaine actif entre  $E_{\text{corr}} = -699$  mV et  $E_b = -657.6$  mV (Fig. IV.2.a) correspond à la dissolution de l'acier suivant la réaction :



Les électrons produits par la dissolution active de l'acier sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique par l'oxygène dissous dans le milieu selon les réactions (a) et (b) ci-dessous.

Selon la réaction de dissolution active de l'acier des ions hydratés  $\text{Fe}^{2+}$  se forment et passent dans la solution.

La polarisation anodique augmente la vitesse de dissolution active jusqu'au potentiel situé à  $-657.6 \text{ mV}$ . Au-delà, le courant augmente fortement (Fig. IV.2.a).

La cinétique de réaction suit à l'équation de Butler-Volmer. La densité de courant anodique augmente régulièrement avec le potentiel.

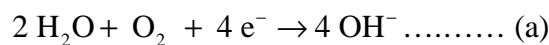
Le premier domaine actif est petit et se situe entre  $-699$  et  $-657.6 \text{ mV}$ . Le mode de corrosion dans ce domaine est uniforme et sa vitesse vaut  $I_{\text{corr}}=0.011 \text{ mA/cm}^2$ . C'est une vitesse lente en raison de la limitation de la corrosion par le transport de l'oxydant ( $\text{O}_2$ ).

Un deuxième domaine de dissolution transpassif: pour des potentiels supérieurs ou égaux à  $E_b$ , le courant augmente à nouveau, indiquant la dissolution transpassive de l'acier, l'état de surface n'est pas uniforme, la formation de piqûres est due à la dissolution transpassive, donc le mode de corrosion dans ce domaine est par piqûres. On observe que le potentiel de début de transpassivation est très bas  $E_b= -657.6 \text{ mV}$  ce qui augmente le risque de la formation rapide de piqûres de corrosion  $\Delta E=41.40 \text{ mV}$ , donc la résistance à la corrosion par piqûres dans ce cas est faible.

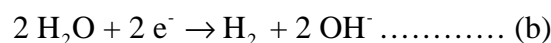
Entre le domaine actif et le domaine transpassif aucune stabilité de courant n'est remarquée, le courant augmente fortement au potentiel de la rupture du film passif  $E_b$ , ce qui signifie qu'il n'y a pas une passivité stable de l'acier dans une solution de 3.5% NaCl.

La branche cathodique de la courbe de polarisation montre que c'est peut être scindée en deux parties :

- un premier domaine relatif à un plateau de courant correspond à la densité de courant limite de la réduction de l'oxygène selon le bilan réactionnel :



- un second domaine observable vers les potentiels les plus négatifs où se manifeste une croissance nette du courant correspondant à la réaction de réduction de l'eau suivant la réaction:



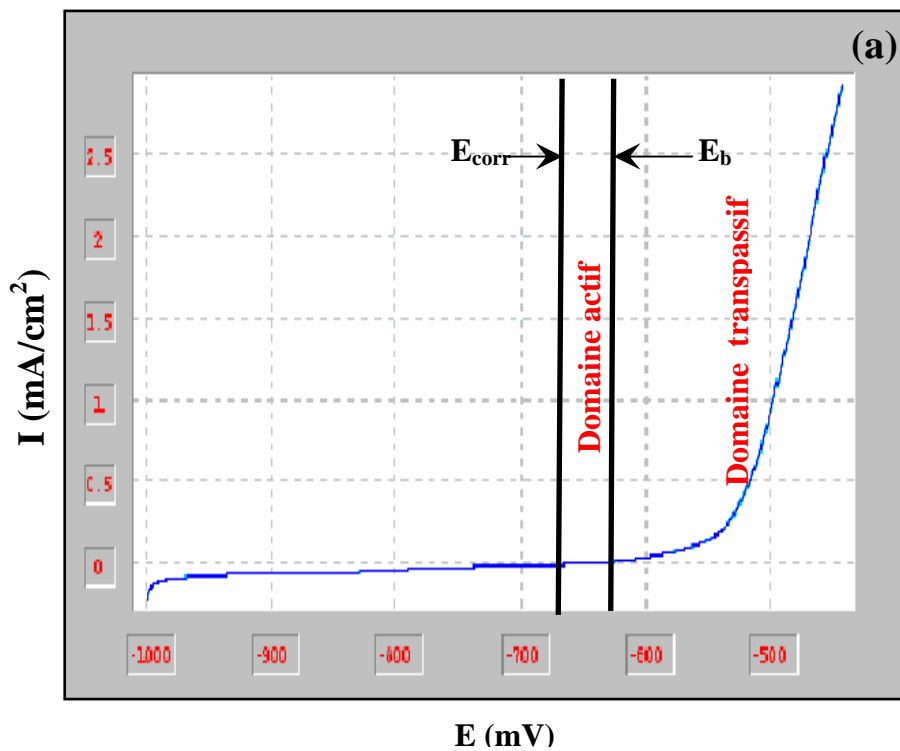
La réaction cathodique n'est pas sous le contrôle de transfert électronique tafélien parce qu'il y a une limitation de transport de l'oxydant. La cinétique des réactions suit l'équation de Butler-Volmer.

### 1-1-1-2. Milieu NaCl 5%

La figure IV.3 présente les courbes de polarisation pour l'acier N80 en milieu neutre NaCl 5%. Ces courbes se composent de deux branches, anodique et cathodique. Les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau IV.2. Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ  $-622.3$  mV (Fig. IV.3. c) Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel (Fig. IV.3.b.):

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

Au potentiel de corrosion la réaction anodique est sous le contrôle du transfert électronique tafélien.



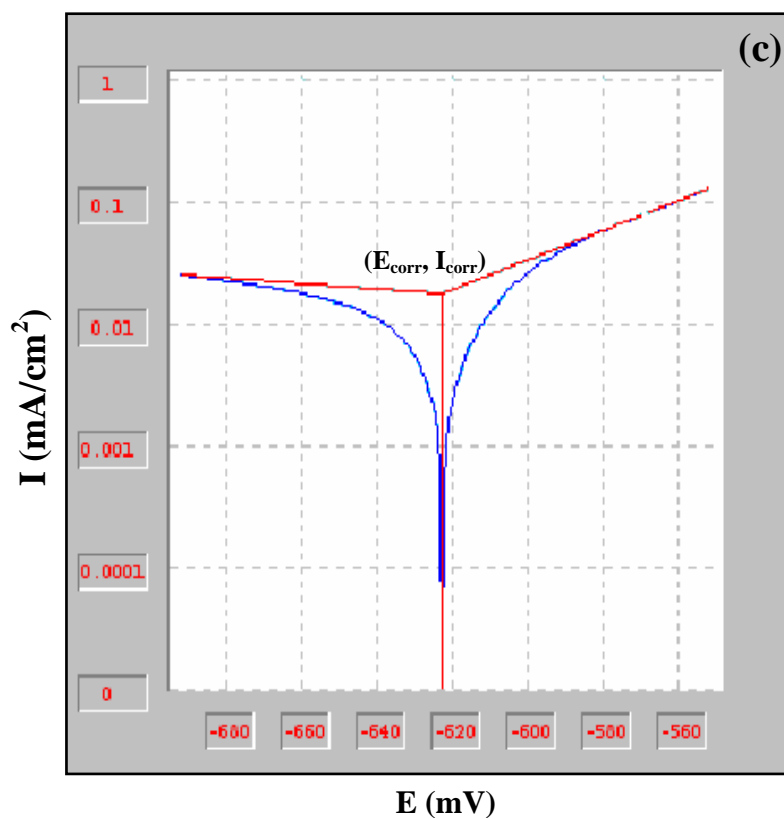
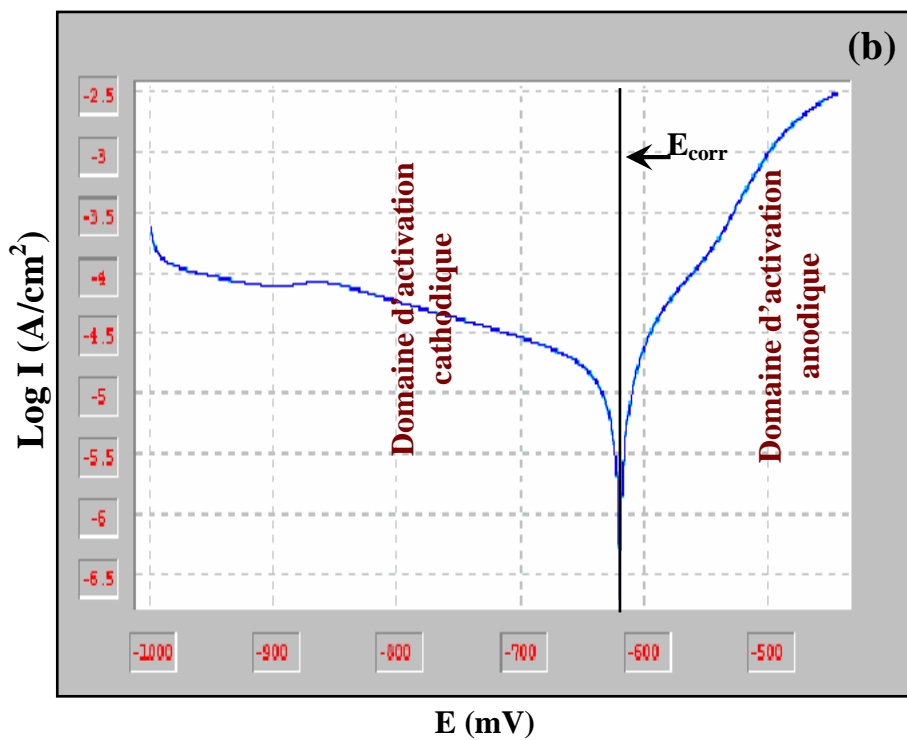


Fig.IV.3. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans NaCl 5% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques et taux de corrosion de l'acier N80 dans NaCl 5%.

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Ba (mV)	Bc (mV)	$\epsilon_{\text{corr}}$ (mm/an)
<b>E<sub>1</sub></b>	-622.3	116	0.0182	82.3	-263.5	0.007

La branche anodique de la courbe de polarisation comporte deux domaines de potentiel :

Un premier domaine actif entre  $E_{\text{corr}}=-622.3$  et  $E_b= -587.6$  mV (Fig. IV.3.a) correspond à la dissolution de l'acier suivant la réaction :



Les électrons produits par la dissolution active de l'acier consommés afin de maintenir l'équilibre électronique par l'oxygène dissous dans le milieu selon les réactions (a) et (b).

Selon la réaction de dissolution active de l'acier les ions solubles  $\text{Fe}^{2+}$ , se forment et passent dans la solution.

La polarisation anodique augmente la vitesse de dissolution active jusqu'au potentiel situé à  $-587.6$  mV. Au-delà, le courant augmente fortement (Fig. IV.3. a).

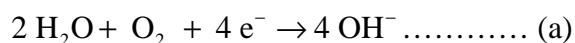
La cinétique de réaction suit l'équation de Butler-Volmer. La densité de courant anodique augmente avec le potentiel. Le premier domaine actif est petit entre  $-622.3$  et  $-587.6$  mV et dans un premier temps, la corrosion est uniforme et sa vitesse ( $I_{\text{corr}}=0.0182\text{mA}/\text{cm}^2$ ) est lente en raison toujours de la limitation de la corrosion par le transport de l'oxydant ( $\text{O}_2$ ).

Un deuxième domaine transpassif: pour des potentiels supérieurs ou égaux à  $E_b$ , le courant augmente à nouveau, indiquant la dissolution transpassive de l'acier, l'état de surface de l'acier n'est pas uniforme, la formation des piqûres est due à la dissolution transpassive, donc le mode de corrosion dans ce domaine est par piqûre. On observe que le potentiel de début de transpassivation est très bas  $E_b= -587.6$  mV ce qui augmente l'initiation de la corrosion par piqûres  $\Delta E=34.7$  mV, donc la résistance à la corrosion par piqûres dans ce cas est très faible.

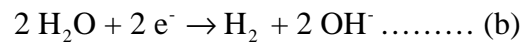
Entre le domaine actif et le domaine transpassif on ne remarque aucune stabilité de courant. Ce dernier augmente fortement jusqu'au potentiel de piqûres  $E_b$ . Ce qui signifie qu'il n'y a pas une passivité efficace de l'acier dans une solution de NaCl 5%.

La branche cathodique de la courbe de polarisation montre qu'elle peut être scindée en deux parties :

- un premier domaine relatif à un plateau de courant qui correspond à la densité de courant limite de diffusion provenant de la réduction de l'oxygène selon le bilan réactionnel :



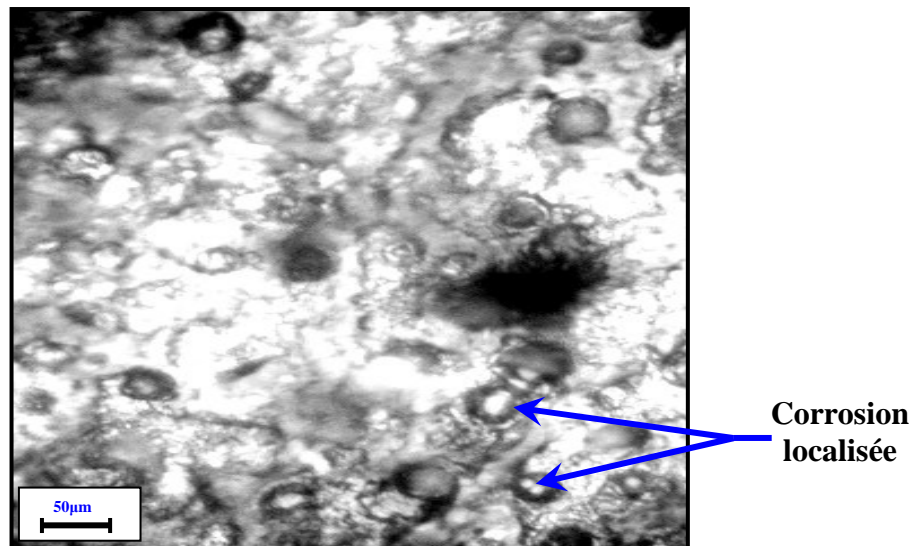
- le second domaine est observable vers les potentiels plus négatifs où se manifeste une croissance nette du courant correspondant à la réaction de réduction de l'eau suivant la réaction :



La réaction cathodique n'est pas sous le contrôle de transfert électronique tafélien parce qu'il y a une limitation de transport de l'oxydant et la cinétique des réactions suit l'équation de Bulter-Volmer.

### Morphologie de la surface

La Figure IV.4 présente une image obtenue par microscopie optique après 120 heures d'immersion dans le milieu NaCl 5%.



*Fig.IV.4. Etat de surface de l'acier N80 après 120 heures d'immersion dans NaCl 5%.*

Nous pouvons remarquer que le mode de corrosion de l'acier N80 dans NaCl 5% (Fig. IV.4) est localisé.

### Diffraction des rayons X

La figure IV.5. présente l'enregistrement des diffractogrammes de rayons X de l'acier N80 avant et après l'immersion en milieu NaCl 5%. Ils montrent la croissance de nouveaux pics. Ces résultats indiquent la formation des produits de corrosion sur la surface de l'acier après la corrosion, et que ces produits sont essentiellement d'oxyhydroxydes de fer et des carbonates complexes [11].

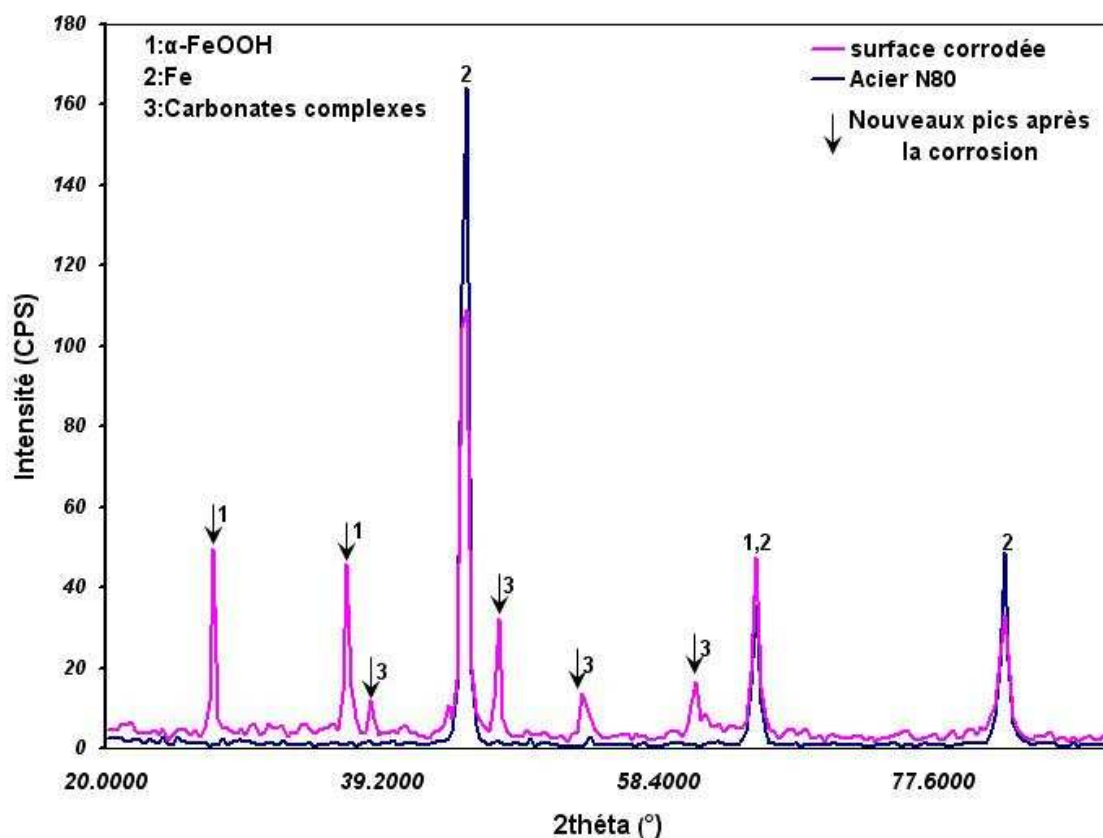


Fig.IV.5. Diffractogrammes enregistrés avant et après 120 heures d'immersion de l'acier N80 en milieu NaCl.

### 1-1-1-3. L'effet de la concentration

Le tableau suivant rassemble les résultats de test de polarisation dans les milieux : NaCl 3.5% et NaCl 5%

Tableau IV.3 : Résultats de la polarisation de l'acier N80.

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Ba (mV)	Bc (mV)	$\epsilon_{\text{corr}}$ (mm/an)	$\Delta E$ (mV)
<b>E<sub>1</sub> (NaCl 5%)</b>	-622.3	116	0.0182	82.3	-263.5	0.007	34.7
<b>E<sub>4</sub> (NaCl 3.5%)</b>	-699	122	0.011	61.2	-124.9	0.004	41.40

La figure IV.6 présente les courbes de polarisation superposées de l'acier N80 dans NaCl 3.5% et NaCl 5%.



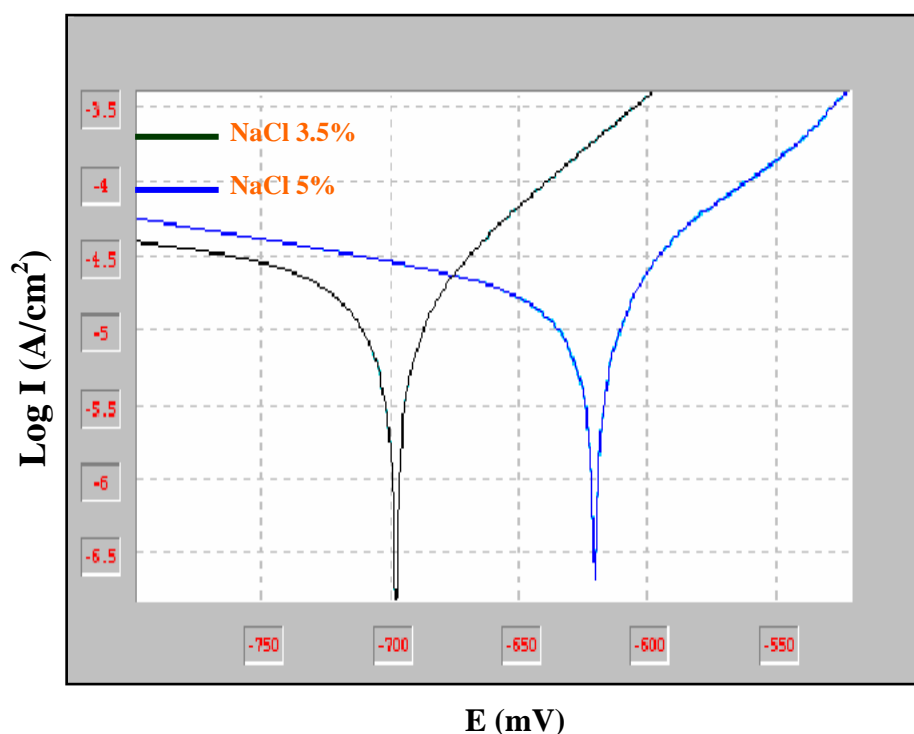


Fig. IV.6. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans NaCl pour deux différentes concentrations (échelle logarithmique).

La vitesse de corrosion pour les deux échantillons est égale à  $0.0182 \text{ mA/cm}^2$  pour la concentration 3.5% et  $0.011 \text{ mA/cm}^2$  pour 5%. On observe que la vitesse de corrosion augmente avec la concentration, mais cette augmentation est faible due à une corrosion limitée par le transport de  $\text{O}_2$  dissous dans la solution. L'allure générale des deux courbes de polarisation est similaire et montre que la cinétique de corrosion dans ces conditions est régie par transfert de charges (Fig.IV.6). La grande différence que l'on peut noter est le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) qui est plus négatif dans la solution NaCl 3.5% que NaCl 5% (Fig. IV.6).

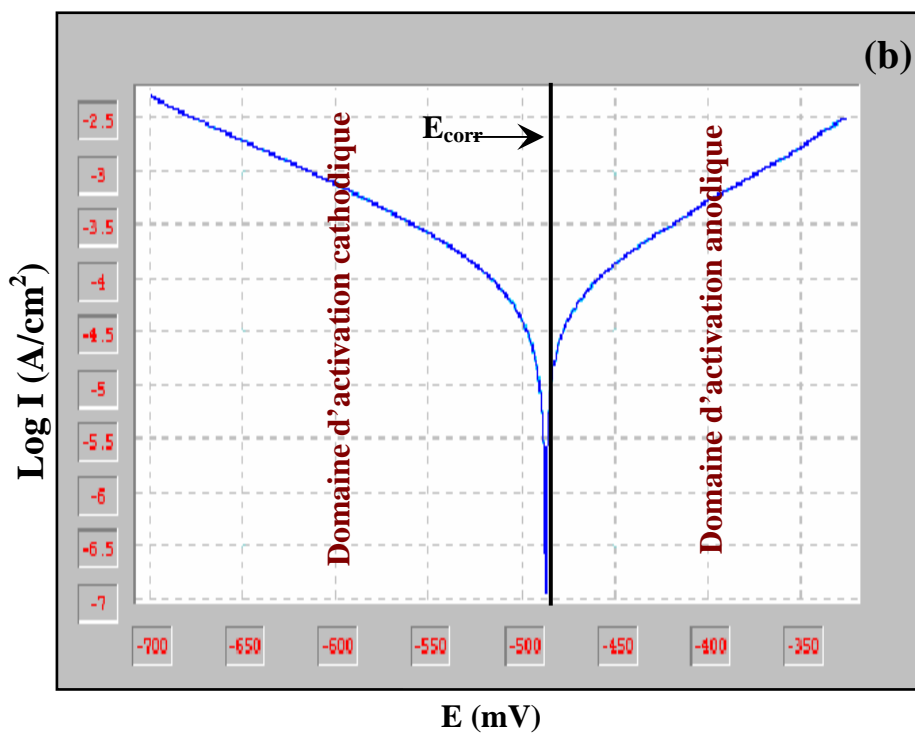
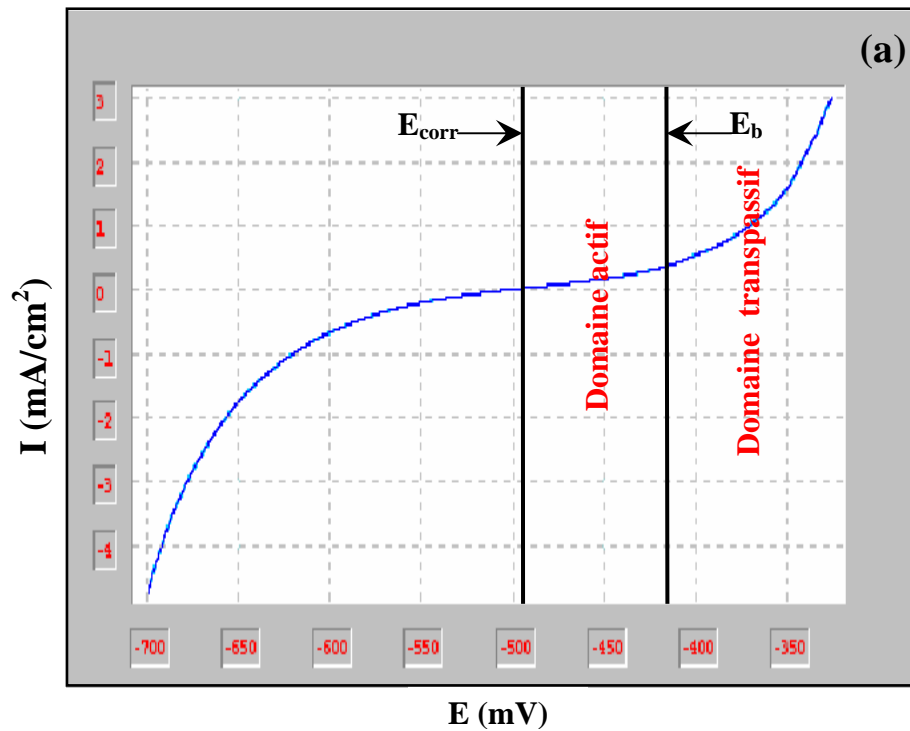
### 1-1-2. Milieu HCl

#### 1-1-2-1. Milieu HCl 5%

La figure IV.7 présente les courbes de polarisation pour l'acier N80 dans un milieu acide HCl 5%. Ces courbes se composent de deux branches, anodique et cathodique. Les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau IV.4. Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l'acier est d'environ  $-488.9 \text{ mV}$  (Fig.IV.7. c) Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel (Fig.IV.7.b):

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène et de l'hydrogène contrôle le processus cathodique
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

Au potentiel de corrosion, les réactions anodique et cathodique sont sous le contrôle du transfert électronique tafélien (Fig. IV.7.b).



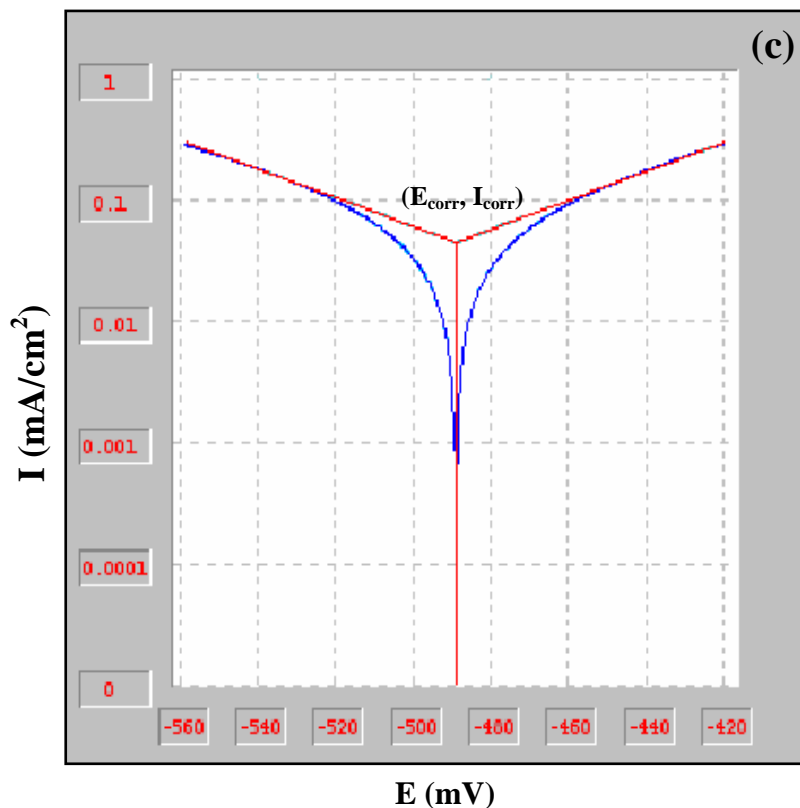


Fig.IV.7. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans HCl 5% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel.

Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques et taux de corrosion de l'acier N80 dans HCl 5%.

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$B_a$ (mV)	$B_c$ (mV)	$\epsilon_{\text{corr}}$ (mm/an)
<b>E<sub>5</sub></b>	-488.9	324.9	0.0463	83.7	-86.6	0.017

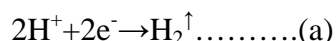
Le domaine d'activation anodique peut être scindée en deux parties :

Un premier domaine situé entre  $E_{\text{corr}} = -488.9$  et  $E_b = -412.24$  mV c'est le domaine actif, qui correspond à la dissolution de l'acier suivant la réaction :



Les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  se forment et passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  et les électrons produits par la dissolution active de l'acier sont

consommés afin de maintenir l'équilibre électronique par les protons du milieu selon la réaction de réduction :

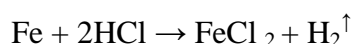


et par l'oxygène dissous (milieu aéré) selon l'équation :



La cinétique des réactions suit généralement l'équation Butler-Volmer.

L'attaque de l'acier par HCl mène à la formation du chlorure ferreux selon la réaction chimique :



Le premier domaine actif est petit et se situe entre -488.9 et -412.24 mV et le mode de corrosion dans ce domaine est uniforme et sa vitesse est  $I_{\text{corr}} = 0.0463 \text{ mA/cm}^2$ .

Un deuxième domaine transpassif: pour des potentiels supérieurs ou égaux à  $E_b$ , le courant augmente de nouveau, indiquant la dissolution transpassive de l'acier, l'état de surface de l'acier n'est pas uniforme, la formation des piqûres est due à la dissolution transpassive, donc le mode de corrosion dans ce domaine est par piqûres. La présence de chlorures conduit à la formation de chlorure ferreux, ce qui accélère l'amorçage et la propagation des piqûres. On observe que le potentiel de début de transpassivation est très bas  $E_b = -412.24 \text{ mV}$  ce qui augmente le risque de la formation rapide des piqûres de corrosion  $\Delta E = 76.66 \text{ mV}$ , donc la résistance à la corrosion par piqûre dans ce cas est très faible et l'acier est sensible à la corrosion par piqûre en HCl 5%.

On observe que dans le domaine d'activation anodique aucune stabilité de courant, ce dernier augmente fortement au potentiel de la rupture de film passif  $E_b$ . Ce qui signifie qu'il n'y a pas une passivité de l'acier dans une solution de HCl 5%.

Le domaine d'activation cathodique correspond à la réduction des protons  $\text{H}^+$  (éq. (a)) et de l'oxygène dissous d'une faible quantité (réaction supplémentaire) (éq.(b)).

Dans ce cas, la branche cathodique se présente sous forme de droite de Tafel indique que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

### Morphologie de la surface

La Figure IV.8 présente une image obtenue par microscopie optique après 120 heures d'immersion en milieu HCl 5%.

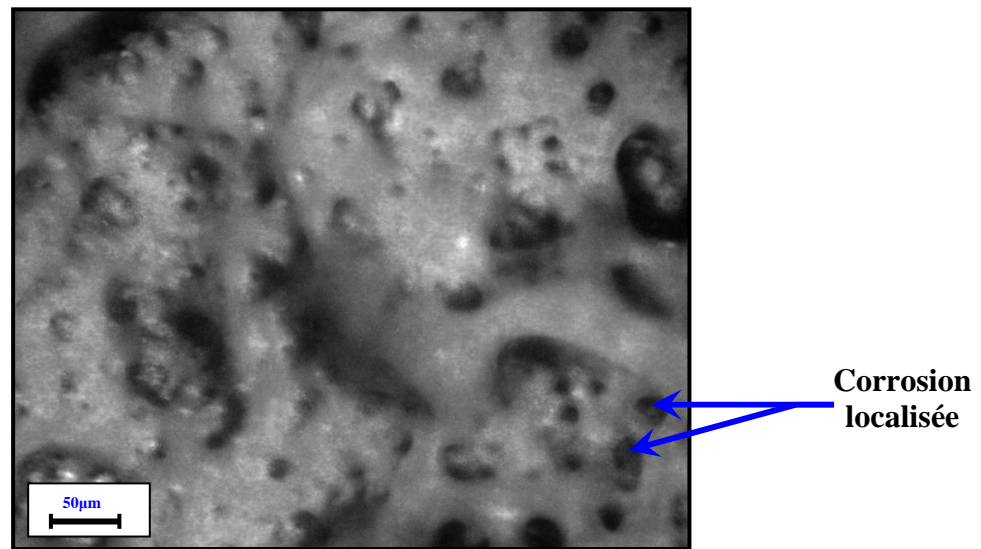


Fig.IV.8 L'état de surface de l'acier N80 dans HCl 5% après 120 heures d'immersion.

Nous pouvons remarquer que le mode de corrosion de l'acier N80 dans HCl 5% (Fig.IV.8) est localisé.

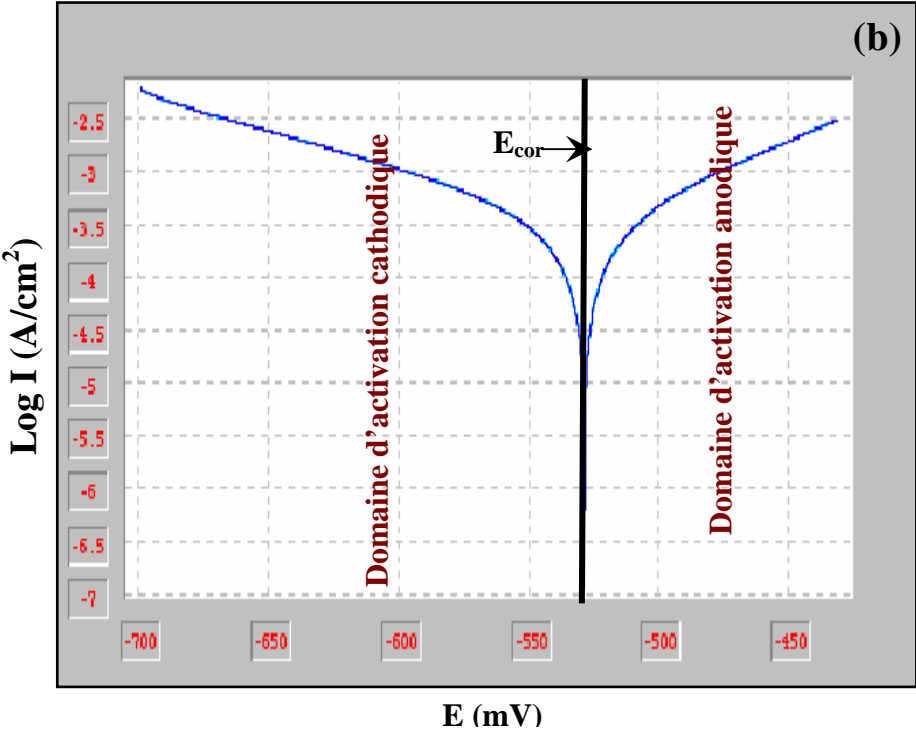
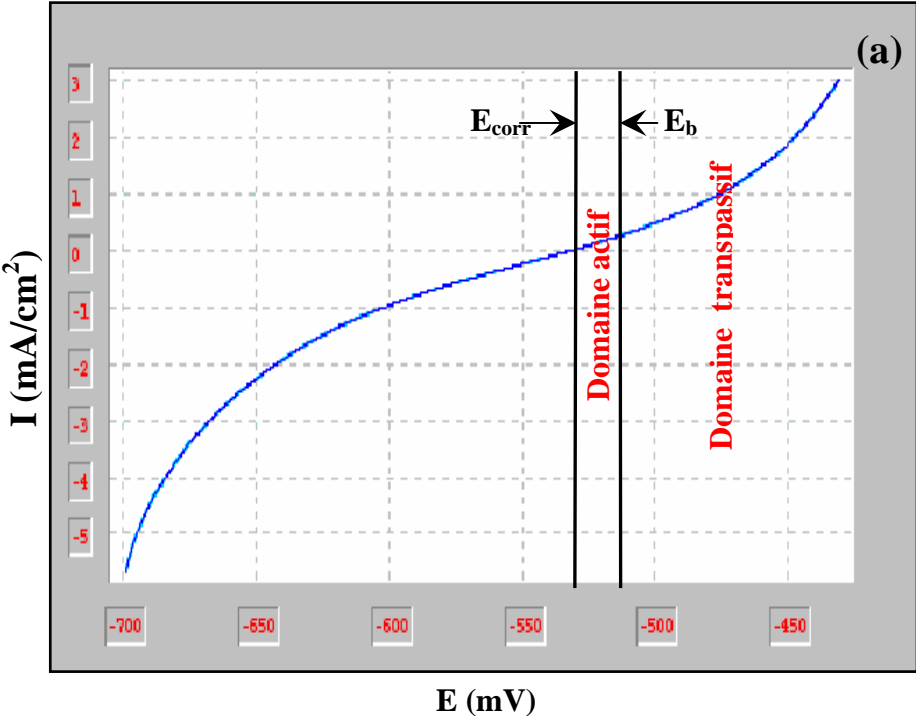
#### 1-1-2-2. Milieu HCl 10%

La figure IV.9 présente les courbes de polarisation pour l'acier N80 dans un milieu acide HCl 10%. Ces courbes se composent de deux branches, anodique et cathodique. Les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau IV.5. Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ  $-529.9$  mV (Fig. IV.9 c)

Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel (Fig.IV.9.b):

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène et de l'hydrogène contrôle le processus cathodique
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

Au potentiel de corrosion, les réactions anodique et cathodique sont sous le contrôle du transfert électronique tafélien (Fig. IV.9.b).



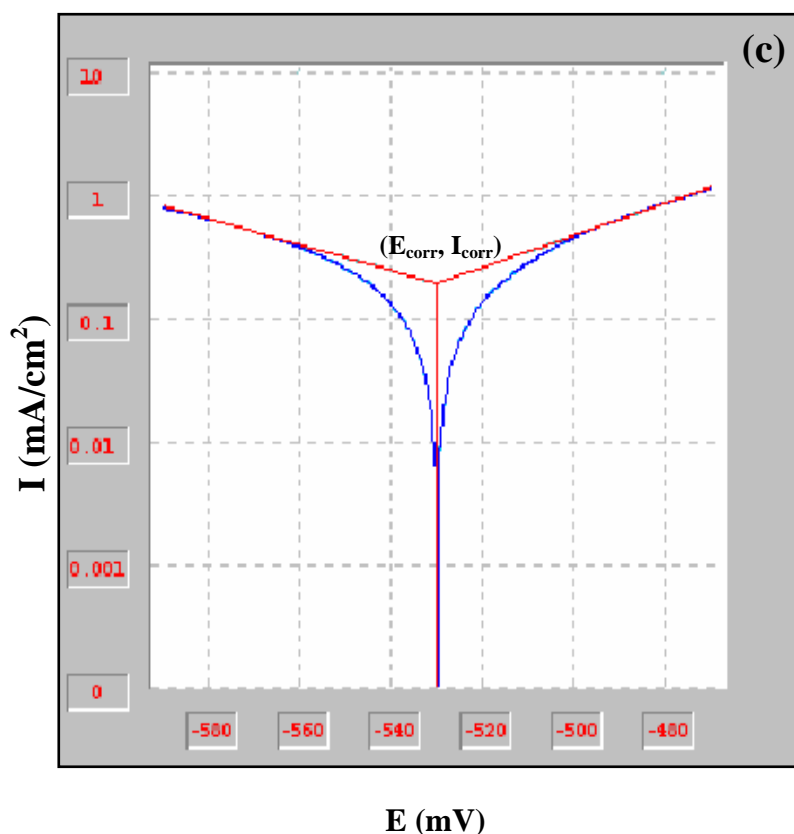


Fig.IV.9. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans HCl 10% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) l'extrapolation des droites de Tafel.

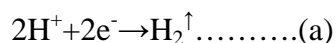
Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques et taux de corrosion de l'acier N80 dans HCl 10%.

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$B_a$ (mV)	$B_c$ (mV)	$\epsilon_{\text{corr}}$ (mm/an)
<b>E<sub>8</sub></b>	-529.9	73.21	0.196	76.1	-95.2	0.074

Le domaine d'activation anodique montre que peut être scindée en deux parties :  
Un premier domaine actif situé entre  $E_{\text{corr}} = -529.9$  et  $E_b = -505.6$  mV, qui correspond à la dissolution de l'acier suivant la réaction :



Les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  se forment et passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  et les électrons produits par la dissolution active de l'acier sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique par les protons du milieu selon la réaction de réduction :

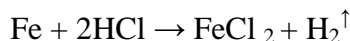


et par l'oxygène dissous (milieu aéré) selon l'équation :



La cinétique des réactions suit généralement l'équation de Butler-Volmer.

L'attaque de l'acier par HCl mène à la formation du chlorure ferreux selon la réaction chimique :



Le premier domaine actif se situe entre -529.9 et -505.6 mV et le mode de corrosion est uniforme et sa vitesse est  $I_{\text{corr}} = 0.196 \text{ mA/cm}^2$ .

Le deuxième domaine transpassif: pour des potentiels supérieurs ou égaux à  $E_b$ , le courant augmente à nouveau, indiquant la dissolution transpassive de l'acier, l'état de surface de l'acier n'est pas uniforme, la formation des piqûres est due à la dissolution transpassive, donc le mode de corrosion dans ce domaine est par piqûres. La présence de chlorures conduit à la formation de chlorure ferreux, ce qui accélère l'amorçage et la propagation des piqûres. On observe que le potentiel de début de transpassivation est très bas  $E_b = -505.6 \text{ mV}$  ce qui augmente le risque de la formation rapide des piqûres de corrosion  $\Delta E = 24.4 \text{ mV}$ , donc la résistance à la corrosion par piqûres dans ce cas est très faible et l'acier est plus sensible dans le milieu HCl 10%.

Aucune stabilité de courant n'est observée dans le domaine d'activation anodique. Le courant augmente fortement au potentiel de la rupture du film passif  $E_b$ , ce qui signifie que dans le milieu HCl 10%, l'acier N80 ne manifeste pas de passivation efficace.

### 1-1-2-3. Milieu HCl 15%

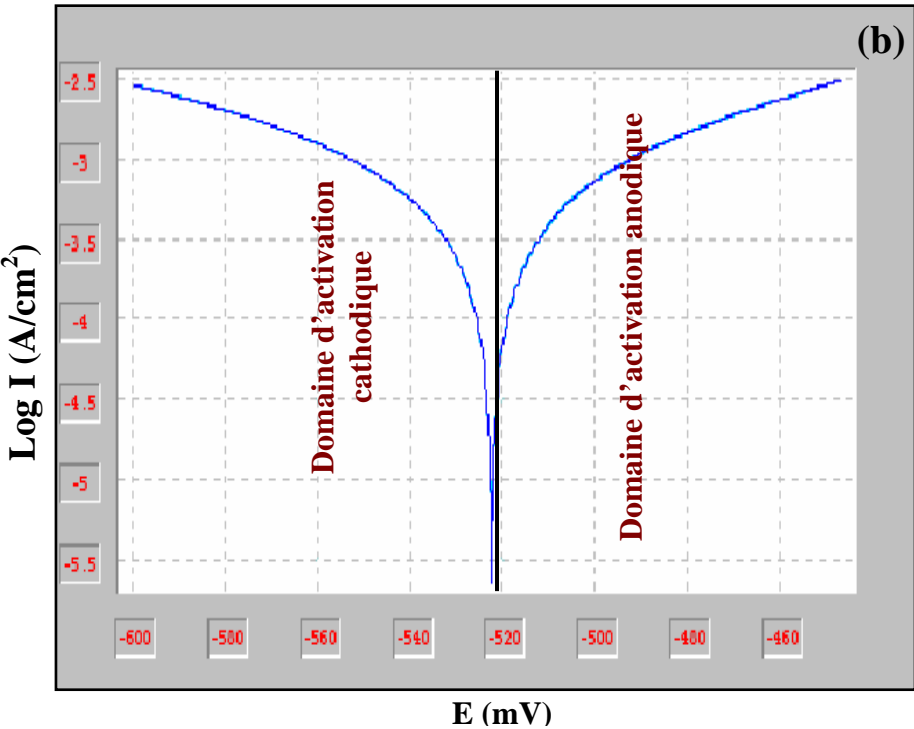
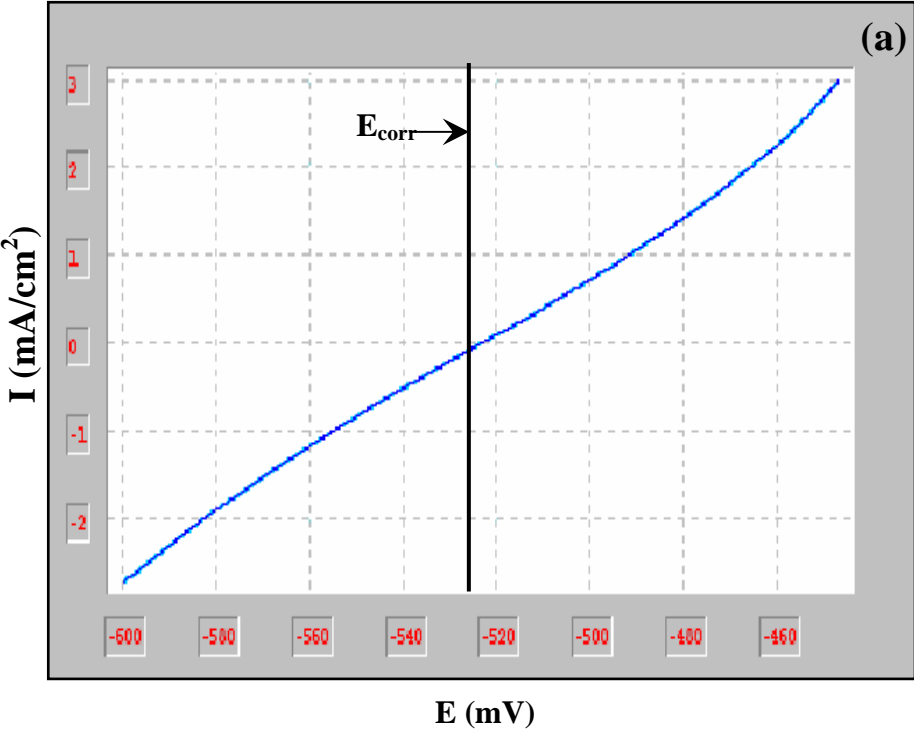
La figure IV.10 présente les courbes de polarisation pour l'acier N80 dans le milieu acide HCl 15%. Ces courbes se composent de deux branches, anodique et cathodique. Les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau IV.6. Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ -523mV (Fig.IV.10. c)

Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel (Fig.IV.10.b.):

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène et de l'hydrogène contrôle le processus cathodique
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

Au potentiel de corrosion les réactions anodique et cathodique sont sous le contrôle du transfert électronique tafélien (Fig. IV.10.b).





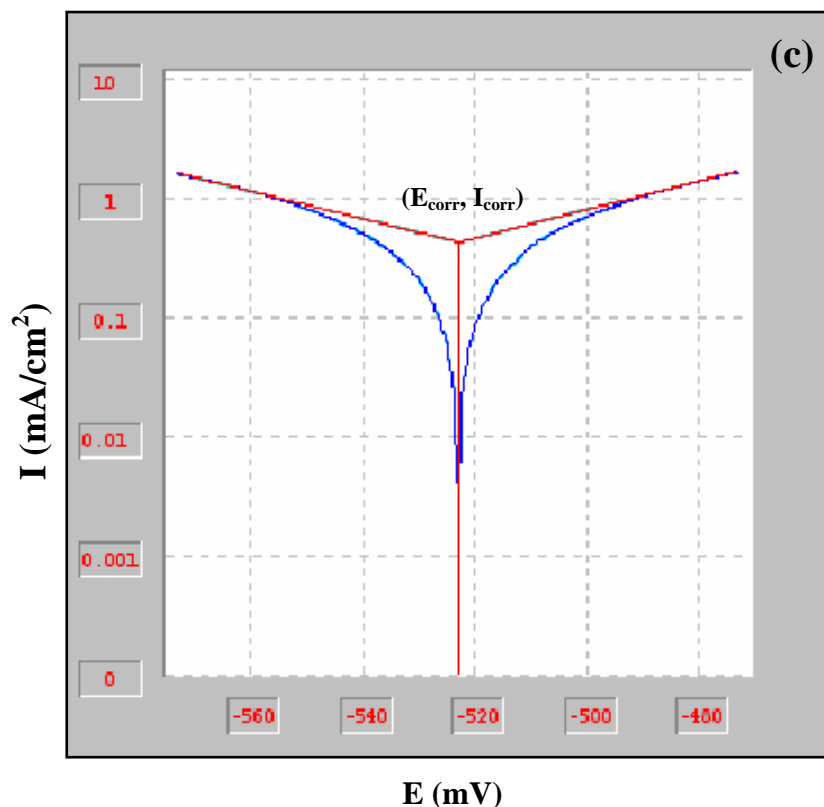


Fig.IV.10. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans HCl 15% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel.

Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques et taux de corrosion de l'acier N80 dans HCl 15%..

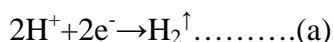
Echantillon	$E_{corr} (i=0)$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Ba (mV)	Bc (mV)	$\epsilon_{corr}$ (mm/an)
<b>E<sub>9</sub></b>	-523	33.97	0.435	83.9	-86.3	0.164

Le domaine d'activation anodique montre que peut être scindée en deux parties :

Un premier domaine situé entre  $E_{corr} = -523$  et  $E_b = -510.6$  mV est le domaine actif, correspond à la dissolution de l'acier suivant la réaction :



Les ions ferreux  $Fe^{2+}$  se forment et passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques  $Fe^{3+}$  et les électrons produits par la dissolution active de l'acier consommés afin de maintenir l'équilibre électronique par les protons de milieu selon la réaction de réduction :

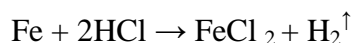


et par l'oxygène dissous (milieu aéré) selon l'équation :



La cinétique des réactions suit généralement l'équation de Butler-Volmer.

L'attaque de l'acier par HCl mène à la formation de chlorure ferreux selon la réaction chimique :



Le premier domaine actif est situé entre -523 et -510.6 mV et le mode de corrosion dans ce domaine est uniforme et sa vitesse est  $I_{\text{corr}} = 0.435 \text{ mA/cm}^2$ .

Un deuxième domaine transpassif : pour des potentiels supérieurs ou égaux à  $E_b$ , le courant augmente de nouveau, indiquant la dissolution transpassive de l'acier, l'état de surface de l'acier n'est pas uniforme, la formation des piqûres due à la dissolution transpassive, donc le mode de corrosion dans ce domaine est par piqûres. La présence de chlorures conduit à la formation de chlorure ferreux, ce qui accélère l'amorçage et la propagation des piqûres. On observe que le potentiel de début de transpassivation est très bas  $E_b = -510.6 \text{ mV}$  ce qui augmente le risque de la formation rapide des piqûres de corrosion  $\Delta E = 12.4 \text{ mV}$ , donc la résistance à la corrosion par piqûres dans ce cas est très faible et l'acier est beaucoup plus sensible à la corrosion par piqûres dans le milieu HCl 15% que dans les deux autres milieux.

Dans le domaine d'activation anodique on n'a observé aucune stabilité de courant, ce dernier augmente fortement au potentiel de la rupture de film passif  $E_b$ , ce qui signifie qu'il n'y a pas une passivité efficace de l'acier N80 dans une solution de HCl 15%.

#### 1-1-2-4. L'effet de la concentration

Le tableau IV.7 rassemble les résultats de test de polarisation dans les milieux: HCl 5%, HCl 10% et HCl 15%.

Tableau IV.7 : Résultats de la polarisation de l'acier N80.

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Ba (mV)	Bc (mV)	$\epsilon_{\text{corr}}$ (mm/an)
E <sub>5</sub> (HCl 5%)	-488.9	324.9	0.0463	83.7	-86.6	0.017
E <sub>8</sub> (HCl 10%)	-529.9	73.21	0.196	76.1	-95.2	0.074
E <sub>9</sub> (HCl 15%)	-523	33.97	0.435	83.9	-86.3	0.164

La figure IV.11 représente les courbes de polarisation superposées de l'acier N80 dans HCl 5%, HCl 10% et HCl 15%.

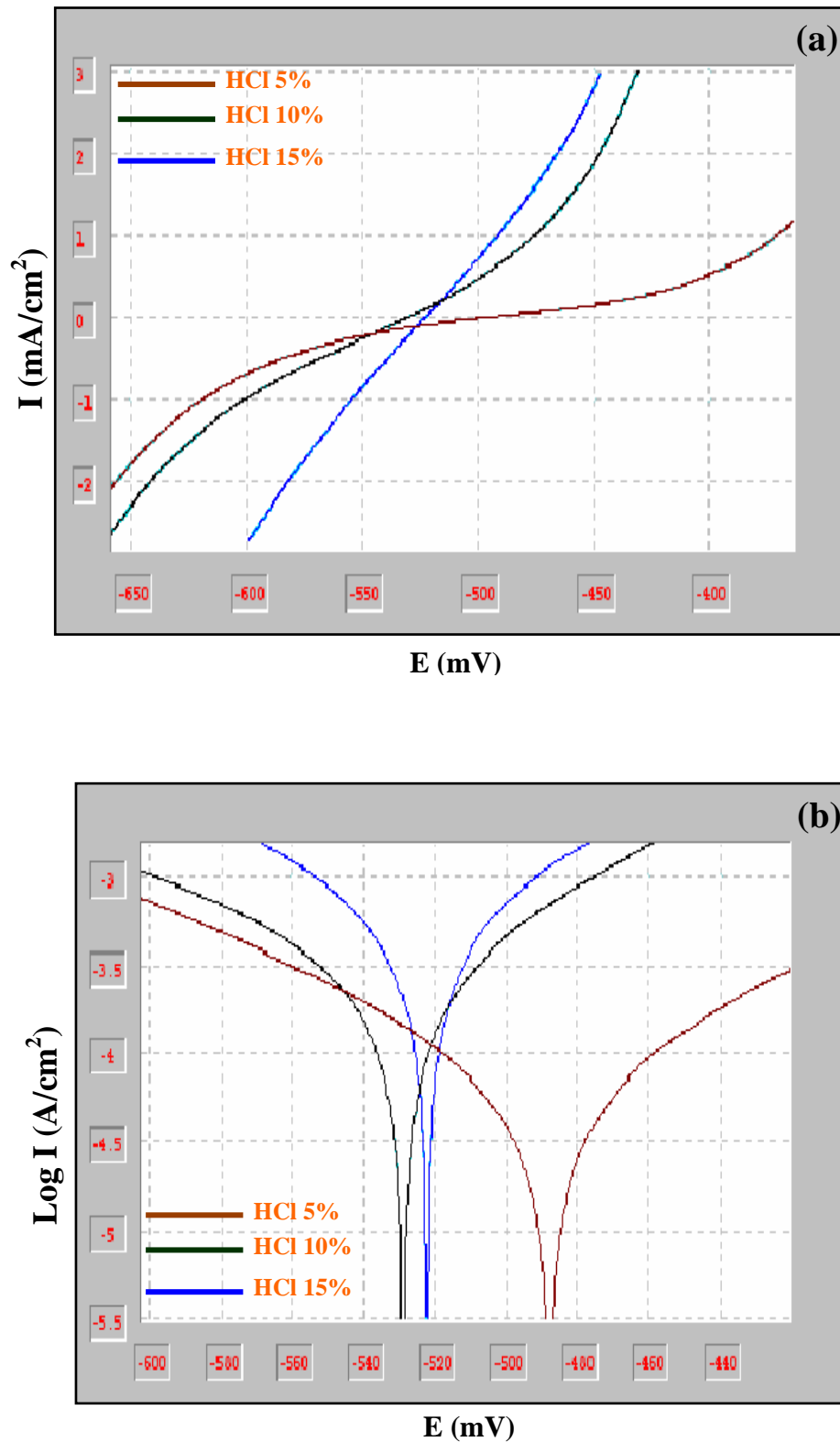


Fig. IV.11. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans HCl pour différentes concentrations. (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

Les courbes de polarisation montrent que les deux courbes de polarisation anodique et cathodique ont été déplacées vers des densités de courant plus élevées.

Les résultats obtenus (tableau IV.7) sont interprétés comme suit :

1- les pentes de Tafel anodique et cathodique ( $B_a$  et  $B_c$ ) sont modifiées par l'augmentation de la concentration en HCl, mais cette modification est très faible, ce qui indique que le mécanisme de dissolution de l'acier N80 ne change pas avec l'augmentation de la concentration d'acide (Fig.IV.12).

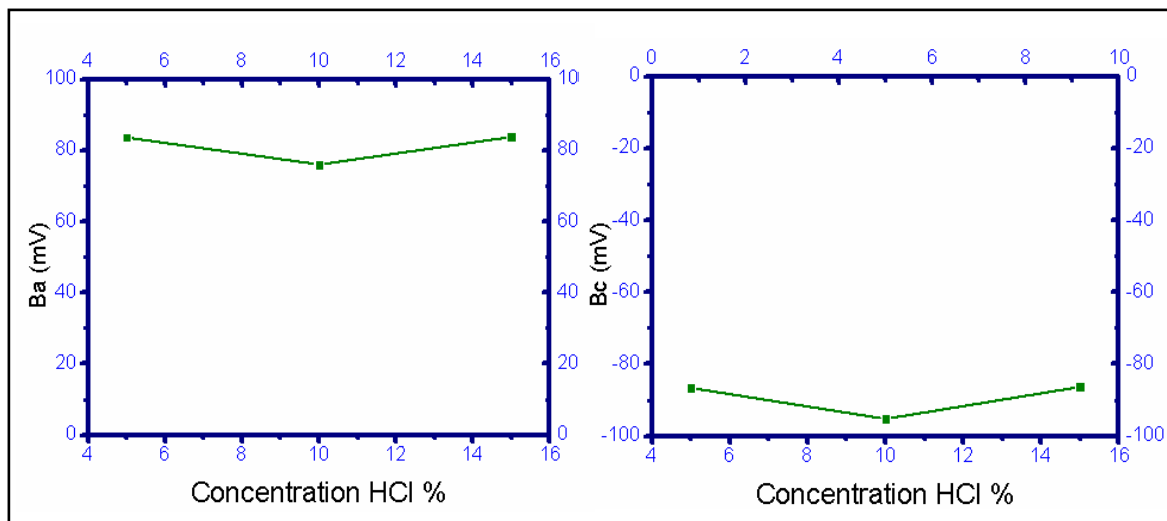


Fig. IV.12. Evolution des pentes de Tafel en fonction de la concentration en HCl.

2- la densité de courant de corrosion  $I_{COR}$  : la valeur de  $I_{COR}$  augmente avec la concentration en HCl, ce qui indique que la vitesse de corrosion augmente avec la concentration d'acide (Fig.IV.13).

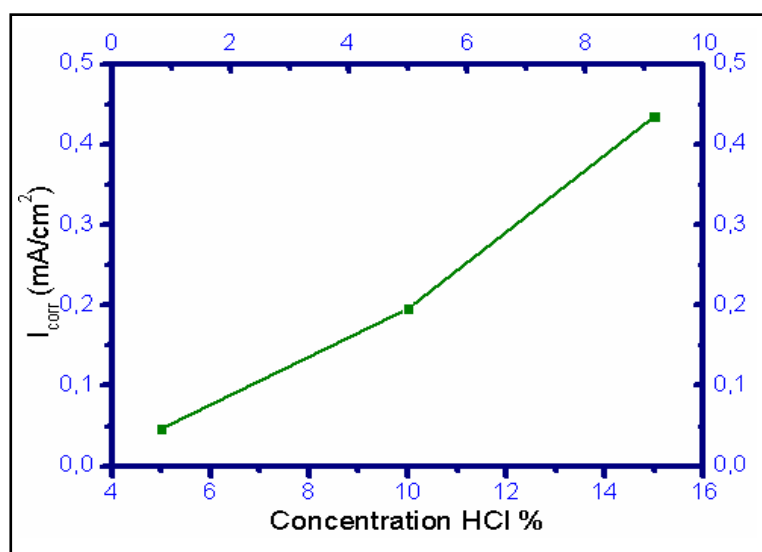


Fig. IV.13. Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en HCl.

3- La résistance de Polarisation  $R_p$  : la valeur de  $R_p$  diminue avec la concentration en HCl, ce qui est en accord avec le résultat précédent concernant la vitesse de corrosion (Fig.IV.14)

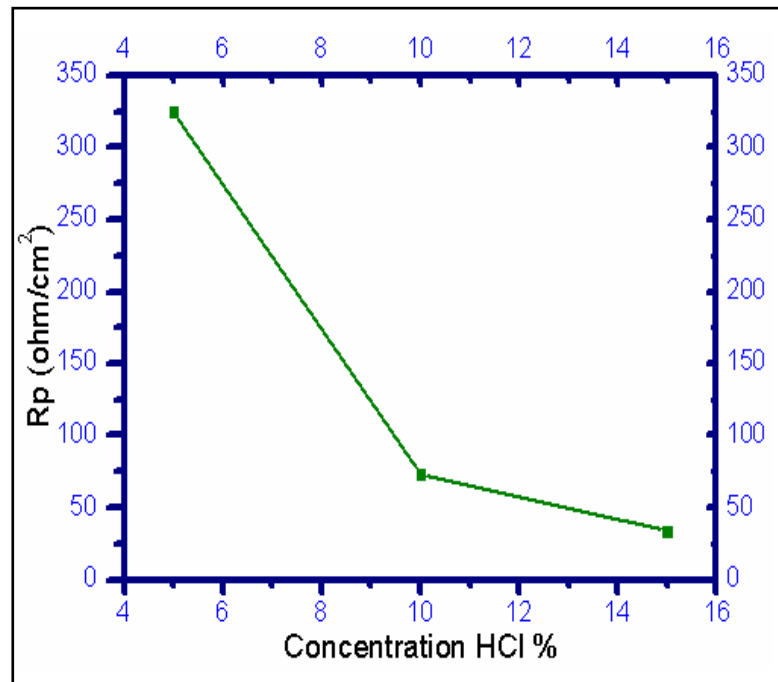


Fig. IV.14. Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la concentration en HCl.

4- Potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  : La valeur de  $E_{\text{corr}}$  est déplacée vers des potentiels plus négatifs avec l'augmentation de la concentration en HCl.

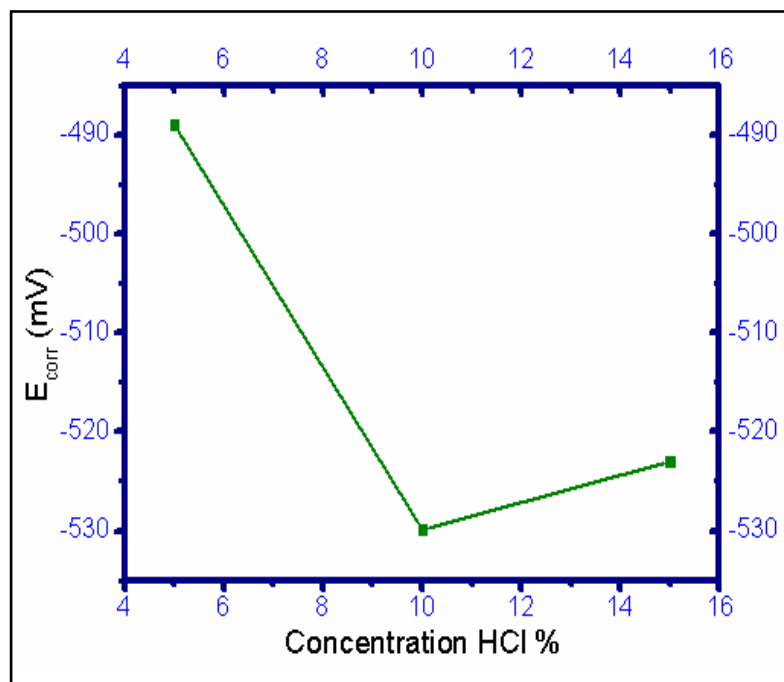


Fig. IV.15. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en HCl.

## 2-Etude en présence d'inhibiteur

### 2-1.Milieu NaCl 5%

Les courbes de polarisation en absence puis en présence de l'inhibiteur (Chimec), à différentes concentrations, en milieu NaCl 5% sont présentées sur la figure IV.16. D'après les résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de l'inhibiteur se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique. L'évolution des courbes  $\text{Log } I=f(E)$  en fonction de la concentration en inhibiteur est sensiblement identique.

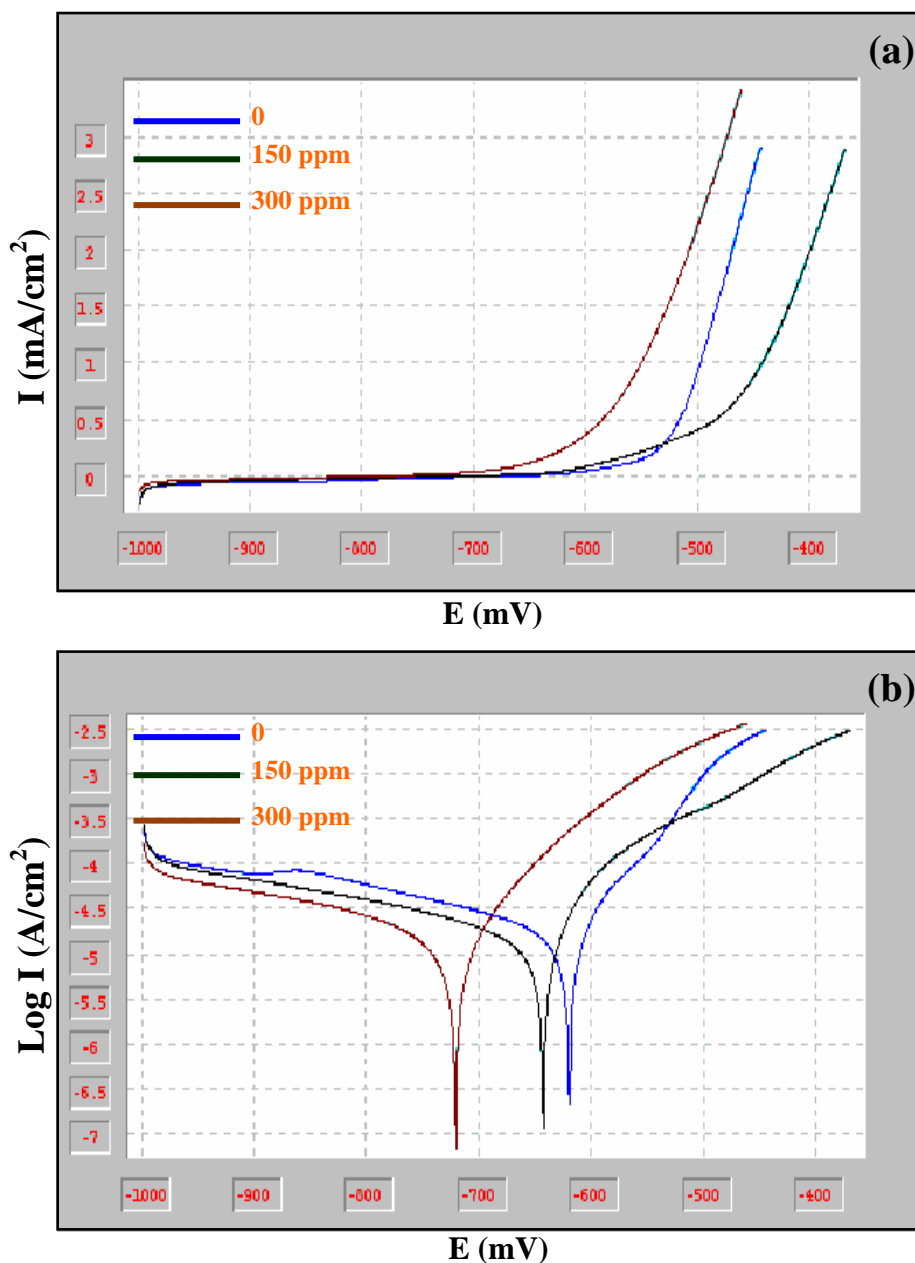


Fig. IV.16. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans NaCl 5% en présence et absence de l'inhibiteur. (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

Dans le domaine anodique (Fig. IV.16.b), on remarque que la présence de l'inhibiteur se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que l'inhibiteur a un comportement cathodique par rapport au blanc c'est-à-dire le potentiel tend vers des valeurs plus négatives. Donc, l'inhibiteur peut être classé comme un inhibiteur cathodique en milieu chlorure de sodium.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $B_a$  et  $B_c$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta(\%)$  pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu NaCl sont présentées dans le tableau IV.8. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$\eta\% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{\text{inhib}}}{I_{\text{corr}}} \times 100$$

Où  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}^{\text{inhib}}$  sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier, après immersion dans des milieux respectivement sans et avec inhibiteur.

Tableau IV.8 : Résultats de la polarisation de l'acier N80

Concentration	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$B_a$ (mV)	$B_c$ (mV)	$\epsilon_{\text{corr}}$ (mm/an)	$\eta$ (%)
<b>Blanc</b>	-622.3	116	0.0182	82.3	-263.5	0.007	/
<b>150 ppm</b>	-645	152	0.0128	64	-185.8	0.005	29.6
<b>300 ppm</b>	-723.3	187	0.0091	68.2	-171	0.003	50

D'après les résultats obtenus (tableau IV.8), on peut conclure que:

-Les densités de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît (Fig.IV.17). Il en est de même pour les taux de corrosion,



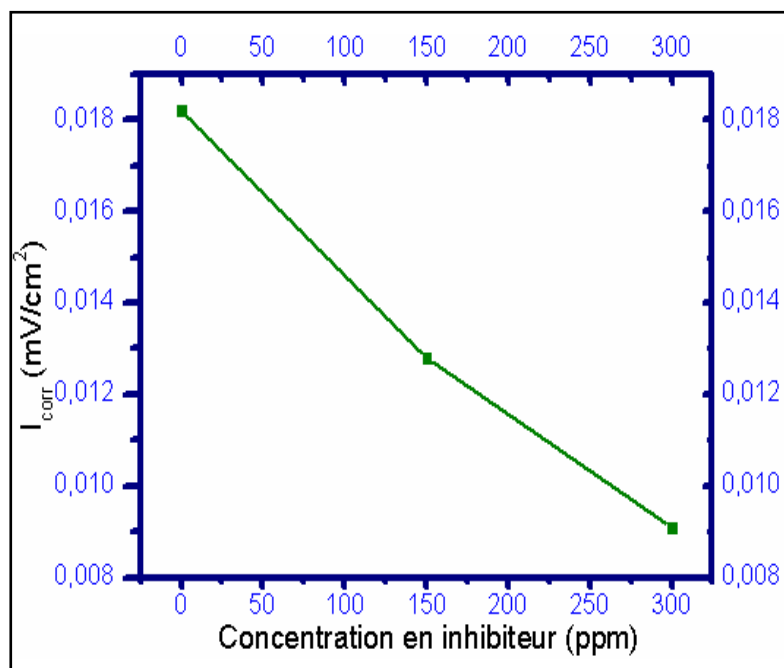


Fig. IV.17. Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur.

-L'addition de l'inhibiteur modifie les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  (Fig.IV.18), et on remarque que l'efficacité inhibitrice  $\eta$  (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans la solution NaCl 5% (Fig. IV.19),

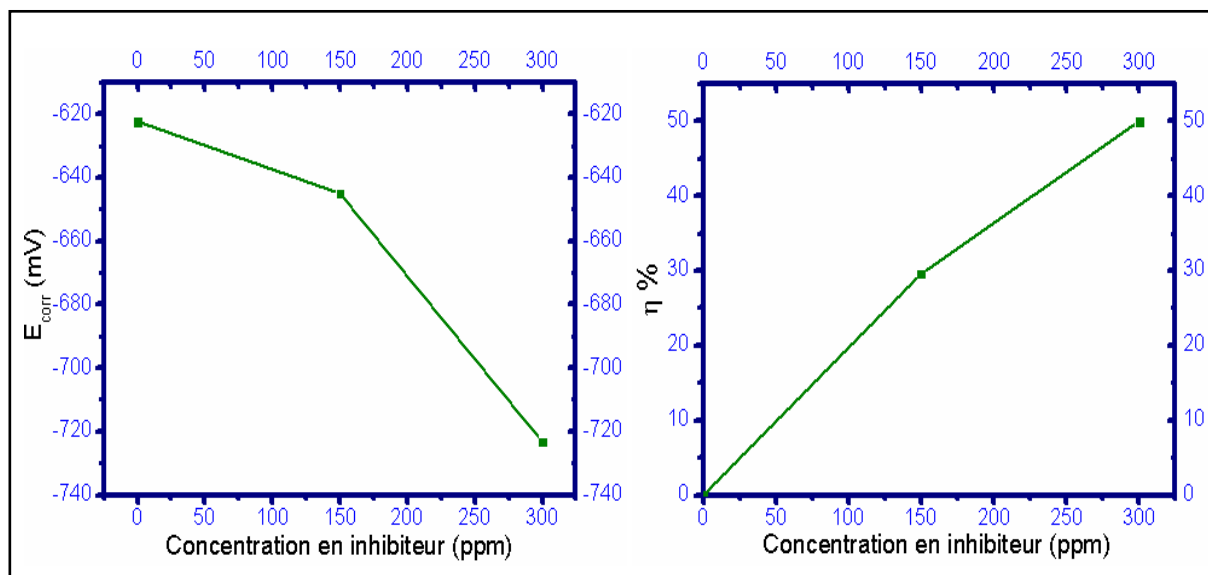


Fig. IV.18. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur.

Fig. IV.19. L'efficacité inhibitrice en NaCl 5%.

## 2-2 Milieu HCl 5%

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur (Chimec), à différentes concentrations, en milieu HCl 5% sont présentées sur la figure IV.20. D'après les résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de l'inhibiteur se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique. L'évolution des courbes  $\text{Log } I = f(E)$  en fonction de la concentration en inhibiteur est sensiblement identique.

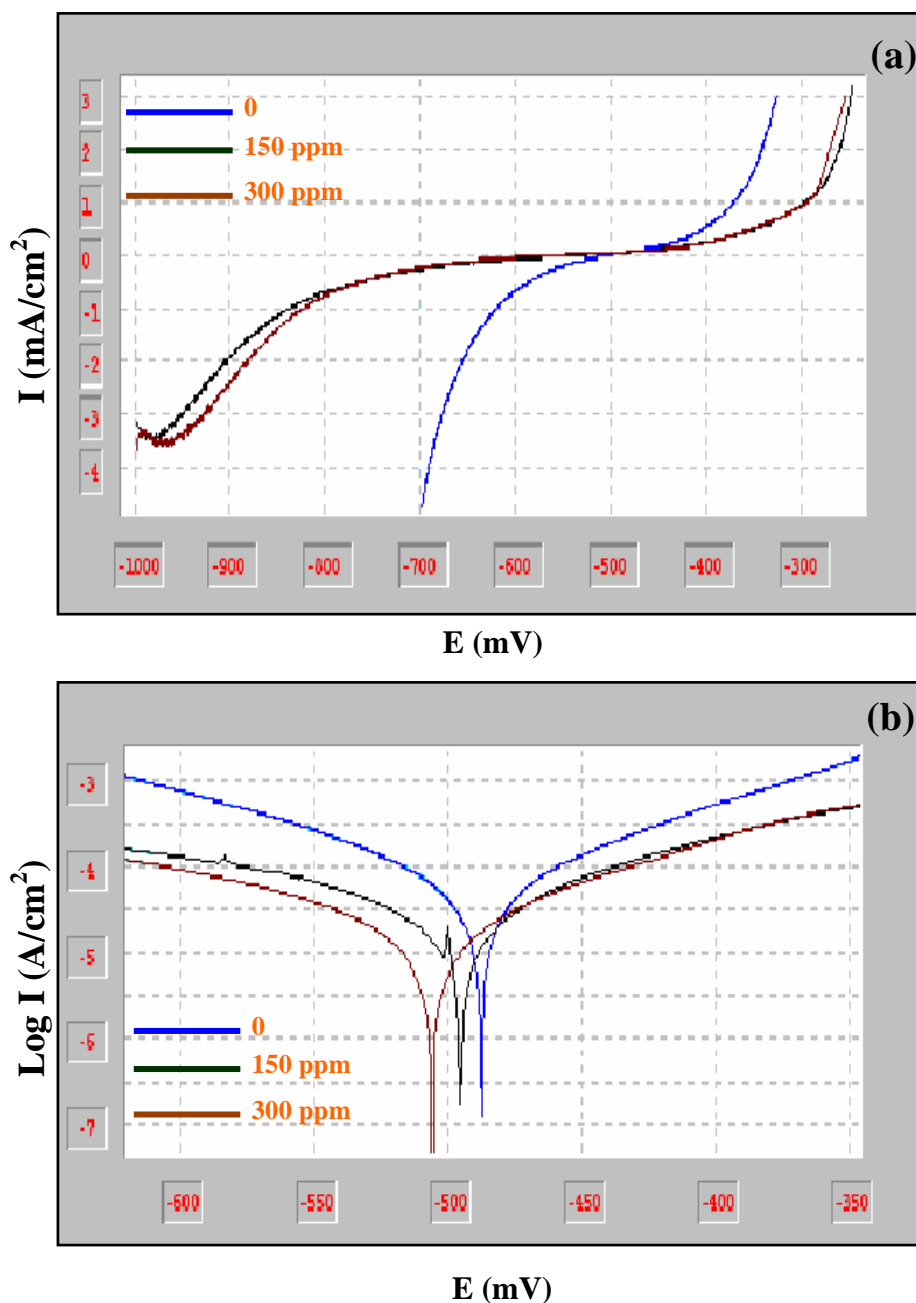


Fig. IV.20. Les courbes de polarisation de l'acier N80 dans HCl 5% en présence et en absence de l'inhibiteur : (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

Dans le domaine anodique (Fig.IV.20.b), on remarque que la présence de l'inhibiteur se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que l'inhibiteur a un comportement cathodique par rapport au blanc c'est-à-dire le potentiel tend vers des valeurs plus négative. Donc, l'inhibiteur peut être classé comme un inhibiteur cathodique en milieu chlorhydrique.

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $B_a$  et  $B_c$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta(\%)$  pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl sont présentées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Paramètres électrochimiques, taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteur dans HCl 5%.

Concentration	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$B_a$ (mV)	$B_c$ (mV)	$\epsilon_{corr}$ (mm/an)	$\eta$ (%)
blanc	-488.9	324.9	0.0463	83.7	-86.6	0.017	/
150 ppm	-496	638.20	0.0226	92.1	-119.4	0.009	51.18
300 ppm	-508	725.8	0.014	89.9	-111.7	0.005	69.76

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes:

-les densités de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît (Fig.IV.21). Il en est de même pour les taux de corrosion.

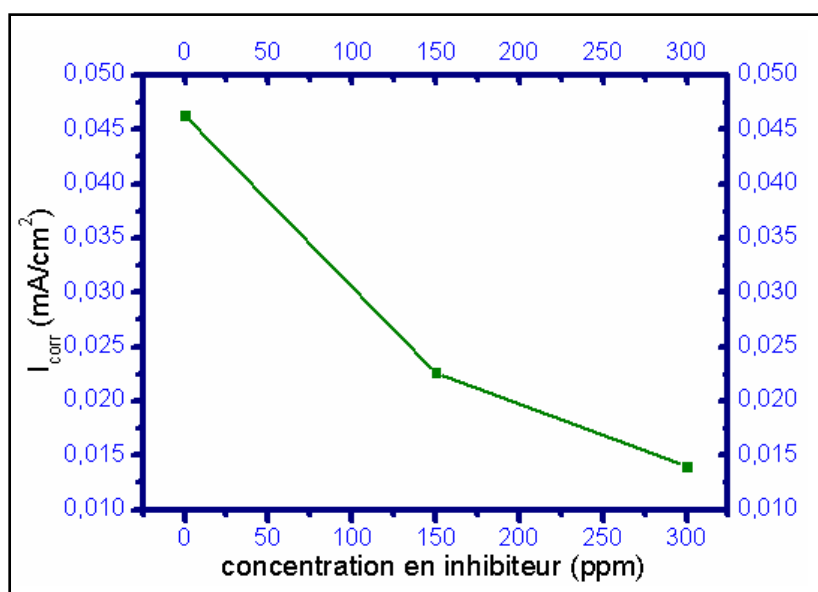


Fig. IV.21 Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur .

- L'ajout de l'inhibiteur (Chimec) fait varier légèrement la valeur de la pente cathodique  $B_c$ . Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction des protons n'est pratiquement pas affecté par l'addition de l'inhibiteur.
- L'addition de l'inhibiteur modifie légèrement les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  (Fig. IV.22), et on remarque que l'efficacité inhibitrice  $\eta(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans la solution HCl 5% (Fig. IV.23).

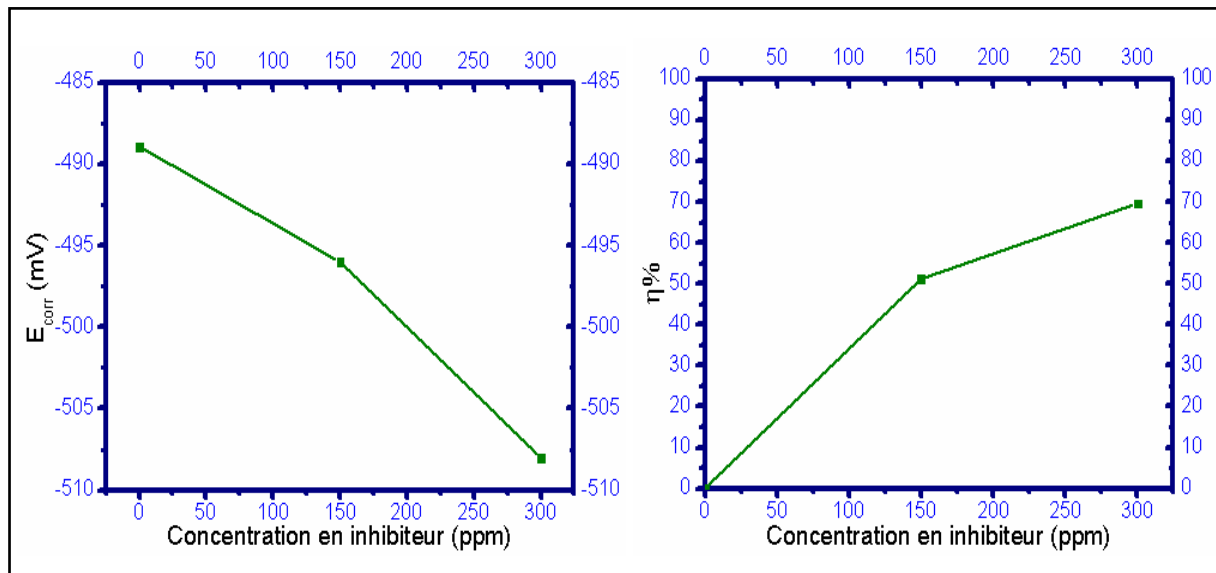


Fig. IV.22. Evolution de potentiel de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur.

Fig. IV.23. L'efficacité inhibitrice en HCl 5%..

### 3- Test d'immersion en Absence et présence de l'inhibiteur

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les échantillons d'acier utilisés sont immergés dans une solution NaCl 5% sans (E) et avec (E') l'addition de 300 ppm de l'inhibiteur, et ont une surface  $S = 1\text{cm}^2$ .

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 24, 192, 360 et 528 h d'immersion, à une température ambiante à l'air atmosphérique. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée par la relation suivante :

$$\eta\% = \frac{\Delta m - \Delta m^{\text{inhib}}}{\Delta m} \times 100$$

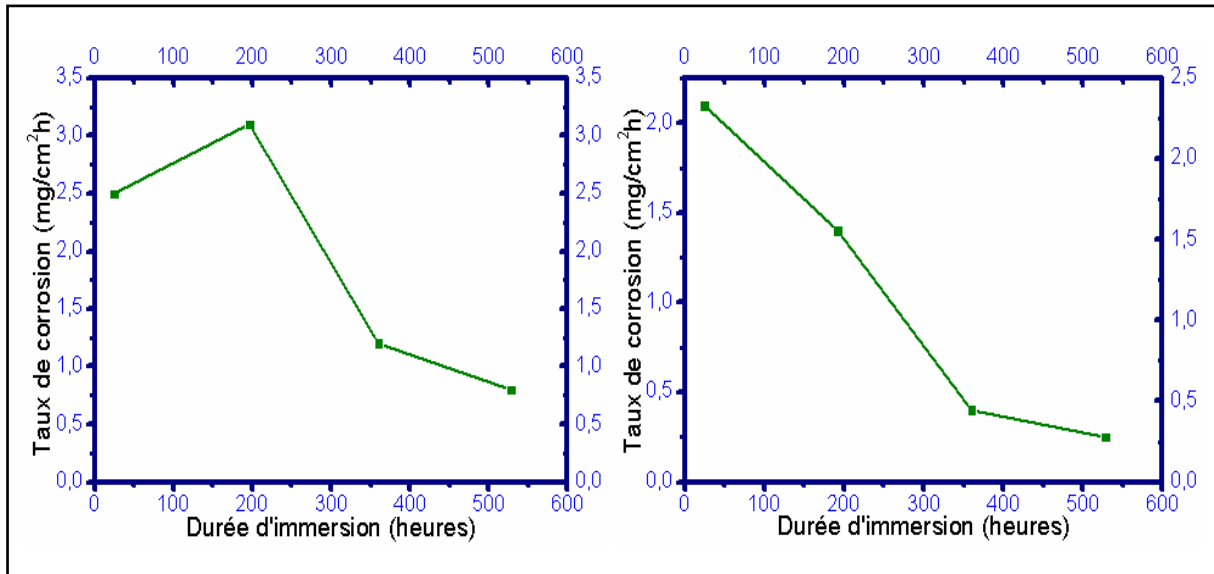
$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Où  $\Delta m$  et  $\Delta m^{\text{inhib}}$  représentent respectivement les valeurs des pertes de masses de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur et  $m_1$  et  $m_2$  représentent respectivement la masse de l'échantillon avant et après l'immersion.

Le tableau IV.9 donne les valeurs du taux de corrosion de l'acier N80 et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice.

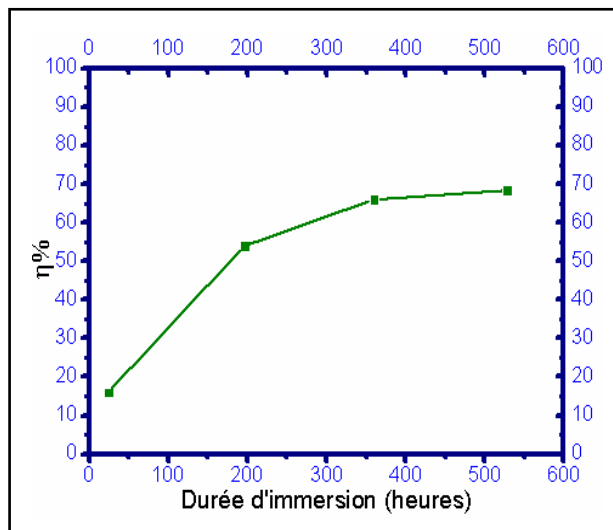
*Tableau IV.10 : Taux de corrosion et efficacités inhibitrices de l'inhibiteur pour la corrosion de l'acier N80 en fonction de durée d'immersion dans une solution NaCl 5%*

Echantillon	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$\Delta m$ (mg)	$\epsilon_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .j)	$\eta$ (%)
E <sub>1</sub> (24 h)	7.1840	7.1815	2.5	2.5	/
E <sub>2</sub> (192 h)	7.3499	7.3251	24.8	3.1	/
E <sub>3</sub> (360h)	7.3435	7.3255	18	1.2	/
E <sub>4</sub> (528h)	7.3226	7.3050	17.6	0.8	/
E' <sub>1</sub> (24 h)	6.9493	6.9472	2.1	2.1	16
E' <sub>2</sub> (192 h)	6.9948	9.9836	11.2	1.4	54
E' <sub>3</sub> (360 h)	6.1384	6.1324	6	0.4	66
E' <sub>4</sub> (528 h)	6.0293	6.0238	5.5	0.25	68.4



*Fig.IV.24. Evolution du taux de corrosion de l'acier N80 en fonction de la durée d'immersion en absence de l'inhibiteur.*

*Fig.IV.25. Evolution du taux de corrosion de l'acier N80 en fonction de la durée d'immersion en présence de l'inhibiteur.*



*Fig.IV.26. Evolution de l'efficacité inhibitrice dans la solution NaCl 5% en fonction de la durée d'immersion.*

La figure IV.24 indique l'évolution du taux de corrosion en fonction de la durée d'immersion en absence de l'inhibiteur. Ainsi, la durée de 192 heures donne la valeur du taux de corrosion la plus grande, au-delà de cette valeur, on constate une diminution du taux de corrosion qui peut être attribué à la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier. Nous pouvons remarquer que l'augmentation de la durée d'immersion conduite à une diminution du taux de corrosion de l'acier N80 en présence de l'inhibiteur (Fig.IV.25) et l'augmentation du temps d'immersion améliore l'efficacité inhibitrice (Fig.IV.26).

#### 4- Effet du pH sur la corrosion de l'acier N80

Pour étudier l'effet de pH sur la corrosion de l'acier N80, deux tests de polarisation ont été réalisés en milieu très acide ( $H_2SO_4$  12 %) et très basique (NaOH 20%).

La figure IV.27 représente les courbes de polarisation superposées de l'acier N80 dans  $H_2SO_4$  12% et NaOH 20%.

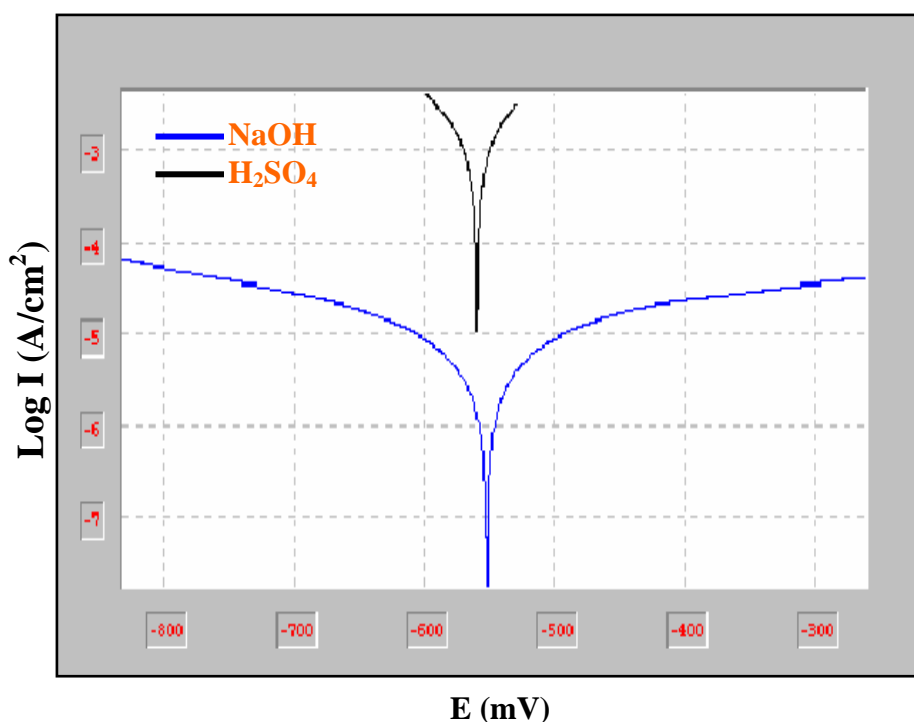


Fig. IV.27. Courbes de polarisation de l'acier N80 dans  $H_2SO_4$  12% et NaOH 20% (échelle logarithmique).

Le tableau suivant rassemble les résultats de test de polarisation dans les deux milieux.

Tableau IV.11 : Paramètres électrochimiques de l'acier N80 dans  $H_2SO_4$  12% et NaOH 20%.

Echantillon	$E_{corr}$ ( $i=0$ ) (mV)	$R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Ba (mV)	Bc (mV)	$\epsilon_{corr}$ (mm/an)
E <sub>10</sub> ( $H_2SO_4$ 12%)	-561	10.48	0.721	47.1	-51	0.272
E <sub>11</sub> (NaOH 20%)	-555	6.35	0.0024	98.2	-94.3	0.001

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

1-les pentes de Tafel anodique et cathodique ( $B_a$  et  $B_c$ ) sont différentes dans les deux milieux, ce qui indique que le mécanisme de dissolution de l'acier N80 dans le milieu très acide ( $H_2SO_4$  12%) pas le même dans le milieu très basique (NaOH 20%).

2-la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) est très grande dans le milieu  $H_2SO_4$  12% est égal à  $0.721 \text{ mA/cm}^2$ , par contre dans le milieu NaOH 20% est très faible  $=0.001 \text{ mA/cm}^2$ , ce qui indique que la vitesse de corrosion est très importante dans le milieu très acide par rapport au milieu très basique.

### Morphologie de la surface

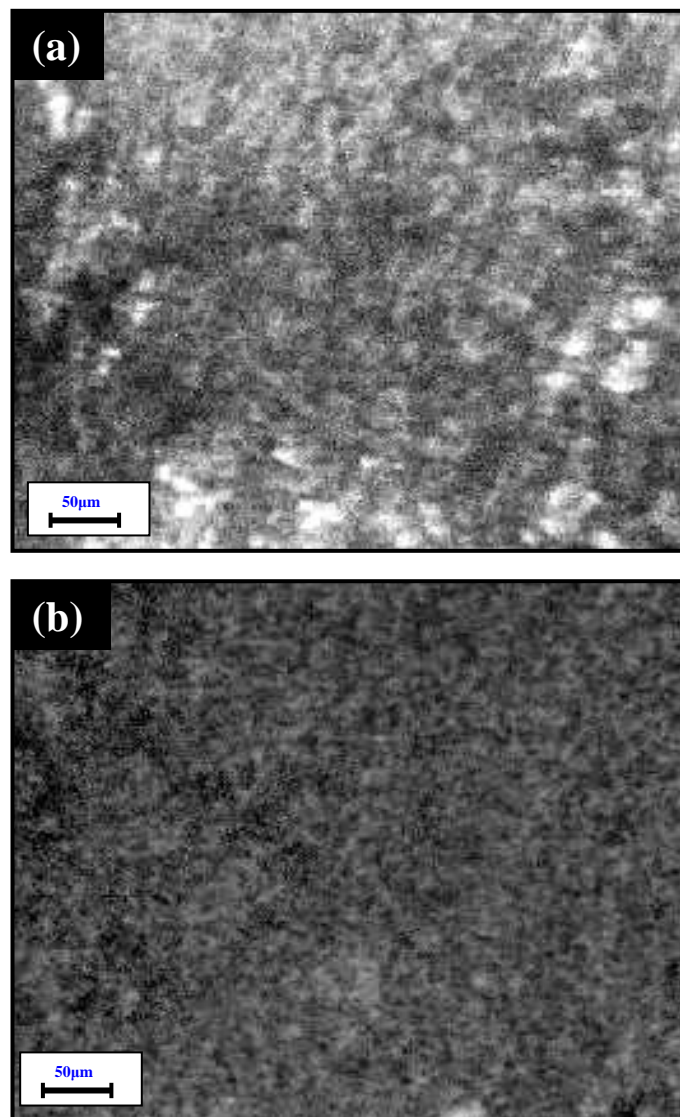


Fig.IV.28 L'état de surface de l'acier N80 après 120 h d'immersion :  
(a)  $H_2SO_4$  12%, (b) NaOH 20%



La figure IV.28 montrent l'état de surface de l'acier N80 dans un milieu très acide (a) et très basique (b) respectivement.

Nous pouvons remarquer que le mode de corrosion de l'acier N80 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  12% (Fig. IV.28.a) et dans NaOH 20% (Fig. IV.28.b) est uniforme avec une couche de produits de corrosion plus dense dans le cas de NaOH que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

# Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons suivi le comportement électrochimique et l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur de corrosion sur la corrosion de l'acier au carbone N80 utilisé pour la fabrication des tubings de forage de pétrole dans le sud algérien.

L'étude a été réalisée dans différents milieux basique, neutre et acide (NaCl, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaOH). Les mesures ont été réalisées par une technique électrochimique (test de polarisation), et par des mesures de perte de masse.

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques.

Sur la base des résultats et des discussions ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées :

Dans un premier temps, les propriétés électrochimiques du matériau ont été caractérisées. Il a été vérifié que :

- Le facteur qui augmente la vitesse de corrosion dans un milieu acide et neutre contenant des chlorures est la concentration du réactif, plus la concentration est élevée plus la vitesse de corrosion augmente et notre acier devient moins résistant.
- La résistance à la corrosion par piqûres est faible dans les milieux NaCl et HCl à cause de la présence des chlorures et cette résistance diminue avec l'augmentation de la concentration du réactif.
- Aussi, la présence des chlorures dans la solution électrolytique, à des concentrations variables, s'accompagne d'une difficulté de repassivation. Celle-ci se manifeste par l'apparition de piqûres à la surface de notre acier.
- L'absence des chlorures dans la solution électrolytique acide, comme l'acide sulfurique, donne une bonne résistance à la corrosion par piqûres, et le mode de corrosion est uniforme. La couche passive formée n'a aucune efficacité, c'est pour cela que la vitesse de corrosion dans une solution très acide en absence de chlorures est très grande.
- Aussi, l'absence des chlorures dans la solution électrolytique très basique, comme l'hydroxyde de sodium, donne une très bonne résistance à la corrosion par piqûres, et le

mode de corrosion est uniforme et sa vitesse est très faible due à la formation d'une couche passive efficace sur la surface de l'acier.

L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion. Ils agissent par adsorption sur la surface métallique.

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion a été évaluée par la technique de polarisation dans un milieu neutre et acide et par les mesures de pertes de masse dans un milieu neutre.

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

- Dans un milieu neutre et acide contenant des chlorures, la présence de l'inhibiteur diminue la vitesse de corrosion. Cet inhibiteur a un comportement cathodique, c'est-à-dire le potentiel tend vers des valeurs plus négatives. Donc l'inhibiteur est un inhibiteur cathodique dans le milieu NaCl 5% et HCl 5%.
- L'efficacité inhibitrice dans les deux milieux augmente avec la concentration en inhibiteur. Plus la concentration est élevée plus la protection est efficace. L'efficacité inhibitrice de la même concentration était 50% dans NaCl 5% et 69% dans HCl 5%.
- La manière de diminuer la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal.
- Dans le cas d'une immersion dans NaCl 5% en absence de l'inhibiteur, le taux de corrosion augmente avec le temps puis diminue. Cette diminution est due à la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier.
- Le test d'immersion dans NaCl 5% confirme l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur de corrosion, et montre que l'augmentation de la durée d'immersion améliore cette efficacité.

# Références Bibliographiques

- [1] C. Cao, "*On electrochemical techniques for interface inhibitor research*", Corrosion Science, 38, (1996) 2073-2082.
- [2] J.J. Lamoureux, "*Précis de corrosion*", Editions MASSON, (1994).
- [3] L. Ghilani, mémoire de magister, Université de Batna, (2008).
- [4] H. Al Hajjar, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2008).
- [5] C. Lemaitre, N. Pébère, D. Festy., "*Biodérioration des matériaux*", EDP Sciences, (1998).
- [6] J. L. Crolet, G. Béranger, "*Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*", Technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M150, (1998).
- [7] D. Landolt., "*Corrosion et chimie de surface des métaux*", traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 12, (2003).
- [8] D. Divilliers, E. Mahé, "*Cellules électrochimiques : aspect thermodynamique et cinétique*", l'actualité chimique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, janvier (2002).
- [9] S. Gastaud, Thèse de doctorat, École doctorale Matériaux de Lyon, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2002).
- [10] D. Cachau-Herreillat, "*Des expériences de la famille Réd-Ox : Réussir, exploiter et commenter 55 manipulations de chimie*", 1<sup>ère</sup> édition, (2006).
- [11] H. Bentrach, mémoire de magister, Université de Biskra, (2007).
- [12] J. Leconte, "*Tuyauterie: protection contre la corrosion*", Technique de l'ingénieur, traité Génie mécanique, A830, (1981).
- [13] O. Belahssen., mémoire de magister, Université de Annaba, (2008).
- [14] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, R. G. Buchheit, "*Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*", Marcel Dekker Inc, New York, (2003).
- [15] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, "*Manuel de traitement des eaux d'injection*", Editions Technip-Paris (1973).
- [16] J. Chivot., "*Les diagrammes E-pH révisés du système Fer-H<sub>2</sub>O en fonction de la température*", (1999).
- [17] M. Pourbaix, "*Leçons en corrosion électrochimiques*", 2<sup>ème</sup> édition, Edition Cebelcor, (1975)
- [18] L. Jaubert., thèse de doctorat, École doctorale Matériaux de Lyon, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2004).

- 
- [19] E. Bardal, "*corrosion and protection*", Springer, Engineering materials and processes, (2003).
- [20] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, "*Corrosion et inhibition des puits et des collectes*", Editions Technip-Paris, (1981).
- [21] J. P. Baïlon, J. M. Dorlot., "*Des matériaux*", 3<sup>ème</sup> édition, Presses internationales polytechniques, Canada, (2002).
- [22] K. Youcef, R. Ali, mémoire fin d'étude, Université de Jijel, (2005).
- [23] M. Lebrini, thèse de doctorat. Université des sciences et technologies, Lille, (2005).
- [24] C. De Waard, D. E. Milliams, "*Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines*", Corrosion, 31, (1975) 177– 181.
- [25] E. Daylan, G. Vani, J. R. Shadley, S. A. Shirazi, E. F. RYBICKI, "*Modeling CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steels in Pipe Flow*", Corrosion 95, Orlando Florida, 26-31 mars, 118, (1995).
- [26] R. H. Hausler, D. W. Stegmann, "*CO<sub>2</sub> corrosion and its prevention by chemical inhibition in oil and gas production*", Corrosion 88, MO (USA), 21-25 Mar, 863, (1988).
- [27] A. Dugstad, "*The Importance of FeCO<sub>2</sub> Supersaturation on the CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel*", Corrosion 92, Nashville, TN, 26 avr-1mai, 14, (1992).
- [28] S. L. Wu, Z. D. Cui, F. He, Z. Q. Bai, S. L. Zhu, X. J. Yang, "*Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel*", Materials Letters, 58, (2004) 1076– 1081.
- [29] X. Liu, P. C. Okafor, Y. G. Zheng, "*The inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion of N80 mild steel in single liquid phase and liquid/particle two-phase flow by aminoethyl imidazoline derivatives*", Corrosion science 51, (2009) 744–751.
- [30] G. Zhang, C. Chena, M. Lub, C. Chai, Y. Wu, "*Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO<sub>2</sub>-containing aqueous solution*", Mater. Chem Phys. 105 (2007) 331-340.
- [31] L. M. Rodriguez-Valdez, W. Villamisar, M. Casales, J. G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martinez-Villafane, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, "*Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors*", Corrosion Science 48, (2006) 4053-4064.
- [32] X. Jiang, Y. G. Zheng, W. Ke, "*Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution*", Corrosion Science 47, (2005) 2636–2658.
-

- [33] X. Jiang, Y.G. Zheng, D.R. Qu, W. Ke, "Corrosion inhibitor performances for carbon dioxide corrosion of N80 steel under static and flowing conditions", *Corrosion* 61, (2005) 326-334.
- [34] X. Jiang, Y. G. Zheng, D. R. Qu, W. Ke, "Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel" *Corrosion science* 48, (2006) 3091–3108.
- [35] J. L. Mora-Mendoza, S. Turgoose, "Fe<sub>3</sub>C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO<sub>2</sub> systems under turbulent flow conditions", *Corrosion Science* 44 (2002) 1223-1246.
- [36] S. Netic, K. L. J. Lee, "A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 3: Film growth model", *Corrosion*, 59, (2003) 616.
- [37] Z. L. Lu, Y. B. Qiu, X. P. Guo, "Effect of pH Value on the Adsorption Behavior and Inhibition Mechanism of Dodecylamine on Carbon Steel", *Acta Phys. Chim. Sin.*, 24, (2008) 243-249.
- [38] S. Hernandez, J. R. Vera, "A statistical approach for studying CO<sub>2</sub> corrosion inhibition of carbon steel, using electrochemical impedance spectroscopy", *Corrosion* 98, San Diego Ca, 28-27 mars, 23, (1998).
- [39] S. Vishwanatham, N. Haldar, "Corrosion inhibition of N80 steel in hydrochloric acid by phenol derivatives", *Indian Journal of Chemical Technology* 14 (2007) 501-506.



---

## RESUME

---

*Cette étude traite des problèmes de la tenue à la corrosion de l'acier au carbone dans des milieux aqueux acides, basiques et neutres.*

*L'emploi des inhibiteurs est l'une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion.*

*La plupart des inhibiteurs se composent essentiellement de molécules actives qui agissent par l'adsorption sur la surface du métal et forment une couche protectrice contre la corrosion. La tenue à la corrosion et l'effet de l'addition des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier N80 ont été étudiés en utilisant les mesures de perte de masse et les courbes de polarisation.*

*Mots-clés:* acier au carbone N80, corrosion électrochimique, inhibiteurs, perte de masse, polarisation

---

## ملخص

---

تتناول هذه الدراسة مشاكل مقاومة الفولاذ N80 للتآكل في الاوساط المائية الحمضية، القاعدية و المتعادلة.

يعتبر استخدام المثبطات إحدى أهم الطرق الأكثر إستعمالاً لحماية المعادن ضد التآكل. تتكون أغلبية المثبطات أساساً من جزيئات نشطة تتفاعل بالإدمصاص على السطح الداخلي للمعدن مكونة طبقة واقية ضد التآكل.

تمت في هذه المذكرة دراسة مقاومة التآكل و تأثير المثبط على ذلك بإستعمال قياسات ضياع الوزن و كذا منحنيات الإستقطاب.

كلمات مفاتيح: فولاذ الفحم N80، التآكل الكهروكيميائي، مثبطات التآكل، ضياع الكتلة، الإستقطاب.

---

## ABSTRACT

---

*The objective of this memoir is to study the problems of corrosion resistance of N80 carbon steel in aqueous acidic, alkaline and neutral environments.*

*The use of inhibitors is one of the most practical methods for the protection of metals against corrosion.*

*Most inhibitors are mainly composed of active molecules act by adsorption on the metal surface and form a protective layer against corrosion. The corrosion resistance and the effect of the addition of inhibitors on the corrosion of N80 steel have been studied using the weight loss measurements and the polarization curves.*

*Key-words:* steel N80, electrochemical corrosion, inhibitors, weight loss, polarization.