

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY
(UBMA)



جامعة باجي مختار – عنابنة

Faculté : science de l'ingénierat
Département : métallurgie et génie des
matériaux
Domaine : science et technologie
Filière : métallurgie
Spécialité : génie des surfaces métalliques

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**Gestion de la corrosion pour le suivi et la protection des
installations pétrolières du champ de Hassi-Messaoud**

Présenté par: *DEGHRI Yamina*

Encadrant : *ASSALA Omar*

professeur

UBMA

Jury de Soutenance :

LABAIZ Mohamed	Professeur	UBMA	Président
ASSALA Omar	Professeur	UBMA	Encadrant
DJEDDY Nour Eddine	Docteur	Cadre superieur/ Sonatrach	Co-encadrant
BELIARDOUH Nacer Eddine	Professeur	UBMA	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

DEDICACES

On est enfin arrivé à ce moment historique, le moment où le rêve s'est réalisé. J'ai enfin obtenue mon diplôme.

Je dédie ce travail à l'âme de mon père «Allah yarhmou»

*Et à mon adorable et chère **Mère** Que j'aime beaucoup.*

*Je dédie aussi ce travail à Ma **sœur «Naima» et mon frère «Salah Edine»** qui M'ont encouragée et soutenue Durant toute la période de la Formation.*

A mes chers : Hamouda, Ishak, Hiyam et Meriem

*Je le dédie aussi à **MOHAMED et HANTIT MILOUD***

Ainsi qu'à mes amis :

Asma, Nessrine, Bakhta, Zahia, B.Asma, Ferial, Ghania, Amel, L.Rania, Z.Asma, Hind, Ghazlen, Chahinez, A.Sara, Souna, Siham, Khadija, Lilia, B.Rania, Amira, Anfel G.Sara, Bouthaina, A.Asma, Chadia, Rym, Meriem, Missou, Rofaida, Dalal.

REDOUANE, Sami, A.Aimen, Khalil, Mehdi, Imad, Mohamed, Karim, Hakim, Djoubair, Okba, Khairo, Houssam, T.Aimen, Amir, Salah, Othman, Alaa, Mohamed, Nadjib, Massil, Abdou.

RAOUF, MIMO, ISLAM, OUSSAMA et YUCEF

*Aussi à : **MOKRANE et RACHID***

BEGHRI YAMINA

Remerciements

Du fond du cœur je tiens à remercier DIEU Le Tout Puissant pour sa grande bénédiction et son immense miséricorde qui m'a accompagné tout au long de mon parcours scolaire et universitaire.

Je remercie les membres de jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie également les enseignants qui ont participé à la formation « Master recherche Génie des Surfaces Métalliques ».

*Je remercie mon encadreur Monsieur : **ASSALA OMAR**, de m'avoir suivi tout au long de ce travail.*

*Toute mes gratitude et mes sincères remerciements à mon cher prof Monsieur : **BOUDEBANE SAID**, pour son aide et pour les précieuses informations qu'il nous a données au cours de notre cursus universitaire*

*Je tiens à remercier vivement Docteur **DJEDDI NOUREDINE**, Cadre Supérieur/ Division Exploration et Production/SONATRACH Hassi-Messaoud, pour sa précieuse contribution à ce modeste travail*

*Je remercie Monsieur **Hadji Mohamed LARBI** : Chef de Département Inspection et Corrosion / Division Exploration et Production SONATRACH, pour sa contribution et sa compréhension et soutien.*

Je tiens à remercier également le personnel du, Département inspection et corrosion de la direction technique qui mon encourager et soutenu et suivi tout au long de ce travail à savoir : Messieurs :

(CIS)

ATTIG Toufik, ROUIHA Abderrahmane, BERRAHI Mohamed, Oussama, Miloud, Mouaaouia, Ayachi.

(Protection cathodique)

Yassine et Mokhtar

(Service corrosion)

BELGACEM Redouane, BELABBES Abouseyf, FARHAT Lazhari, KHENIFER Miloud, Hssin, Nassima et les techniciens de Services Corrosion.

Je tiens à remercier Monsieur : BEDDIAR Islam de m'avoir aidé

Je tiens à remercier mes copines de stage : Missou, Rofi, Dalal, Meriem, Hanan et Rabiaa

Je remercie vivement ma famille qui m'a donné tout soutien et tout moyen possible pour accomplir mes études et mon mémoire.

Sans oublier tous mes fidèles amis pour leur soutien moral durant toutes les années du cursus universitaire.

BEGHRI Yamina

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste des symboles

Résumé

Introduction générale.....1

Chapitre I : Corrosion des installations pétrolières

I.1Introduction.....4

I.2La corrosion des aciers au carbone.....4

I.2.1Définitions.....4

I.2.2Origine de différents types de corrosion.....5

I.2.3Réaction de corrosion.....5

I.2.4Les types de corrosion.....6

I.2.5Les aspects de corrosion.....8

I.2.6Facteurs de la corrosion.....13

I.2.6.1Concentration du réactif.....14

I.2.6.2pH du milieu.....14

I.2.6.3Effet de la température.....15

I.2.7 Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone.....15

Chapitre II : Contrôle de la corrosion

II.1Les différents types de contrôle les plus utilisés.....17

II.1.1Le contrôle non destructif.....17

II.1.1.1 Le Contrôle par examen visuel (VT).....18

II.1.1.2 Le Contrôle par ressuage (PT).....18

II.1.1.3 Le Contrôle par magnétoscopie (MT).....	19
II.1.1.4 Le Contrôle radiologique (RT).....	19
II.1.1.5 Le Contrôle par Ultrasons (UT).....	20
II.1.1.6 Le Contrôle par les ondes guidées (LRUT).....	21
II.1.1.7 Le Contrôle par perte de flux magnétique (MFL).....	25
II.1.2Le contrôle destructif.....	19
II.1.2.1 Examens macrographique et Métallographique.....	28
II.1.2.2 Les essais mécaniques.....	29

Chapitre III : Moyens de protection et méthodes expérimentales

III.1 Introduction.....	31
III.2 Moyens de protection contre la corrosion.....	31
III.2.1 Les revêtements.....	32
III.2.2 La protection cathodique.....	34
III.2.3 Les inhibiteurs de corrosion	36
III.3 Méthodes expérimentales d'étude de la corrosion.....	38
III.3.1 La méthode gravimétrique.....	38
III.3.2 Les techniques électrochimiques.....	39
III.3.2.1 Le Suivi du potentiel de corrosion.....	39
III.3.2.2 Les courbes de polarisation.....	40

Chapitre IV :

<u>Partie I</u> : Contrôle de la corrosion des bacs de stockage hydrocarbures et pipelines de transport de pétrole vers les unités de traitement.....	42
I.1 Cas des bacs de stockage hydrocarbures.....	42

I.1.1	Caractéristiques du bac.....	42
I.1.2	Contrôle visuel et par MFL.....	43
I.1.3	Contrôle des épaisseurs par Ultrason.....	47
I.2	Cas de pipeline de transport de pétrole vers les unités de traitement.....	50
I.2.1	Contrôle de la ligne de collecte de diamètre 8" MDZ 579 vers W4 par UT.....	50
I.2.2	Contrôle de la ligne de collecte de diamètre 8" MDZ 579 vers W4 par LRUT.....	53
<u>Partie II</u> : Etude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion pour la protection des bacs de stockage des hydrocarbures et pipelines de transport de pétrole vers les unités		
	de traitement.....	62
II.1	Etude de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion CHIMEC 1030 pour la protection des bacs de stockage des hydrocarbures.....	62
II.1.1	Matériau, électrolyte et Inhibiteur.....	62
II.1.2	Etude gravimétrique.....	63
II.1.3	Etude électrochimique.....	66
II.2	Conclusion partielle.....	73
II.2	Etude de l'efficacité de l'inhibiteur CHIMEC 1030 pour la protection des pipelines de transport de pétrole vers les unités de traitement.....	73
II.2.1	Matériau.....	73
II.2.2	Etude gravimétrique.....	74
II.2.3	Etude électrochimique.....	76
II.3	Efficacité de l'inhibiteur de corrosion NALCO pour la protection des ouvrages contre la corrosion.....	80
II.3.1	L'inhibiteur.....	81
II.3.2	Etude électrochimique.....	81
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		84
PERSPECTIVES.....		85
RÉFÉRENCES.....		86

Liste des figures

Chapitre I

Figure	Désignation
Figure – I.1	Corrosion par crevasse entre plaque tubulaire et tubes d'échangeur
Figure – I.2	Corrosion galvanique des chicanes en acier de l'échangeur
Figure – I.3	Corrosion par érosion
Figure – I.4	Corrosion sous contrainte d'un tube en acier inoxydable
Figure – I.5	Diagramme de Pourbaix du fer, potentiels donnés par rapport à l'ENH
Figure – I.6	Classement des inhibiteurs de corrosion
Figure – I.7	Formation des couches barrières en milieu acide
Figure – I.8	Diagramme de Pourbaix du fer, potentiels donnés par rapport à l'ENH

Chapitre II

Figure	Désignation
Figure – II.1	GemX-160 : Générateur de rayons-X portable
Figure – II.2	Photographie de l'appareil Ultrason
Figure – II.3	Photographie des palpeurs de LRUT installés sur tube
Figure – II.4	Propagation des ondes sur une longueur de tube
Figure – II.5	Capteurs (Palpeurs) de LRUT
Figure – II.6	Collier de fixation des capteurs sur le tube
Figure – II.7	Défauts simulés
Figure – II.8	Résultats donnés par le soft de LRUT
Figure – II.9	Photographie de l'appareil MFL
Figure – II.10	Inspection d'une tôle de fond du bac par MFL
Figure – II.11	Principe de détection de fuite de flux magnétique. (a) pipeline sans perte de métal ; (b) pipeline avec défaut
Figure – II.12	Système de détection de défaut dans les bacs en 3D
Figure – II.13	Scanner de sol MFL avec STARS Top & Bottom Defect Discrimination & MFLi Advanced Analyse des défauts

Chapitre III

Figure	Désignation
Figure – III.1	Les moyens de protection contre la corrosion
Figure – III.2	Corrosion en présence de revêtements métalliques, (a) : revêtement anodique ;(b): revêtement cathodique
Figure – III.3	Principe de la protection cathodique anode sacrificiel
Figure – III.4	Principe de la protection cathodique par courant externe imposé
Figure – III.5	Formation des couches barrières en milieu acide
Figure – III.6	Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion
Figure – III.7	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Chapitre VI

Figure	Désignation
Figure – IV.1	Photographie du bac de stockage
Figure – IV.2	Photographie des zones dégradées des tôles du fond du bac de stockage
Figure – IV.3	Schéma des zones affectées du fond du bac de stockage RSB
Figure – IV.4	Le Fond du bac de stockage RSB
Figure – IV.5	Scan du Fond du bac et numérotation des tôles
Figure – IV.6	Histogramme des discontinuités détectées sur les tôles du fond
Figure – IV.7	Evolution de l'épaisseur au niveau de la tole-1, rangé-3
Figure – IV.8	Evolution de l'épaisseur au niveau de la tôle-1, rangé-5
Figure – IV.9	Schéma de la ligne 8'' MDZ 579 vers MFD W4
Figure IV.10	– Evolution de l'épaisseur au niveau de la ligne 8''
Figure IV.11	– Photographie de la ligne 8'' sous contrôle LRUT
Figure IV.12	– Scan de la ligne 8'' par LRUT (Point N°1)
Figure IV.13	– Contrôle de la ligne 8'' par LRUT (Point N°1)

Figure IV.14	– Réflexions des ondes guidées sur l'écran de l'instrument
Figure IV.15	– la position des réflecteurs
Figure IV.16	– Piques représentant les obstacles au niveau du tronçon inspecté
Figure IV.17	– Vue de l'emplacement du test LRUT (point 2).
Figure IV.18	– Contrôle de la ligne 8" par LRUT (Point N°2)
Figure IV.19	– Scan de la ligne 8" par LRUT (Point N°2)
Figure IV.20	– Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de CHIMEC 1030 dans la solution à 1 M HCl à différentes températures
Figure IV.21	– Evolution l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de CHIMEC 1030 dans la solution à 1M HCl à différentes températures
Figure IV.22	– Photographie du montage expérimental utilisé
Figure IV.23	– Evolution du potentiel d'abandon dans la solution 1MHCl
Figure IV.24	– Courbes de polarisation de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de CHIMEC 1030
Figure IV.25	– Courbes de polarisation de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1M HCl en absence et en présence de 900 ppm de l'inhibiteur et à différentes températures
Figure IV.26	– Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans la solution à 1M HCl à différentes températures
Figure IV.27	– Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur CHIMEC 1030 dans la solution à 1M HCl à différentes températures
Figure IV.28	– Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'inhibiteur CHIMEC 1030
Figure IV.29	– Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl en absence et en présence de 900 ppm de l'inhibiteur et à différentes températures
Figure IV.30	– Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl en absence et en présence de 900 ppm de l'inhibiteur NALCO et à 20 °C et 50 °C

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau	Désignation
Tableau – I.1	Facteurs de la corrosion
Tableau – I.2	Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone

Chapitre II

Tableau	Désignation
Tableau – II.1	Méthodes de contrôle et leur désignation

Chapitre III

Chapitre IV

Tableau	Désignation
Tableau – IV.1	Nombre de discontinuités trouvées sur les tôles du fond de bac
Tableau – IV.2	Résultats de mesures d'épaisseur au niveau des indications trouvées par contrôle MFL sur la tole-1, rangé 3
Tableau – IV.3	Résultats de mesures d'épaisseur au niveau des indications trouvées par contrôle MFL sur la tole-1, rangé 5
Tableau – IV.4	Résultats de mesures d'épaisseur de la ligne 8''
Tableau – IV.5	Vérification du défaut
Tableau – IV.6	Composition chimique de l'acier A283 Gr-C
Tableau – IV.7	Composition de l'inhibiteur de corrosion
Tableau – IV.8	Influence de la concentration de CHIMEC 1030 sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20 – 50) °C

- Tableau – IV.9** Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1 M HCl et à différentes concentrations de l'inhibiteur CHIMEC 1030 à la température 20 °C
- Tableau IV.10** – Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans 1 M HC là différentes températures sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'inhibiteur CHIMEC 1030
- Tableau IV.11** – Composition chimique de l'acier API 5L Gr B
- Tableau IV.12** – Influence de la concentration de CHIMEC 1030 sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20 – 50) °C
- Tableau IV.13** – Paramètres cinétiques obtenus par les essais potentiodynamiques de l'acier API 5L Gr C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'inhibiteur CHIMEC 1030 à 20 °C
- Tableau IV.14** – Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'inhibiteur CHIMEC 1030
- Tableau IV.16** – Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à 20 et 50 °C sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'inhibiteur NALCO
-

Liste des abréviations & symboles

Liste des abréviations

Abréviation	Désignation
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Concentration
ECS	Electrode au Calomel Saturée
ENH	Electrode normale d'hydrogène
EI	Efficacité inhibitrice
E_{corr}	Potentiel de corrosion
F	Farad
Gr	Grade
ISO	International Organization for Standardization
°C	Degré Celsius
LRUT	Long Range Ultrasonic Test
MFL	Magnetic Flux Leakage
NACE	National Association of Corrosion Engineers
pH	Potentiel d'hydrogène
S	Seconde
UT	Ultrasonic Test
VT	Visual testing
RT	Radiographic testing
MT	Magnetic testing
PT	Penetrant testing

Liste des symboles

Symbole	Désignation	Unité de mesure
β_a	Coefficients de Tafel anodique	V décade ⁻¹
β_c	Coefficients de Tafel cathodique	V décade ⁻¹
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
EI	Efficacité inhibitrice	%
S	Surface de l'électrode	cm ²
θ	Taux de recouvrement	-
T	Température	° C
T	Temps	S
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mg cm ⁻² h ⁻¹
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	A cm ⁻²
M	Masse	G
M	Molarité	mol L ⁻¹
V_{corr}°	Vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur	mg cm ⁻² h ⁻¹
V_{corr}^{inh}	Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur	mg cm ⁻² h ⁻¹

ملخص

يهدف هذا العمل إلى اختبار المثبط المتكون أساساً من الامينات و المثبط المتكون أساساً من البنزول لحماية الصلب الكربوني A283 Gr-C والصلب الكربوني API 5L Gr-B اللذان يستعملان لصناعة الخزان و انابيب نقل النفط على التوالي من التآكل فيمحلول حمضي (1M HCl) باستعمال تقنيات: فقدان الوزن و الاستقطاب،

حيث أثبتت نتائج الدراسة ان اختبار المثبط المتكون أساساً من الامينات أق لفعالية، بالمقارنة مع المثبط المتكون أساساً من البنزول وكلا منهما هي مثبطات من النوع المختلط.

قمنا بدراسة تأثير الحرارة على تآكل الصلب الكربوني من 20 الى 50 درجة مئوية، حيث بينت الدراسة ان كفاءة التثبيط تزيد مع نقصان درجة الحرارة، مما يدل على زيادة في سرعة التآكل و انخفاض في فعالية المثبط المتكون أساساً من الامينات، في حين ان المثبط المتكون أساساً من البنزول لديه فعالية مثبطة جيدة جداً مما يقارب حوالي 97٪ ولديه ميزة كونها مستقرة مع اختلاف درجة الحرارة. وامتزاز جزيئات المثبط المتكون أساساً من الامينات على سطح الصلب الكربوني الذي تمت دراستهم انخفاضاً في كونهما، كما ان امتزاز جزيئات المثبط المتكون أساساً من البنزول على سطح الصلب الكربوني الذي تمت دراسته قوي وقد يكون كيميائياً من حيث النوع.

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، الصلب الكربوني، المثبط، الامتزاز، فقدان الوزن، الاستقطاب.

Résumé

L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur à base d'amines (CHIMEC) et l'inhibiteur à base de Benzyl, pour protéger l'acier au carbone A283 Gr-C et l'acier API 5L Gr-B, utilisés pour la fabrication des réservoirs de stockage des hydrocarbures et transport de pétrole respectivement, contre la corrosion dans un milieu acide a été évaluée par la méthode gravimétrique et électrochimique.

Les résultats montrent que l'inhibiteur à base d'amines agit comme inhibiteur plus au moins efficace, par rapport à l'inhibiteur à base de Benzyl et les deux inhibiteurs sont des inhibiteurs de type mixte. L'effet de la température sur le comportement vis-à-vis de la corrosion a été étudié dans une plage de température allant de 20 °C à 50 °C, montrant une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution de l'efficacité inhibitrice conséquence de l'inhibiteur à base d'amines, tandis que l'inhibiteur à base de Benzyl présente une très bonne efficacité inhibitrice de l'ordre de 97 % et présente l'avantage d'être stable à la variation de température.

L'adsorption des molécules de l'inhibiteur à base d'amines sur la surface des aciers étudiés est faible et peut être de type physique et l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à base de Benzyl sur la surface de l'aciers étudié est forte et peut être de type chimique.

Mots clés : Inhibition de la Corrosion, acier au carbone, inhibiteurs, adsorption, méthode gravimétrique, courbes de polarisation.

Abstract

The inhibition effect of the inhibitor based on amin's (CHIMEC) and the inhibitor based on Benzylto protect carbon steel A283 Gr-C and carbon steel API 5L Gr-B used in the manufacture of hydrocarbon storage tanks and oil transport respectively, against corrosion in an acidic solution, was evaluated by gravimetric and electrochemical methods.

The results show that the inhibitor based on amin's acts as an inhibitor at least more efficient, compared to the inhibitor based on Benzyl and they are considered as mixed inhibitors type.

The temperature effect on the corrosion behavior of C-Steel and inhibition efficiency were studied in the range of 20 °C to 50°C, thus showing an increase in corrosion rate and decreased the inhibition efficiency as a result of the inhibitory based on amines, while the inhibitor based on Benzyl has a very good inhibitory efficacy of around 97% and has the advantage of being stable at temperature variation.

The adsorption of inhibitory based on amines molecules on the surface of the steels studied is low and may be physical in type and the adsorption of the inhibitor based on Benzyl molecules on the surface of the steels studied is strong and may be chemical in type.

Key words: Corrosion inhibition, carbon steel, inhibitors, adsorption, gravimetric method, polarization curves.

Introduction Générale



Introduction

Dans le monde industrialisé, l'utilisation des aciers comme matériaux de construction est grandement répandue. Un large domaine d'alliages disponibles permet d'obtenir des matériaux adaptés à chacun des usages. De plus, le coût compétitif de l'acier est aussi un facteur important qui encourage son utilisation, et ce, au détriment d'autres métaux tels que l'aluminium ou l'acier inoxydable. Néanmoins, les aciers qui sont la base de construction des équipements et pipelines de l'industrie sont soumis à diverses formes de dégradation due à la corrosion. Il arrive donc fréquemment que des infrastructures en acier subissent des pertes de leurs propriétés mécaniques initiales, perte de l'épaisseur, perforation du métal, fissuration, ...etc., ce qui peut avoir des conséquences catastrophiques : arrêt de production, remplacement des équipements et pièces corrodées, accidents et risques de pollutions qui sont des événements fréquents, avec parfois de lourdes incidences économiques et écologiques.

La corrosion affecte donc la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1], par exemple dans le cas des procédés industriels, les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques [2, 3].

L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques, d'où la nécessité de protéger ces métaux contre cette dégradation. Il existe plusieurs méthodes de protection disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des revêtements ou



INTRODUCTION

l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

En effet, la prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation et les mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un équipement, notamment pour des industries telles que l'industrie pétrolière, pétrochimique ou chimique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences dramatiques pour les personnes et l'environnement.

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure la protection des équipements et pipelines de cette industrie lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique et qui présentent de bonne efficacité contre la corrosion [4-7].

Concrètement nous avons choisi deux inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier au carbone A283 Gr-C, utilisé pour la fabrication des réservoirs de stockage des hydrocarbures et l'acier API 5L Gr-B, utilisé pour la fabrication des pipelines de transport de pétrole. Le premier inhibiteur est utilisé par la région de Hassi-Messaoud pour la protection contre la corrosion de ces installations et le deuxième est utilisé par une autre région du sud de la même compagnie. C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail développé dans ce mémoire que nous avons répartie en quatre chapitres, de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous exposons une synthèse bibliographique sur la corrosion des aciers au carbone, les différents types de corrosion, aspects et facteurs de la corrosion et une synthèse des travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone.

Le second chapitre est focalisé sur le contrôle de la corrosion par les techniques conventionnelles et non conventionnelles (Contrôle non destructif) et par le contrôle destructif.

Le troisième chapitre est consacré à une présentation bibliographique qui décrit en premier lieu les moyens de protection contre la corrosion dont nous avons focalisé sur les inhibiteurs de corrosion, les propriétés des inhibiteurs, leurs utilisations industrielles et en second lieu les méthodes expérimentales d'étude de la corrosion en





INTRODUCTION

vue de fournir les résultats les plus objectifs possibles. En effet, nous avons utilisé la méthode gravimétrique et les techniques électrochimiques.

Le quatrième chapitre présente la partie expérimentale, qui est divisée en deux parties distinctes, l'une présente les résultats et discussions de contrôle par les CND utilisés dans l'industrie de pétrole et la deuxième partie présente les résultats et discussions sur l'étude de la corrosion et inhibition de la corrosion des deux aciers cités ci-dessus :

- L'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier A 283 Gr-C et l'acier API 5L Gr-B en milieu HCl 1M par l'inhibiteur à base d'amines (CHIMEC).
- L'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B en milieu HCl 1M par l'inhibiteur à base de benzyl (NALCO).

Enfin, nous clôturons par les principales conclusions de cette étude et les perspectives envisagées.

Chapitre
I

Corrosion des installations pétrolières



Introduction

La corrosion a été, et reste toujours le sujet majeur dans de nombreux travaux. Bien que des progrès technologiques significatifs aient été réalisés dans la compréhension du phénomène, le problème de corrosion toujours persiste. Malgré l'évolution des alliages résistants à la corrosion au cours des dernières décennies, l'acier au carbone constitue toujours un montant estimé à 99% des matériaux utilisés dans l'industrie [8]. C'est généralement l'option la plus rentable, étant un facteur de 3 à 5 fois moins cher que les aciers inoxydables. Les difficultés de la corrosion et leurs résultats sont fortement attaché au choix donc des matériaux. Les matériaux doivent être sélectionnés en motivation non uniquement par la résistance à la corrosion mais aussi d'autre caractéristique mécanique, les propriétés de mise en forme et le coût [9].

I.1 La corrosion des aciers au carbone

I.1.1 Définitions

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

- **Définition 1 :**

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. L'usure peut être aussi considérée comme étant un phénomène de corrosion provoquant la dégradation des matériaux [10].

- **Définition 2 :**

Selon **ISO8044**, La corrosion est une interaction physico- chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs[11].





▪ Définition 3 :

Selon NACE, la référence mondiale en matière de corrosion, NACE (National Association of Corrosion Engineers), définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [12].

I.1.2 Origine de différents types de corrosion

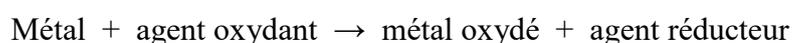
Le comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion dépend d'une multitude de facteurs :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspect, parfois inattendus [10].

I.1.3 Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :

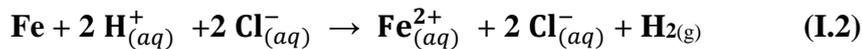


Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction :

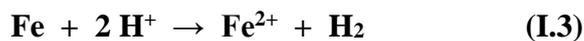




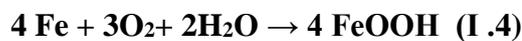
Dans cette équation les indice (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse ou gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, $\mathbf{H}_{(aq)}^{+}$. Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté, $\mathbf{Fe}_{(aq)}^{2+}$ et l'hydrogène gazeux $\mathbf{H}_{2(g)}$. Pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (I.2) :



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence de l'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille (\mathbf{FeOOH}).



La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de sa couche. En effet, les couches de rouilles contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite ($\mathbf{Fe}_{3}\mathbf{O}_{4}$) et de phases amorphes du \mathbf{FeOOH} , ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite ($\gamma\mathbf{FeOOH}$) et de goethite ($\alpha\mathbf{FeOOH}$) [10].

I.1.4 Les types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [10, 13-15].



a. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation d'un acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

b. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées ou posées sous les réservoirs de stockage, etc. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

c. Corrosion électrochimique

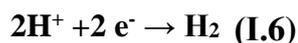
La corrosion électrochimique d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus qui peut être schématisé par l'équation suivante :



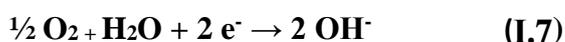
Cette réaction signifie simplement que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un processus de corrosion se transforment en ions positifs (Fe^{2+}) qui quittent le métal pour passer dans l'électrolyte. Il y a donc changement d'état de la matière lié à la réaction de dissolution du métal. Ce changement d'état s'accompagne de la libération de deux électrons.

La conservation de la neutralité du milieu impose que les électrons émis par la réaction de dissolution (I.3) soient consommés dans une seconde réaction qui peut être comme suit :

- En milieu acide :



- En milieu aéré neutre et basique :





En effet, lors d'un processus de corrosion, la surface du matériau est nécessairement le siège de deux réactions qui se produisent simultanément :

- Une réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique) ;
- Une réaction de décomposition du milieu : « réduction » (réaction cathodique).

I.1.5 Les aspects de corrosion [10, 13-15]

On décrit ci-dessous les grands traits des principales formes de corrosion dont certaines sont illustrées par les figures ci-dessous :

a. Corrosion uniforme ou généralisée

La corrosion généralisée est la forme de corrosion la plus répandue. Elle correspond à une diminution uniforme d'épaisseur (Figure – I.1).

Le taux de corrosion permet de savoir si le matériau peut être utilisée ou non ; c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface qui est en contact avec la solution. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction, sans distinction de sites anodiques et cathodiques, exemple attaque des métaux par les acides.



Figure – I.1 : Corrosion généralisée

b. Corrosion localisée [16]





La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage entre des zones hétérogènes soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. La Corrosion localisée intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. Elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures (inter-granulaire), par crevasse, etc.

b.1 Corrosion par piqûres

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais Pitting) et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence des halogénures, ou à une passivation incomplète. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque est dangereuse parce que peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées (Figure – I.2).



Figure – I.2 : Corrosion par piqure

b.2 Corrosion inter-granulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure – I.3). Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures,



ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide en provoquant des zones anodiques et cathodiques.



Figure – I.3 : Structure métallurgique touchée par la corrosion inter-granulaire

b.3 Corrosion par crevasse

Cette forme de corrosion extrêmement répandue présente de très grandes similitudes avec la corrosion par piqûres. Elle est en effet souvent favorisée par la présence d'halogénures (surtout chlorures). Son développement est fondamentalement lié à l'existence d'une zone de recoin (ou crevasse) due à un recouvrement partiel de pièces métalliques, à un dépôt, à un filetage, à un joint ... (Figure – I.4).

La première étape consiste généralement en un appauvrissement souvent de l'oxygène dans la zone confinée qui conduit à une pile de type Evans, les produits de corrosion s'accumulent dans la crevasse en donnant par hydrolyse des oxydes et hydroxydes non protecteurs et des ions H_3O^+ . Le milieu a tendance donc à devenir plus acide et à s'enrichir en anions (tels les chlorures) du fait de la migration permettant de neutraliser les charges H_3O^+ . On observe alors une corrosion rapide dans ce milieu confiné. Ce phénomène de corrosion dans les zones confinées est influencé par de nombreux facteurs liés à la géométrie de la crevasse, à l'environnement, aux caractéristiques du métal.

La lutte contre la corrosion par effet de crevasse passe par des précautions lors de la conception et de la construction (les structures soudées sont sur ce point nettement supérieures aux structures boulonnées ou rivetées). On ne peut cependant éviter toute



crevasse : existence de dépôts (boues, débris), structures immergées, salissures marines, ...



Figure – I.4 : Corrosion par crevasse entre plaque tubulaire et tubes d'échangeur

c. Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un électrolyte (Figure – I.5). Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode.

Dans le cas général, le couplage galvanique conduit à accroître la vitesse de corrosion de l'un des matériaux (l'anode, qui a le potentiel le moins élevé) et diminuer celle de l'autre (cathode, potentiel plus noble). Cette situation est mise à profit en protection cathodique où l'on utilise des anodes sacrificielles (zinc, magnésium, aluminium) pour protéger des structures métalliques (acier en milieu marin par exemple).





Figure – I.5 : Corrosion galvanique des chicanes en acier de l'échangeur
(Tubes en alliage de titanium)

d. Corrosion par érosion

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion (Figure – I.6).



Figure – I.6 : Corrosion par érosion

e. Corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou trans-granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (Figure – I.7).



Figure – I.7 : Corrosion sous contrainte d'un tube en acier inoxydable [17]

I.1.6 Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau – I.1). La corrosion mettant en présence deux partenaires, le métal ou l'alliage et le réactif, on conçoit qu'elle dépendra à la fois des caractéristiques du métal et de celles du réactif. Le premier groupe est relatif aux facteurs définissant le réactif.

En ce qui concerne le métal ou l'alliage, la connaissance de la composition chimique est nécessaire, mais tout à fait insuffisante. Il faut donc connaître en plus de sa composition chimique les traitements mécaniques et thermiques subis par le métal de façon à savoir quelle est sa structure. Tous ces facteurs métallurgiques sont réunis dans le second groupe.

Lorsque la structure d'un métal ou d'un alliage est connue, il faut encore définir quelles sont les conditions dans lesquelles il est utilisé dans un réactif donné. Car son comportement peut être très différent suivant les cas. Le troisième groupe réunit les facteurs qui définissent les conditions d'emploi. Enfin, il est indispensable de définir dans un quatrième groupe les facteurs qui dépendent du temps.

Bien entendu, ces différents facteurs ne sont pas tous indépendants les uns des autres et certains d'entre eux figurent dans plusieurs groupes.

**Tableau – I.1 : Facteurs de la corrosion [18]**

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentration du réactif ▪ Teneur en oxygène ▪ pH du milieu ▪ Température ▪ Pression 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Composition de l'alliage ▪ Procédés d'élaboration ▪ Impuretés ▪ Traitement thermique ▪ Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Etat de la surface ▪ Forme des pièces ▪ Emploi d'inhibiteur ▪ Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vieillessement ▪ Tensions mécaniques ▪ Modification des revêtements protecteurs

Citons, à titre d'exemple quelques facteurs qui influence la corrosion :

I.1.6.1 Concentration du réactif :

On ne peut pas toujours savoir a priori si l'augmentation de la concentration d'un réactif favorise ou au contraire diminue, la vitesse d'attaque d'un métal. Le fer est attaqué dans une solution normale d'acide nitrique alors qu'il ne l'est pas dans une solution 12N par suite de la passivation du métal.

I.1.6.2 pH du milieu :

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, intervenant dans les phénomènes de corrosion, dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes tension-pH (Figure – I.8) qui délimitent différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou est stable vis-à-vis du réactif.

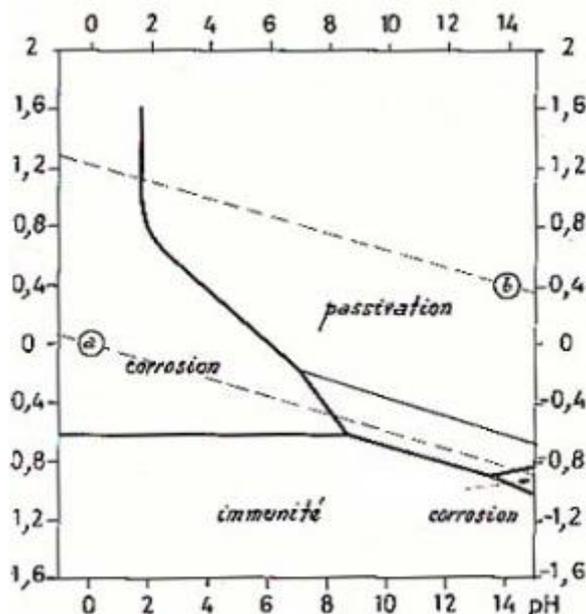


Figure – I.8 : Diagramme de Pourbaix du fer, potentiels donnés par rapport à l'ENH [19]

I.1.6.3 Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [20].

I.1.7 Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la corrosion des aciers au carbone dans différents milieux avec de différentes concentrations d'agents agressifs. Le Tableau – I.2 résume les résultats montrant la corrosion des aciers au carbone dans un milieu acide à la température ambiante, caractérisée par les différentes techniques d'étude de la corrosion.

**Tableau – I.2** : Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone

Auteur	Réf	Désignation de l'acier	Milieu	Méthode utilisés	
				Gravimétrie	Courbes polarisation
				V_{corr} (mg. cm ⁻² .h ⁻¹)	i_{corr} (mA. cm ⁻²)
X. Li et <i>al.</i>	[21]	Acier laminé à froid	1M HCl	0.5 10 ³	0.152
			0.5 M H ₂ SO ₄	1.87 10 ³	0.015
M.A. Hegazy et <i>al.</i>	[22]	Acier au carbone	1M HCl	0.5112	0.523
A.A. Khadom et <i>al.</i>	[23]	Acier doux	1M HCl	0.560	0.511
A. Bouyanzer et <i>al.</i>	[24]	Acier doux	1M HCl	0.15	0.370
B.M. Mistry et <i>al.</i>	[25]	Acier doux	1M HCl	0.188	4.080
M. Sobhi	[26]	Acier au carbone	1M HCl	0.140	0.810
G. Ji et <i>al.</i>	[27]	Acier doux	1M HCl	3.9	0.408
M.V. Fiori-Bimbi et <i>al.</i>	[28]	Acier doux	1M HCl	2.14	1.938
D. Daoud et <i>al.</i>	[29]	Acier doux	1M HCl	1.560	0.720

Les résultats présentés dans le tableau – I.2 révèlent les constatations suivante :

- Dans le milieu acide, l'acier possède une résistance à la corrosion plus au moins faible
- La densité du courant de corrosion varié pour les différents aciers dans le milieu acide et évidemment la vitesse de corrosion.

La désignation des aciers représentée dans le tableau – I.2 est reproduite tel quelle mentionnée dans les publications.

Chapitre
II

Contrôle de la corrosion des équipements et pipelines de l'industrie de pétrole





Les assemblages soudés peuvent être contrôlés par différentes techniques de CND (Contrôle Non Destructif) et par des essais destructifs (microstructure, essais de traction, essais de flexion, essais de pliage, examens macrographiques, analyses chimiques...) pour s'assurer de leur conformité. Dans ce chapitre, nous balayons les types d'essais non destructifs et destructifs les plus couramment utilisés dans l'industrie.

II.2 Les différents types de contrôle les plus utilisés

II.2.1 Le contrôle non destructif

Le contrôle non destructif (CND) est un ensemble de méthodes qui permettent de caractériser l'état d'intégrité de structures ou de matériaux, sans les dégrader, soit au cours de la production, soit en cours d'utilisation, soit dans le cadre de maintenances.

Les normes NF EN ISO 9712 [30] et EN 4179 [31] définissent un certain nombre de symboles pour les méthodes usuelles (Tableau-II.1).

Ces symboles correspondent généralement à l'abréviation de la désignation anglaise de la méthode, par exemple, le symbole PT pour le ressuage vient de l'anglais : penetrant testing.

Tableau-II.1 : Méthodes de contrôle et leur désignation

Méthode CND	Symbole	Désignation
Examen visuel	VT	Visual testing
Ressuage	PT	Penetrant testing
Magnétoscopie	MT	Magnetic testing
Radiographie	RT	Radiographic testing
Ultrasons	UT	Ultrasonic testing
Les ondes guidées	LRUT	Long range Ultrasonic testing
Perte de flux magnétique	MFL	Magnetic flow leakage

L'opération de contrôle non destructif d'un objet ne se borne généralement pas à la détection d'éventuels défauts. En effet, même si le choix du procédé, de la méthode et du



matériel a été effectué au préalable, il faut envisager toute une procédure ayant les objectifs suivants : fiabilité de l'examen, reproductibilité, localisation des défauts, identification, caractérisation de ceux-ci, en particulier par leur taille, classement, présentation visuelle, décision concernant l'affectation de l'objet, enfin archivage des résultats et des conditions d'examen. Ce sont des opérations d'étalonnage, de calibrage, de balayage de la sonde, de traitement des données qui permettent d'atteindre ces objectifs désormais dans de bonnes conditions, grâce à l'apport intensif de l'informatique en temps réel.

II.2.1.1 Le Contrôle par examen visuel (VT) [32]

Le contrôle visuel est une technique essentielle lors du contrôle non destructif. L'état extérieur d'une pièce peut donner des informations essentielles sur l'état de celle-ci : des défauts évidents (comme des pliures, des cassures, de l'usure, de la corrosion ou fissures ouvertes). Des défauts cachés sous-jacents présentant une irrégularité sur la surface extérieure peut être une indication de défaut plus grave à l'intérieur. Choisir la technique la plus adaptée en CND pour des examens approfondis déterminer des limitations des autres techniques CND choisies (accès, état de surface, etc). Les tests d'étanchéité, les tests pneumatiques et les épreuves hydrauliques comportent aussi un examen visuel pour mettre en évidence des fuites éventuelles.

II.2.1.2 Le Contrôle par ressuage (PT) [33]

C'est une méthode destinée à révéler la présence de discontinuités ouvertes en surface de pièces métalliques, essentiellement, mais aussi en céramique. Elle consiste à badigeonner (par immersion ou par pulvérisation électrostatique, parfois mais rarement, au pinceau) la cible avec un liquide fluorescent ou coloré en rouge, qui pénètre dans les discontinuités. Après nettoyage de la cible, un révélateur est appliqué et, en faisant « ressuage » le liquide resté dans les fissures, va les révéler.

Cette méthode semble très simple à mettre en œuvre et elle est sensible aux discontinuités ouvertes. On peut mettre en évidence des discontinuités de 1 µm d'ouverture, 100 fois plus fines qu'un cheveu. De plus, elle nécessite l'utilisation de produits non



recupérables, voire contaminés après utilisation (ex. : centrale nucléaire : on essaie de réduire le volume des déchets), mais cette méthode est irremplaçable pour la mise en évidence de discontinuités débouchantes présentes dans les matériaux non ferromagnétiques ou non conducteur d'électricité.

II.2.1.3 Le Contrôle par magnétoscopie (MT) [34]

La magnétoscopie est une technique de contrôle non destructif qui consiste à créer un flux magnétique intense à la surface d'un matériau ferromagnétique.

Lors de la présence d'un défaut sur son chemin, le flux magnétique est dévié et crée une fuite qui, en attirant les particules (colorées ou fluorescentes) d'un produit révélateur, fournit une signature particulière caractéristique du défaut.

II.2.1.4 Le Contrôle radiologique (RT) [35]



Figure-II.1 : GemX-160 : Générateur de rayons-X portable.

A. Les rayons X

Les rayons X en contrôle non destructif sont principalement utilisés pour réaliser des radiographies X. L'avantage de cette technique est de fournir des informations directement exploitables sur l'intérieur des objets ou des matériaux. L'étape d'inversion peut être assez réduite et la résolution spatiale suffisamment bonne. Toutefois, l'interprétation des images demande de l'expertise ainsi la réalisation des clichés nécessite des conditions de sécurité pour l'opérateur et l'environnement.



Dans l'industrie lourde, le contrôle à l'aide des rayons X est utilisé notamment pour les soudures dans les centrales nucléaires et les chantiers navals et pétroliers, la corrosion des tuyaux, la structure des matériaux composites ou les fissures dans les pièces mécaniques complexes.

B. La gammagraphie (rayons γ)

Cette technique de radiographie industrielle utilise une source de rayonnements gamma. Elle se rapproche de la radiographie par rayons-X mais nécessite plus de précautions. La qualité d'image est également moins bonne. L'avantage principal réside dans l'énergie du rayonnement qui permet une meilleure pénétration que par les rayons-X et la plus grande compacité des projecteurs et des sources.

La technique consiste à placer la pièce à radiographier entre la source de rayonnements et un film photographique contenu dans une cassette souple ou rigide. Après un temps d'exposition dépendant de la nature et de l'épaisseur du matériau radiographié, le film est développé et révèle les défauts existant éventuellement à l'intérieur de la pièce. Les domaines d'utilisation sont nombreux (chaudronnerie, fonderie, industrie du pétrole, construction navale).

II.2.1.5 Le Contrôle par Ultrasons (UT) [36]



Figures-II.2 : Photographie de l'appareil Ultrason

Équipement de contrôle par ultrasons. Les ondes émises et réfléchies donnent des informations sur la présence ou non de défauts et sur leur nature.



Le contrôle par ultrasons est basé sur la transmission, la réflexion et l'absorption d'une onde ultrasonore se propageant dans la pièce à contrôler. Le train d'onde émis se réfléchit sur les défauts puis revient vers le traducteur (qui joue souvent le rôle d'émetteur et de récepteur). L'interprétation des signaux permet de positionner le défaut et de définir ses dimensions relatives. D'autres méthodes, telle que la méthode TOFD (Time of flight diffraction), utilisent le principe de diffraction des ondes ultrasonores pour la détection et la caractérisation des défauts. Cette méthode présente une résolution spatiale élevée et la possibilité de trouver des défauts aussi bien dans le volume de la matière qu'en surface. L'étape d'inversion est simple, du moins pour les pièces géométriquement et matériellement simples. Cette méthode nécessite d'effectuer un balayage mécanique exhaustif de la pièce. Il est d'ailleurs souvent nécessaire de contrôler plusieurs surfaces de la pièce pour pouvoir faire une représentation tridimensionnelle des défauts. Par comparaison avec le contrôle par radiographie qui est également mis en oeuvre pour la recherche de défauts dans le volume de la matière, les principaux avantages et inconvénients sont les suivants :

Avantages :

- Ne nécessite qu'une seule face d'accès
- Aucun danger lié à l'utilisation de source radioactive et de rayonnements ionisants
- Plus grande sensibilité de contrôle sur les pièces de forte épaisseur
- Résultat du contrôle en temps réel
- Contrôle plus rapide pour des épaisseurs importantes
- Meilleure sensibilité de contrôle pour les défauts filiformes (fissures, tapures, criques) d'orientation aléatoire

Inconvénients :

- Certains matériaux métalliques sont difficilement contrôlables (matériaux à gros grains)
- Contrôle plus lent pour les faibles épaisseurs
- Plus faible sensibilité à la détection de porosités

II.2.1.6 Le Contrôle par les ondes guidées (LRUT) [37]

La méthode des ondes guidées est une technique émergente permettant une inspection globale et rapide surtout de structures tubulaire.



Figure-II.3 : Photographie des palpeurs de LRUT installés sur tube

▪ **Principe :**

Les ondes ultrasonores sont créées dans le matériau à contrôler et se propagent entre les parois de la canalisation ou de la plaque. La vitesse de propagation dépend de la fréquence de l'onde et de la géométrie du milieu. La présence de défaut induit une réflexion de l'onde et l'analyse des signaux reçus (temps de parcours et amplitude) permet de repérer des zones suspectes (Figure-II.4). Celles-ci peuvent faire l'objet par la suite d'un contrôle plus approfondi utilisant d'autres techniques.

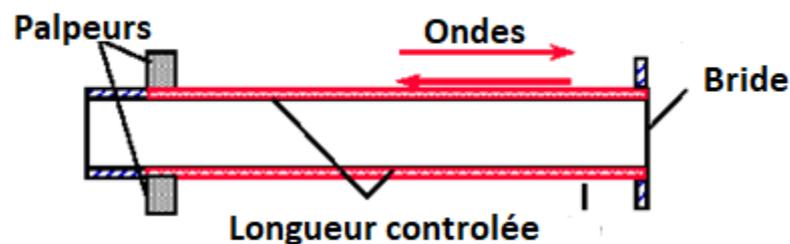


Figure-II.4 : Propagation des ondes sur une longueur de tube

La gamme de fréquence utilisée pour ce type d'ondes va de quelques dizaines à quelques centaines de kHz.



▪ Propagation des ondes

Les ondes ultrasonores se propagent si la section totale du matériau est égale à leur longueur d'onde ou à un multiple de celle-ci, produisant un effet de résonance. Elles sont guidées par la géométrie du tube et se propagent entre les deux interfaces (parois de la tôle) en suivant ces interfaces.

Si la courbure de l'interface devient trop aiguë ou si l'épaisseur de la tôle s'éloigne de la valeur de la longueur de l'onde, il y a réflexion partielle ou totale de l'onde. L'onde est réfléchiée lorsque la section du tube varie en moins (cas d'une corrosion) ou en plus (présence d'une soudure, d'un support, d'un piquage,...).

Dans les structures tubulaires, les ondes peuvent se propager selon 3 modes : Mode longitudinal (L), mode de flexion (F) et mode de torsion (T).

L'analyse des modes de propagation en réception est souvent nécessaire pour l'interprétation des échos relevés sur l'échogramme.

Un relevé préalable des particularités de la ligne doit être fait pour permettre l'identification des échos dus à des causes " normales " (piquage, soudure,...). Ces échos naturels peuvent alors servir d'étalons d'amplitude et de distance. Lorsqu'on voit un écho là où il n'y a pas de raison d'en avoir un ou bien lorsque l'écho attendu n'a pas l'aspect habituel, on peut en conclure qu'il y a probabilité de corrosion, et donc qu'il faut conduire une investigation plus approfondie par d'autres méthodes.

Pour générer des ondes ultrasonores dites guidées, une des méthodes (la plus employée en ultrasons conventionnels) consiste à utiliser des transducteurs piézoélectriques. Le matériau piézoélectrique a la propriété de se mettre à vibrer lorsqu'il est soumis, entre ses bornes, à une différence de potentiel. Inversement il délivre une différence de potentiel lorsqu'il est sous l'effet d'une contrainte mécanique. Il peut donc être utilisé comme émetteur ou comme récepteur.



Les ondes sont générées par une série de capteurs (*Figure-II.5 : Défauts simulés*) disposés sur toute la circonférence du tube et montés sur un collier (*Figure-II.6*). Celui-ci est appliqué sur une partie accessible de l'appareil.

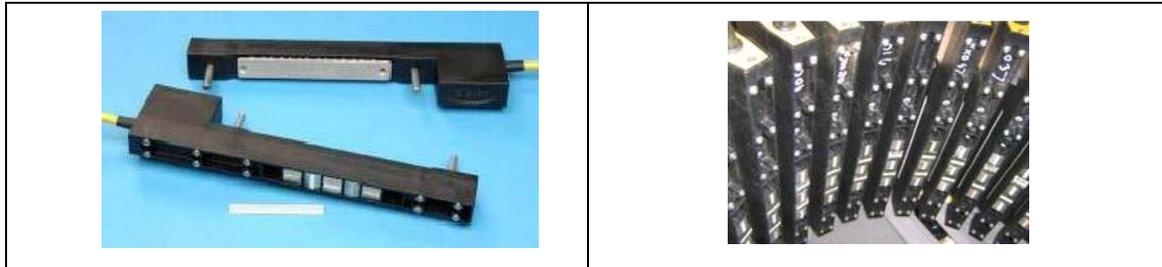


Figure-II.5: Capteurs (Palpeurs) de LRUT



Figure-II.6 : Collier de fixation des capteurs sur le tube

- **Simulation d'un défaut réel**

Une perte d'épaisseur a été meulée sur le tube de la Figure-II.7 de façon à simuler un défaut réel. Cette perte d'épaisseur correspond à une perte de 4% de la section du tube.

Perte d'épaisseur progressive : profondeur de 4 mm (± 0.2 mm), largeur 10 mm et d'une longueur de 100 mm. Ce défaut est situé un peu plus de 8m de la sonde (Photographie-1).

Un autre défaut situé à environ 18m (Photographie-2).

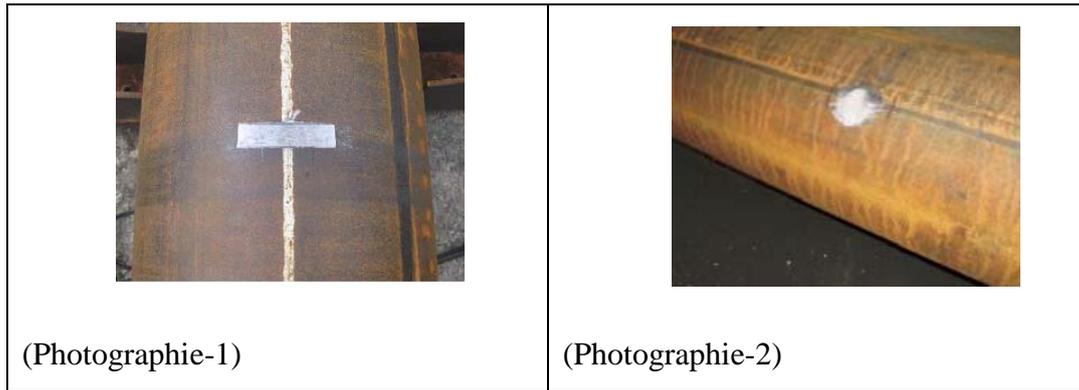


Figure-II.7: Défauts simulés

▪ Résultats donnés par le soft de LRUT

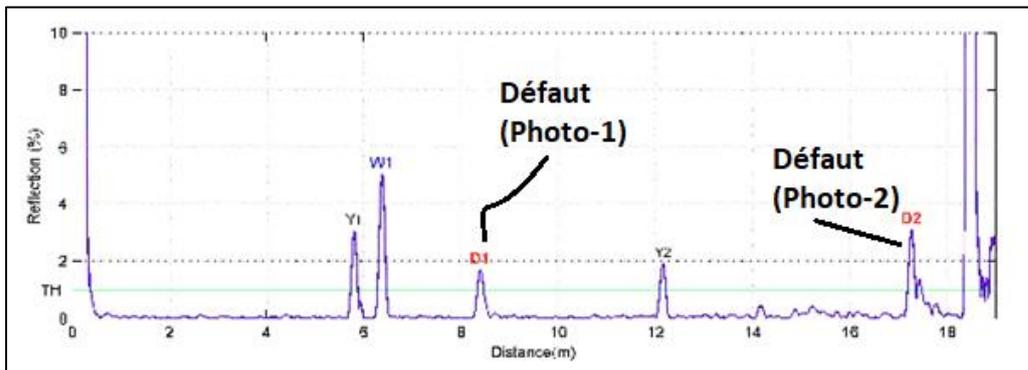


Figure-II.8 : Résultats donnés par le soft de LRUT

II.2.1.7 Le Contrôle par perte de flux magnétique (MFL) [38-42]



Figures-II.9 : Photographie de l'appareil MFL

Les contrôles par flux de fuite magnétique (MFL, Magnetic Flux Leakage Testing) qui est une technique rapide adaptée au contrôle de tube, de pipe-lines et de réservoir de stockage en matériaux ferromagnétiques. Cette technique permet la détection de défauts internes et les pertes d'épaisseur avec un rapport software avancé.

La méthode MFL-Magnetic Flux Leakage (Examen interne et mesure d'épaisseur) : en étudiant la propagation d'un champ magnétique créé à travers l'épaisseur de la tôle, la méthode MFL permet de détecter les variations d'épaisseur et donc les zones de corrosion. L'interprétation des données permet parfois d'obtenir l'épaisseur résiduelle d'une tôle de faible épaisseur (< 15-20 mm). Cette méthode est fréquemment utilisée pour l'analyse des fonds de bac.

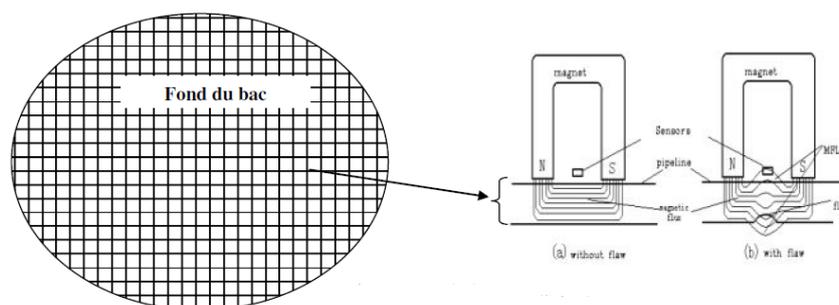




Figure (II.10) : Inspection d'une tôle de fond du bac par MFL.

▪ **Principe du contrôle**

Le dispositif de test MFL obtient l'amplitude des défauts en mesurant la densité de flux magnétique fuite de la surface du matériau ferromagnétique. Si les composants à mesurer ne sont pas défectueux alors tout le flux magnétique passera à travers les composants, comme le montre la figure II.11 (a). La présence d'un défaut dans un matériau ferromagnétique magnétisé entraîne une redistribution champ magnétique dans le voisinage de la faille, ce qui provoque une «fuite» du champ magnétique dans le milieu environnant comme indiqué sur la figure 11 (b). Ce champ de fuite peut être détecté, en utilisant le capteur à effet Hall ou d'autres capteurs pour mesurer les composantes axiales ou radiales de la densité de flux magnétique B .

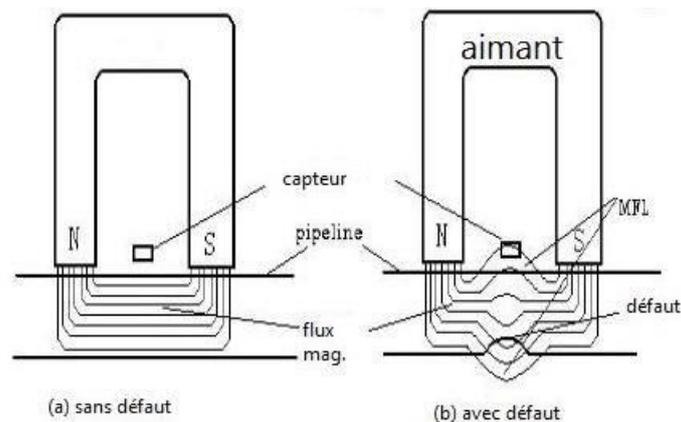


Figure II.11 : Principe de détection de fuite de flux magnétique.
(a) pipeline sans perte de métal ; (b) pipeline avec défaut

Le système en 3D est donné sur la figure suivante:

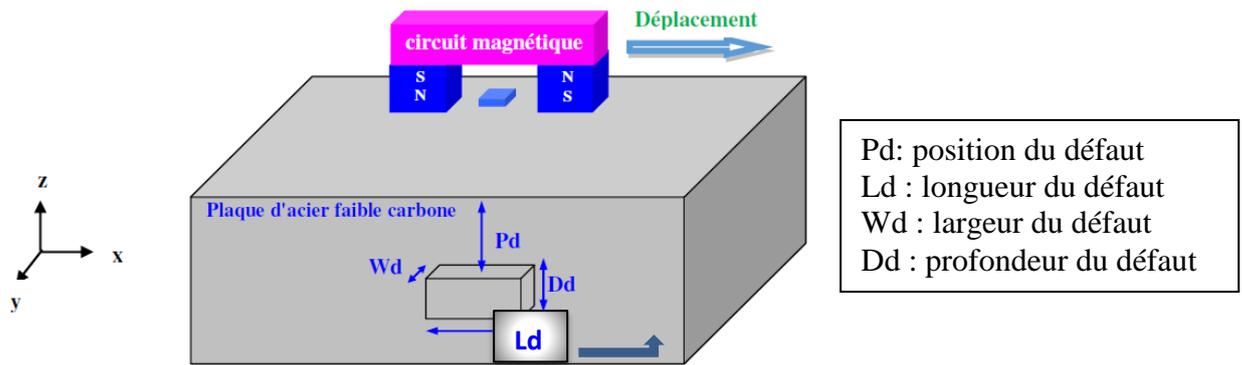


Figure (II.12) : Système de détection de défaut dans les bacs en 3D

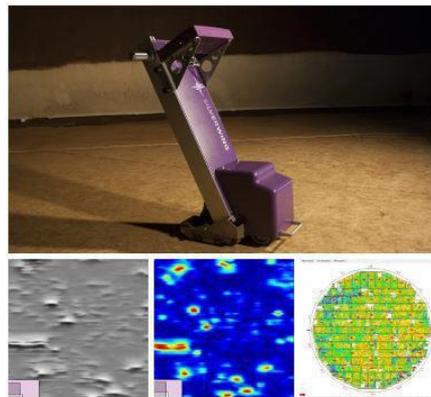


Figure (II.13) : Scanner de sol MFL avec STARS Top & Bottom Defect Discrimination & MFLi Advanced Analyse des défauts.

▪ **Les Avantages et les inconvénients des MFL**

✓ **Avantages :**

- Simple, peu coûteux et rapide ;
- Détection des défauts débouchant et sous - jacents.

✓ **Inconvénients :**

- Applicable seulement aux matériaux ferromagnétiques ;
- Aimantation dépend de la perméabilité de la pièce examinée ;
- La sensibilité de détection des défauts dépend en effet de la nature, de la direction et de l'intensité de la magnétisation de la pièce.



II.2.2 Le Contrôle destructif [43-44]

Dans la théorie, il existe plusieurs types de contrôles destructifs et nous nous citons ci-dessous les types de contrôle les plus utilisés surtout dans l'industrie.

II.2.2.1 Examens macrographique et Micrographique

- **Examen macrographique**

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

- **Examen micrographique (Métallographique)**

La métallographie est la technique consistant à déterminer la microstructure d'un métal en l'observant avec un microscope optique. On peut déterminer ainsi la nature de la structure, la répartition des phases, la taille de grains et leurs formes, la nature et la teneur des inclusions, la présence d'un éventuel traitement thermique, la direction des lignes de glissement (intersection des plans de glissement avec la surface), dans le cas d'un échantillon déformé ou encore les traitements de surface. L'observation simple d'un objet métallique ne donne pas de renseignement particulier hormis l'état de surface.

- **Analyses chimiques**

Identification et vérification de la teneur des éléments présents par des analyses directes des matériaux massifs par la Spectrométrie.

II.2.2.2 Les essais mécaniques

- **Essai de traction**

L'essai de traction consiste à soumettre une éprouvette de section cylindrique ou prismatique à un effort progressif et croissant jusqu'à la rupture de la pièce d'essai. Cet essai



est réalisé sur une machine spéciale qui enregistre les efforts et les allongements. L'essai permet de caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau ductile.

Dans le cas des matériaux fragiles comme les aciers bruts de trempe et les fontes dites grises, il n'y a pas de déformation plastique, Limite élastique (R_e) et Résistance à la rupture (R_m) sont confondues et l'allongement est nul.

- **Essai de pliage**

L'essai consiste à exercer sur une éprouvette, à température ambiante, une déformation plastique par pliage. L'éprouvette est prélevée transversalement ou longitudinalement à l'assemblage soudé. Une seule face de l'éprouvette est mise en extension (endroit, envers ou côté). Le pliage est réalisé jusqu'à ce que l'une des branches de l'éprouvette fasse un angle α déterminé avec le prolongement de l'autre branche.

- **Essai de résilience**

L'essai de résilience (flexion par choc ou essai de rupture fragile) consiste à mesurer le travail nécessaire pour rompre, à l'aide d'une masse pendulaire, un barreau usiné de forme carré de 1 cm² de section, entaillé en son milieu par une encoche et reposant sur deux appuis. Cet essai est réalisé sur une machine spéciale appelé mouton pendule rotatif qui enregistre l'énergie absorbée par la rupture. L'essai permet de caractériser les propriétés de résistance d'un matériau aux chocs.

- **Essai d'emboutissage**

Les essais mécaniques (traction, dureté, Résilience) pratiqués sur les matériaux se révèlent insuffisants dans les choix des nuances à utiliser. Ils sont complétés par des essais spécifiques.

L'emboutissage consiste, en partant d'un échantillon de métal en feuille (Flan) à réaliser une pièce plus ou moins creuse ayant sensiblement même épaisseur que l'échantillon mais qui développée ne peut en avoir ni les formes ni la grandeur.



Moyens de protection contre la corrosion et Méthodes



Introduction

Dans ce chapitre, nous nous rappelons brièvement les moyens de protection contre la corrosion, qui peuvent être multiples et les méthodes expérimentales (gravimétrique, électrochimiques) utilisées dans le cadre de cette étude. La méthode gravimétrique et les techniques électrochimiques sont présentées de manière à souligner leurs intérêts et leurs pertinences dans l'étude de la corrosion et l'inhibition contre la corrosion.

L'ambition n'est pas de rassembler ici de manière encyclopédique toutes les données sur les moyens de protection contre la corrosion et les méthodes expérimentales d'étude de la corrosion, mais plutôt de permettre de trouver dans ce mémoire, les bases à la compréhension de la suite de l'étude. De plus amples informations pourront être trouvées dans les ouvrages de Robert G. Kelly et al., [45] ou les guides techniques de l'ingénieur par exemple [46], ainsi que sur la pléthore des sites internet existants.

III.1 Moyens de protection contre la corrosion

La corrosion interne et externe affecte de nombreux pipelines d'hydrocarbures, elle est la cause principale de fuites et de ruptures de la canalisation. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matières et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques [47]. En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...), soit sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). Cependant, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu [48]. La lutte contre la corrosion des équipements, circuits hydrauliques et pipelines peut être envisagée de plusieurs manières, les principales sont les suivantes :



- Utilisation de revêtements
- Protection électrochimique
- Ajout d'inhibiteurs

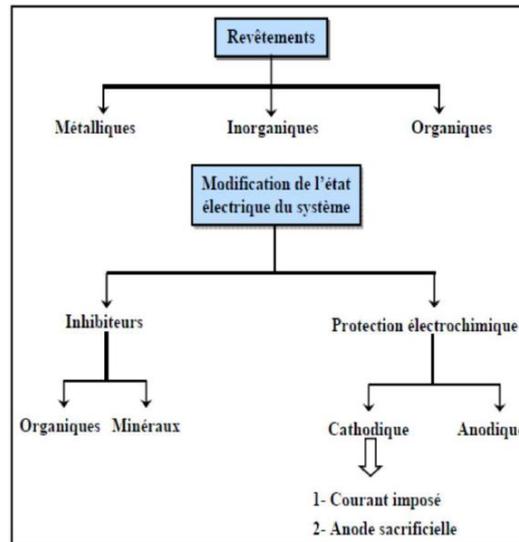


Figure – III.1 : Les moyens de protection contre la corrosion [47].

III.1.1 Les revêtements

Dans l'industrie pétrolière, le revêtement organique est spécifique pour les pipelines de transport de gaz [49]. L'intérêt de protéger les canalisations à l'aide de revêtements organique est important. En effet, les processus de corrosion font intervenir l'eau en tant qu'électrolyte, et divers oxydants susceptibles de capter les électrons libérés par l'oxydation du métal. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits en créant une barrière physique. Ces revêtements épais (quelques millimètres) ont par ailleurs une fonction de protection mécanique du tube lors du remblai des fouilles, bien que ce ne soit pas leur rôle principal. Cette protection n'est cependant pas totalement efficace car l'expérience a montré que la majorité des défauts de revêtement constatés sur les canalisations a été créée par des pierres tombées sur les conduites ou ayant poinçonnés le revêtement [47,50]. Ils peuvent être métalliques, non métalliques, ou organiques.



III.1.1.1 Protection par revêtements inorganiques non métalliques

Parmi les revêtements inorganiques, on distingue deux types :

- Les couches de conversion.
- Les couches étrangères au substrat.

III.1.1.2 Protection par revêtements organiques

Les revêtements forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, on peut les classer en trois familles :

- Les revêtements en bitume.
- Les revêtements polymériques.
- Les peintures et vernis.

III.1.1.3 Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On les applique aussi sur d'autres substrats comme le cuivre et le laiton. Les revêtements métalliques outre leurs effets anti-corrosion remplissent souvent une fonction décorative.

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques:

III.1.1.3.1 Revêtements anodiques

Le principe de la protection est de porter le métal à protéger à un potentiel réel tel que seules réactions de réduction puissent avoir lieu à sa surface, il devient cathode par rapport au revêtement, qui lui devient l'anode.

Les revêtements les plus employés dans ce type de protection sont le zinc ou le cadmium

Pour protéger l'acier. Cette protection est assurée même en cas de discontinuité du revêtement. Par contre, la durée de la protection est limitée, elle est approximativement proportionnelle à l'épaisseur (Figure – III.2 a). [51].



III.1.1.3.2 Revêtements cathodiques

Le métal de revêtement est plus noble que le métal de base, c'est le cas par exemple du revêtement de Nickel ou de cuivre sur l'acier.

Si dans ce dépôt il existe une fissure pénétrant jusqu'au fer l'agent corrosif provoque la formation d'une pile avec attaque de l'anode (le fer) [51]. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial (Figure – III.2 b).

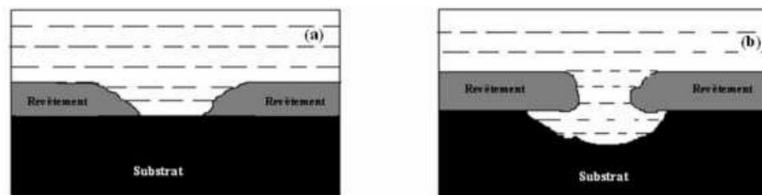


Figure – III.2 : Corrosion en présence de revêtements métalliques, (a) : revêtement anodique ; (b): revêtement cathodique [51].

III.1.2 La protection cathodique

Dès lors que le revêtement sur les équipements et le pipeline ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et de produits potentiellement corrosifs, dans ce cas la protection cathodique sera indispensable, et primordial afin éviter tous types de dégâts engendrer par les fuites.

a. Principe de la protection cathodique : Le principe est de porter le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de la réaction anodique, donc la corrosion [52].

b. Techniques la protection cathodique : Deux techniques sont employées pour fournir ces courants de protection cathodique :

- **Par Anode sacrificielle :** Cette technique consiste à placer la structure à protéger en contact électrique avec une masse métallique, moins noble que l'acier, et de créer ainsi un couplage galvanique favorable à la dissolution de celle-ci au profit de la structure à protéger, comme schématisé dans la (Figure – III.3).

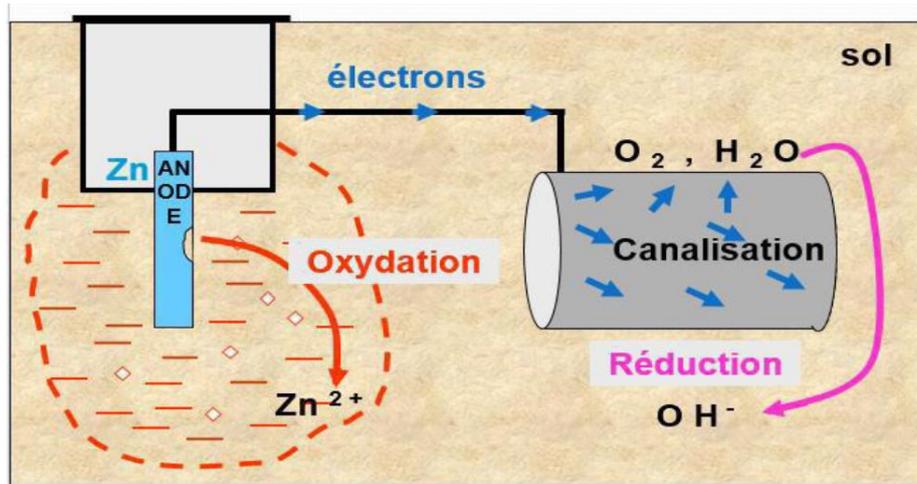


Figure – III.3 : Principe de la protection cathodique anode sacrificiel [53]

• **Par courant imposé :** Un générateur appelée transformateur redresseur (ou poste de soutirage) débitera un courant continu imposé, circulant d'une pièce anodique appelée déversoir (ou anode déversoir) pour pénétrer dans le métal à protéger le rendant ainsi cathodique [52]. La méthode est illustrée par la (Figure – III.4).

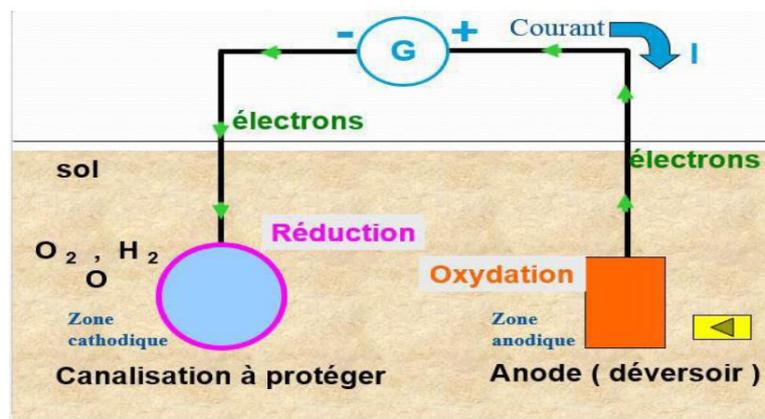


Figure – III.4 : Principe de la protection cathodique par courant externe imposé [53].



III.1.3 Les inhibiteurs de corrosion

III.1.3.1 Définitions

▪ **Définition 1 :**

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d’aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif” [54].

▪ **Définition 2 :**

La définition d’un inhibiteur de corrosion n’est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : “un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ”[55].

III.1.3.2 Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s’il est stable à la température d’utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d’une protection permanente (surveillance permanente est primordiale) ou plus couramment en vue d’une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, filetage, ...etc.

III.1.3.3 Utilisation industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d’application :

- Le traitement des eaux (eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L’industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l’utilisation d’inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l’atmosphère;



- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

III.1.3.4 Les classes d'inhibiteurs [56-58]

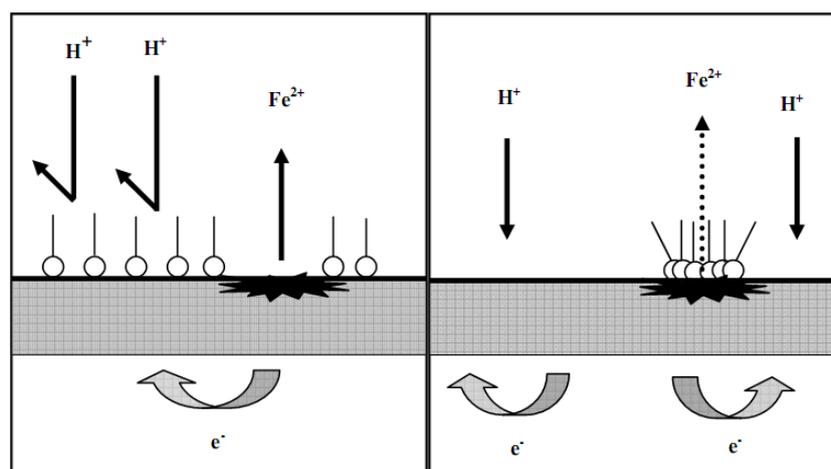
La classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Ces inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) (Figure – III.5).

▪ Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

▪ Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, ces derniers sont considérés plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.



a- Blocage des sites cathodique b- Blocage des sites anodiques

Figure – III.5 : Formation des couches barrières en milieu acide.



▪ Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs mixtes. La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives. Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

III.2 Méthodes expérimentales d'étude de la corrosion

III.2.1 La méthode gravimétrique [50]

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, nécessitant tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de masse. Bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et en conséquence l'efficacité inhibitrice dans le cas de l'utilisation des inhibiteurs, son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constante (Un bain thermostaté est à utiliser pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée). Le but de cette méthode est l'évaluation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps et peut être exprimée en ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) par la relation suivante :

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

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{III.2})$$

Où : m_1 : masse de l'échantillon avant l'immersion en mg ;

m_2 : masse de l'échantillon après l'essai en mg ;

S : surface totale exposée de l'échantillon en cm^2 ;

t : temps d'immersion de l'échantillons dans la solution.





L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \cdot 100 \text{ (III.3)}$$

V_{corr}° et V_{corr}^{inh} sont les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

Néanmoins cette méthode ne permet pas d'accéder à des paramètres cinétiques, tel que la vitesse des réactions électrochimique, elle ne permet pas aussi l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Le recours donc à des techniques électrochimiques s'avère nécessaire pour compléter l'étude de la corrosion et l'inhibition contre la corrosion.

III.2.1 Les Techniques électrochimiques

III.2.1.1 Le Suivi du potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion désigné aussi par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation,...

L'essai consiste simplement à mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence sans appliquer de courant. En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail. La détermination du potentiel de corrosion à courant nul est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évolution dans le temps fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales [46].

Les courbes de la figure – III.6 illustrent les différents cas du potentiel de corrosion [49].

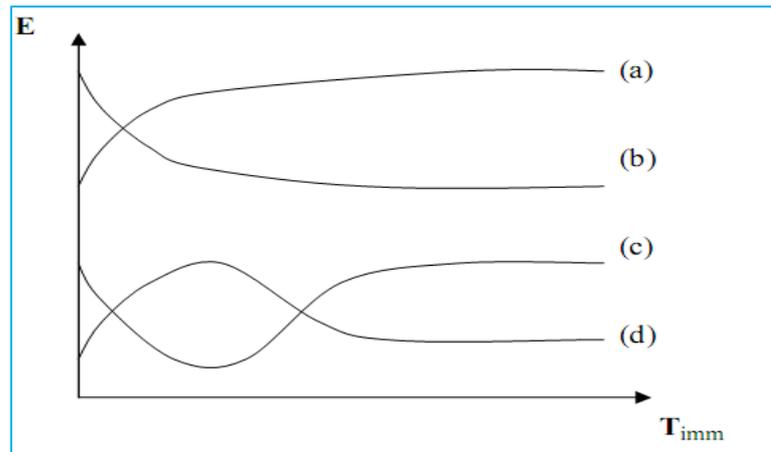


Figure – III.6 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion

- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation ;
- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble ;
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque ;
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [46].

III.2.2.2 Les courbes de polarisation [49]

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 $i = f(E)$, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (électrode auxiliaire).



Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les pentes de Tafel. Ces paramètres peuvent être déterminée graphiquement en exploitant la forme de la courbe courant-tension à l'échelle semi logarithmique (courbe $\text{Log}(i) - E$) par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel (Figure – III.7).

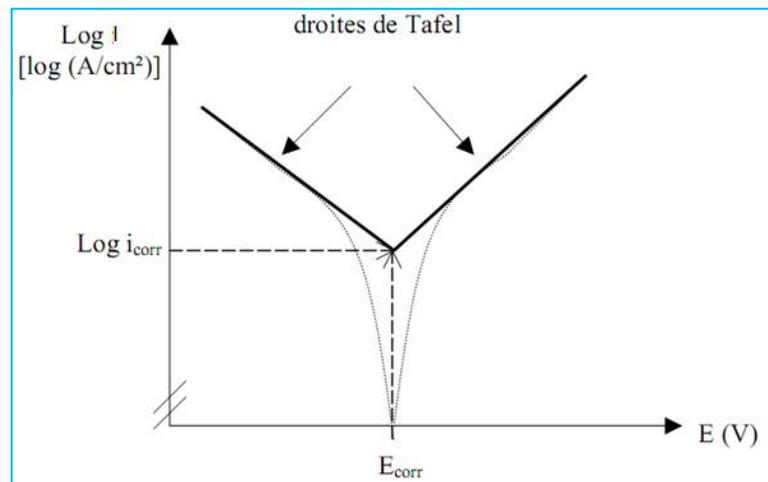
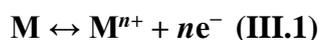


Figure – III. 7 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

La courbe de polarisation $i = f(E)$ d'un métal dans une solution aqueuse est composée de deux branches :

- Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



- Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction du proton d'hydrogène dans le milieu acide suivant la réaction :



Les courbes de polarisation (courant-tension) permettent aussi d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité de courant de corrosion sur un large domaine de potentiel.

Chapitre

IV

PARTIE EXPERIMENTALE



Partie I : Contrôle de la corrosion des bacs de stockage hydrocarbures et pipelines de transport de pétrole vers les unités de traitement.

I.1 Cas des bacs de stockage hydrocarbures



Figure IV-1 : Photographie du bac de stockage

I.1.1 Caractéristiques du bac

- Repère du bac : RSB
- Fluide véhiculé : Pétrole brut
- Année de fabrication : 1958
- Nuance d'acier : A283 Gr C
- Pression de service : Atmosphérique
- Température de service : ~ 50 °C
- Capacité : 15 000 m³
- Hauteur : 14 700 mm
- Diamètre extérieure : 36 600 mm

I.1.2 Contrôle visuel et par MFL

I.1.2.1 Contrôle Visuel

Photographie	Constat
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Arrachement du revêtement en plusieurs endroits sur le fond du bac. ▪ Corrosion du métal nu et sous revêtement.
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cratères de corrosion (Corrosion localisée) très profonds.
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Percement de la tôle du fond en plusieurs endroits (Corrosion par piqûre).

Figure IV-2 : Photographie des zones dégradées des tôles du fond du bac de stockage

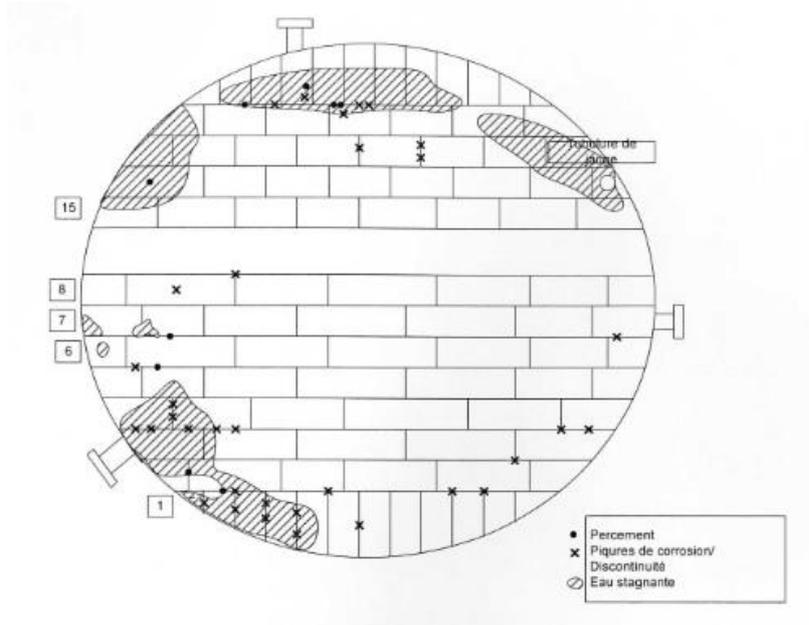


Figure IV-3 : Schéma des zones affectées du fond du bac de stockage RSB

I.1.2.2 Contrôle par MFL Inspection - FMVS2i

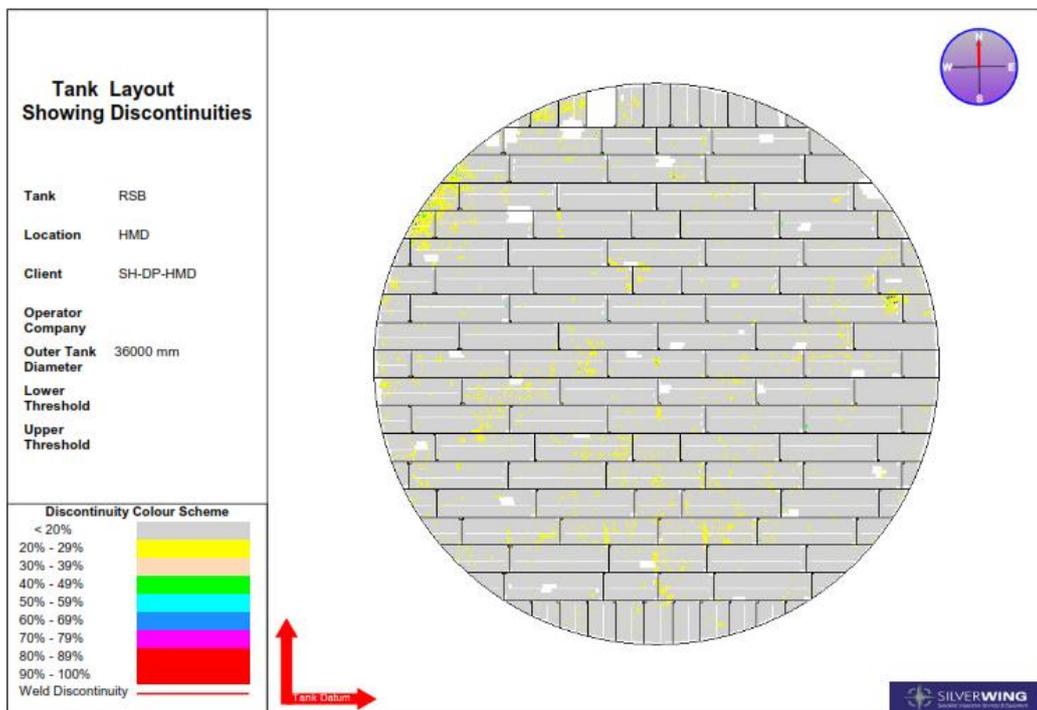


Figure IV-4 : Le Fond du bac de stockage RSB

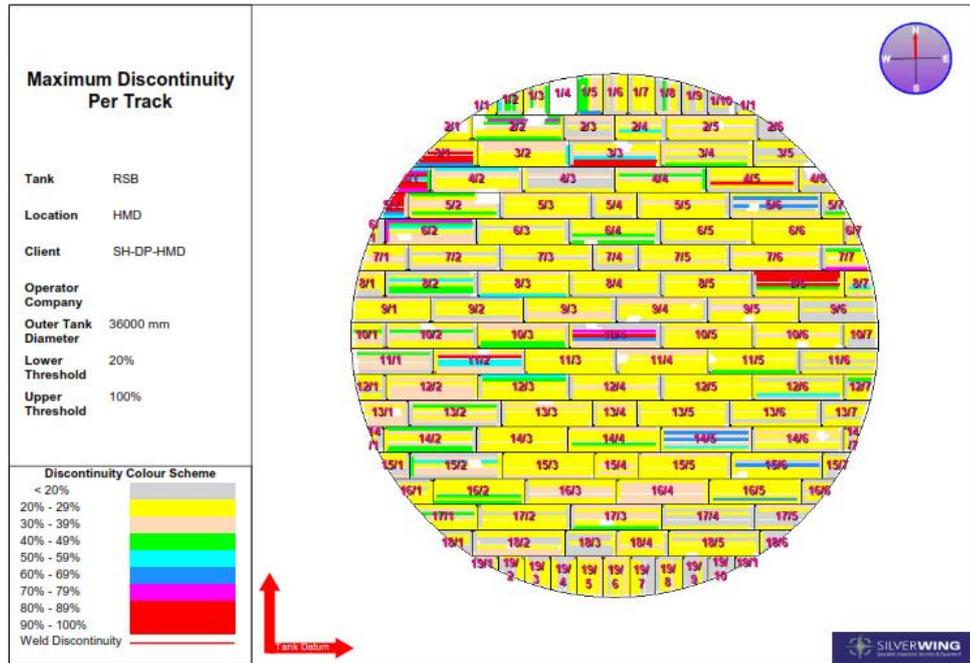


Figure IV-5 : Scan du Fond du bac et numérotation des tôles

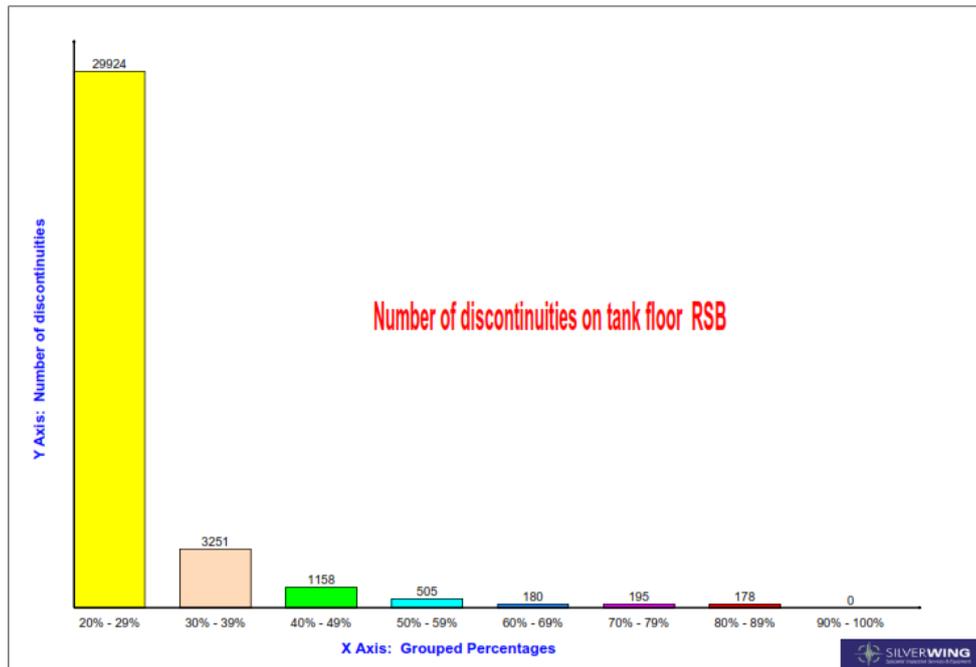


Figure IV-6 : Histogramme des discontinuités détectées sur les tôles du fond

**Tableau-IV.1** : Nombre de discontinuités trouvées sur les tôles du fond de bac

Rangé	Tôle	Min discontinuité(%)	Max discontinuité(%)	Sévérité
1	1	20	23	Yellow
1	2	20	51	Cyan
1	3	20	49	Green
1	4	100	0	Grey
1	5	20	67	Blue
1	6	20	34	Orange
1	7	20	28	Yellow
1	8	20	43	Green
1	9	20	29	Yellow
1	10	20	20	Yellow
1	11	20	23	Yellow
2	1	20	26	Yellow
2	2	20	79	Magenta
2	3	20	38	Orange
2	4	20	51	Cyan
2	5	20	39	Orange
2	6	20	22	Yellow
3	1	20	80	Red
3	2	20	59	Cyan
3	3	20	80	Red
3	4	20	40	Green
3	5	20	23	Yellow
4	1	20	80	Red



4	2	20	56	
4	3	20	32	
4	4	20	49	
4	5	20	80	
4	6	20	34	
5	1	20	80	
5	2	20	46	
5	3	20	31	
5	4	20	30	
5	5	20	34	
5	6	20	62	
5	7	20	40	
6	1	20	25	
6	2	20	78	
6	3	20	24	
6	4	20	48	
6	5	20	25	
6	6	20	29	
6	7	20	30	

I.1.1.4 Contrôle des épaisseurs par Ultrason

Des mesures d'épaisseur ont été effectuées par Ultrason (Appareil KRAUTKRAMER) sur les tôles jugées dégradées :

Le tableau IV-2 et IV-3 présentent les résultats de mesures d'épaisseur au niveau des indications trouvées par contrôle MFL, sur quelques tôles du fond du bac sujet de

contrôle, nous avons pris à titre d'exemple, les mesures d'épaisseur de la tole-1 de la rangé 3 et 5.

Tableau-IV.2 : Résultats de mesures d'épaisseur au niveau des indications trouvées par contrôle MFL sur la tole-1, rangé 3

Repère de la tole	Position (mm)		Epaisseur (mm)	Constatations
	X	Y		
Rangé 3 Tôle 1	3628	80	4.16	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Epaisseur nominale : 8 mm ▪ Forte réduction d'épaisseur
	3320	240	3.20	
	3405	287	3.41	
	3403	254	3.41	
	3529	329	3.26	
	3645	400	3.23	
	3409	520	3.00	
	3156	536	2.97	
	3420	552	3.29	
	3484	595	3.21	
	3413	674	3.22	
	3393	725	2.98	
	3160	765	3.64	
	3294	785	3.00	
	3278	873	3.04	
3302	1013	3.43		

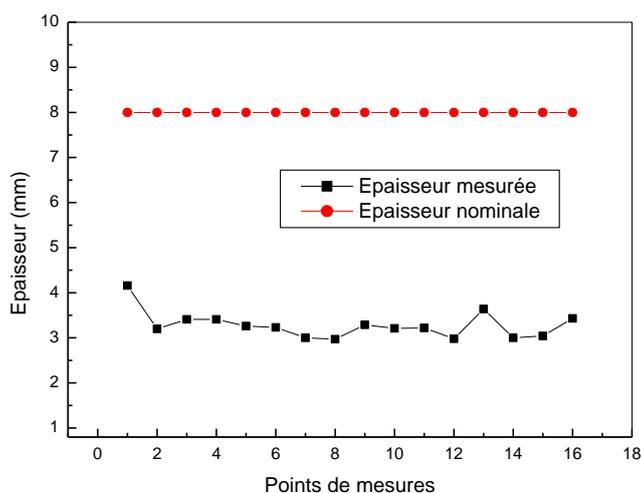


Figure- IV.7 : Evolution de l'épaisseur au niveau de la tole-1, rangé-3

Tableau-IV.3 : Résultats de mesures d'épaisseur au niveau des indications trouvées par contrôle MFL sur la tole-1, rangé 5

Repère de la tole	Position (mm)		Epaisseur (mm)	Constatations
	X	Y		
Rangé 5 Tôle 1	1969	255	3.21	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Epaisseur nominale : 8 mm ▪ Forte réduction d'épaisseur ▪ Percement de la tole.
	1651	395	3.01	
	1728	441	3.16	
	1937	432	3.10	
	2002	389	3.11	
	2052	405	0.00	
	1551	597	3.26	
	1370	624	3.40	
	1627	690	3.34	
	1720	738	2.98	
	1492	944	3.48	
	1462	1111	3.17	
	1426	1160	3.28	
	1348	1172	3.81	
	1327	1339	3.23	
	1077	1382	4.71	

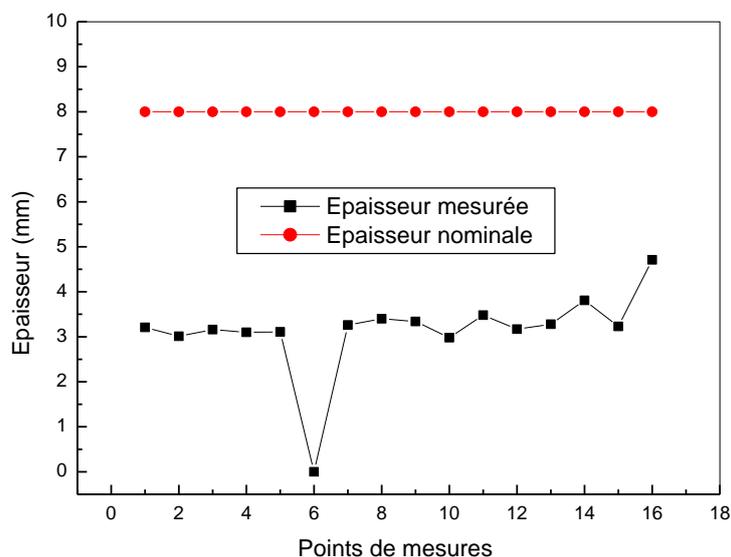


Figure- IV.8 : Evolution de l'épaisseur au niveau de la tole-1, rangé-5

L'analyse des résultats présentés dans le tableau-IV.2 et 3, nous montre clairement la réduction de l'épaisseur des tôles et que ces dernières sont fortement touchées par une corrosion généralisée (Uniforme) du fait que les mesures sont très rapprochées et une corrosion localisée (Par piqûre) manifestée par la présence de percement et cratères de corrosion.

Les résultats de mesures d'épaisseur au niveau de ces tôles sont illustrés par les figures IV.5 et 6 montrant une réduction d'épaisseur de l'ordre de :

- 100% : cas de percement
- 37% : cas de l'épaisseur minimale mesurée

I.2 Cas de pipeline de transport de pétrole vers les unités de traitement

I.2.1 Contrôle de la ligne de collecte de diamètre 8" MDZ 579 vers MFD W4 par Ultrason

I.2.1.1 Caractéristiques de la ligne

- Repère de la ligne : MDZ 579 vers W4
- Fluide véhiculé : Pétrole brut
- Année de service : 2016
- Nuance d'acier : API 5L Gr B
- Pression de service : 9 Bars
- Température de service : ~ 50 °C
- Capacité : 15 000 m³
- Longueur : 1400 mm
- Diamètre extérieure : 8''
- Epaisseur nominale : 8.74 mm

1.2.1.2 Schéma de la ligne

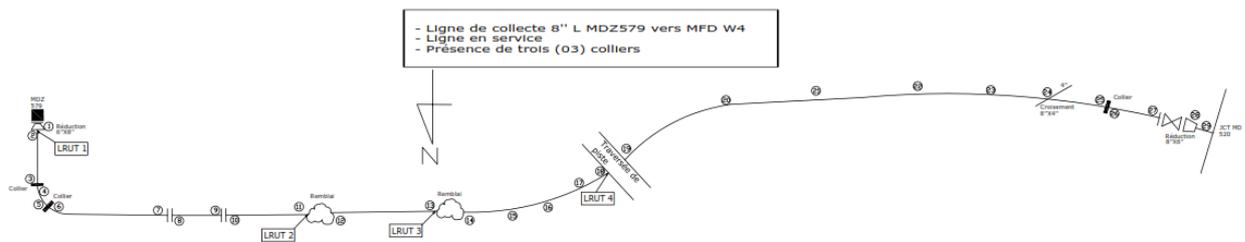


Figure IV-9 : Schéma de la ligne 8'' MDZ 579 vers MFD W4

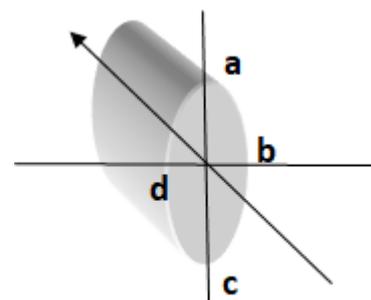
1.2.1.3 Contrôle de l'épaisseur de la ligne 8'' par Ultrason

Des mesures d'épaisseur ont été effectuées par Ultrason sur plusieurs points réguliers d'inspection :

Le tableau IV-4 présente les résultats de mesures d'épaisseur sur les points jugés important :

Tableau-IV.4 : Résultats de mesures d'épaisseur de la ligne 8''

Point No	Piqûre (mm)	Épaisseurs Mesurées				Épaisseur Minimale (mm)	Constatations
		a	b	c	D		
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		
1	0,30	8,30	8,12	8,29	8,07	7,77	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Epaisseur nominale : 8.74 mm ▪ Réduction d'épaisseur plus au moins importante. ▪ Piqûre de corrosion de l'ordre de 0.3 mm.
2	0,30	6,67	6,84	6,88	6,76	6,37	
3	0,30	7,62	7,83	7,06	6,99	6,69	
4	0,50	8,27	7,63	7,99	7,57	7,07	
5	0,30	7,32	7,69	7,53	7,00	6,70	
6	0,30	7,53	7,22	7,03	7,54	6,73	
7	0,30	8,45	8,24	8,17	7,49	7,19	
8	0,30	7,81	7,90	7,63	7,57	7,27	
9	0,30	7,68	7,41	8,00	8,01	7,11	
10	0,30	7,17	7,62	8,20	6,66	6,36	
11	0,30	7,76	8,56	7,60	7,95	7,30	
12	0,30	8,28	8,09	8,48	7,46	7,16	
13	0,30	7,38	7,15	7,77	8,20	6,85	
14	0,30	8,27	8,31	8,28	7,87	7,57	
15	0,30	8,13	8,10	8,62	8,55	7,80	
16	0,30	7,45	6,86	7,68	7,22	6,56	
17	0,30	7,39	7,21	6,95	6,68	6,38	
18	0,30	6,64	6,72	6,81	6,80	6,34	
19	0,30	8,22	8,19	8,57	8,33	7,89	
20	0,30	7,11	7,45	7,06	7,14	6,76	
21	0,30	7,53	7,03	7,18	/	6,73	



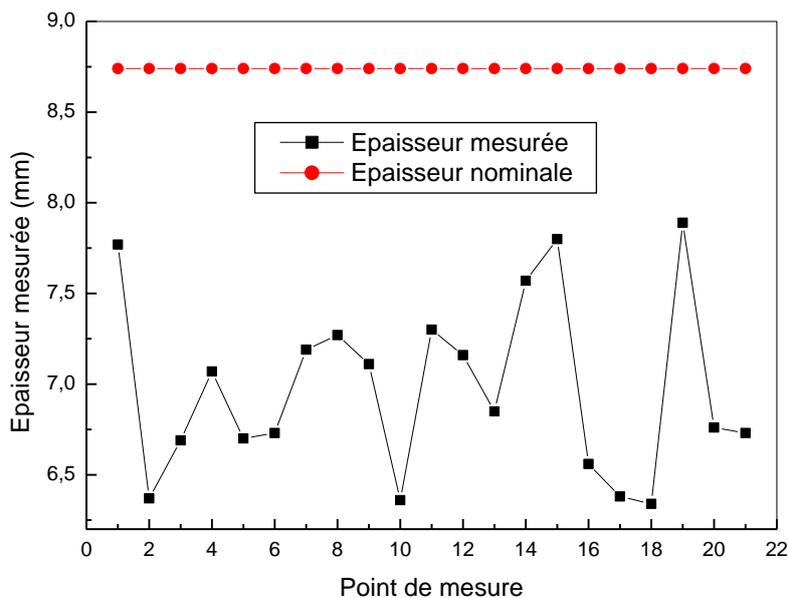


Figure- IV.10 : Evolution de l'épaisseur au niveau de la ligne 8''

L'analyse des résultats présentés dans le tableau-IV.4, nous montre qu'une réduction d'épaisseur de la ligne 8'' du puit MDZ 579 vers le Manifold MFD W4 s'est manifestée sur plusieurs points de la ligne. Cela due à la corrosion interne provoquée par le fluide véhiculé et une corrosion externe par des piqûres de corrosion de l'ordre de 0.30 mm.

Les résultats de mesures d'épaisseur au niveau de de la ligne 8'' sont illustrés par la **figure IV.5** montrant une réduction d'épaisseur de l'ordre de :

- 28% : cas de l'épaisseur minimale mesurée

1.2.2 Contrôle de la ligne de collecte de diamètre 8" MDZ 579 vers W4 par LRUT

1.2.2.1 Points de contrôle par LRUT

Trois points ont été choisis pour effectuer un contrôle de la corrosion par LRUT.

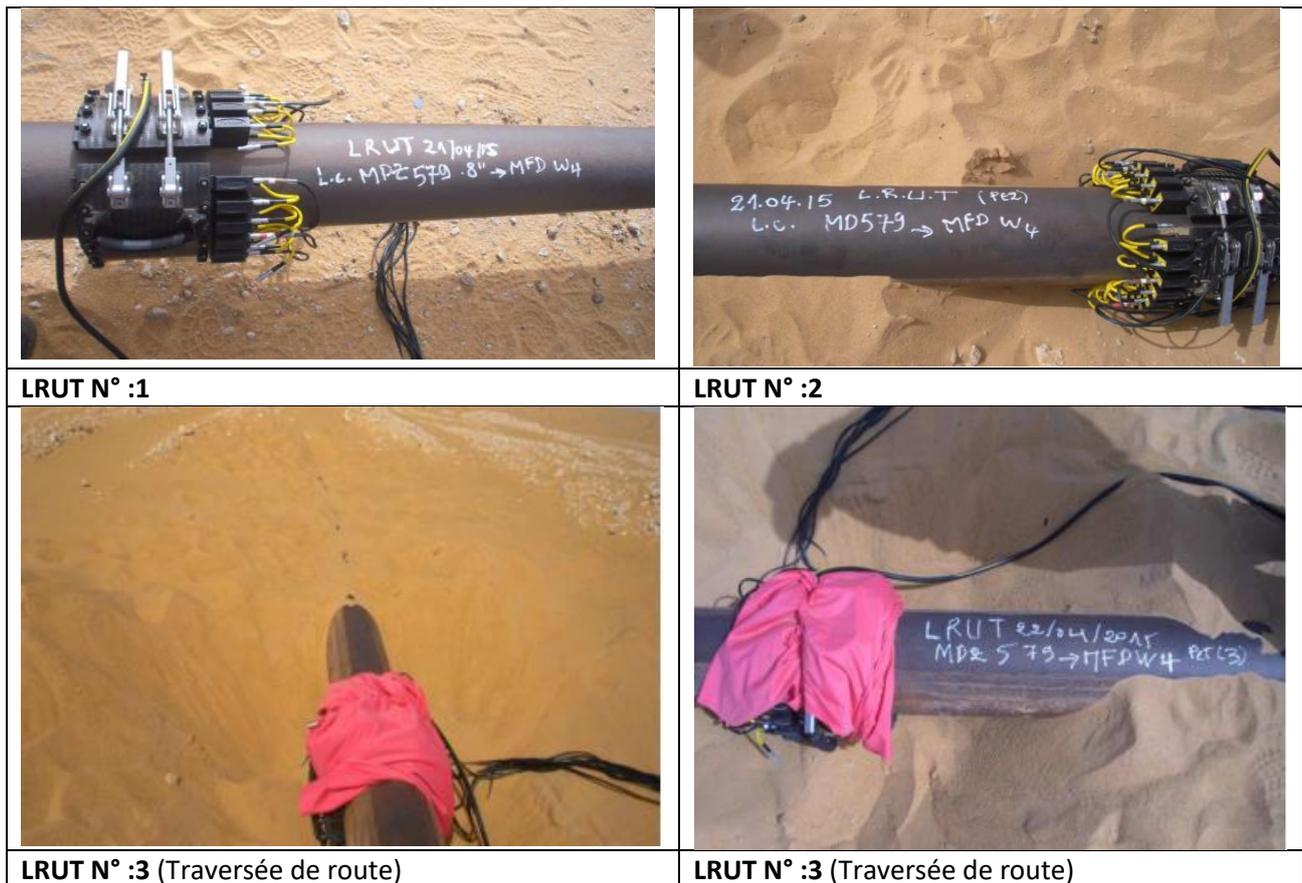


Figure- IV.11 : Photographie de la ligne 8'' sous contrôle LRUT

- **Point d'inspection par LRUT:**

Position : Dune de sable.

Situé à : 388 m par rapport au puits MDZ 579.

- **Exécution de l'inspection :**

Mise en place des modules transducteurs

Placement de la ceinture au point d'inspection

LRUT Point N° :1

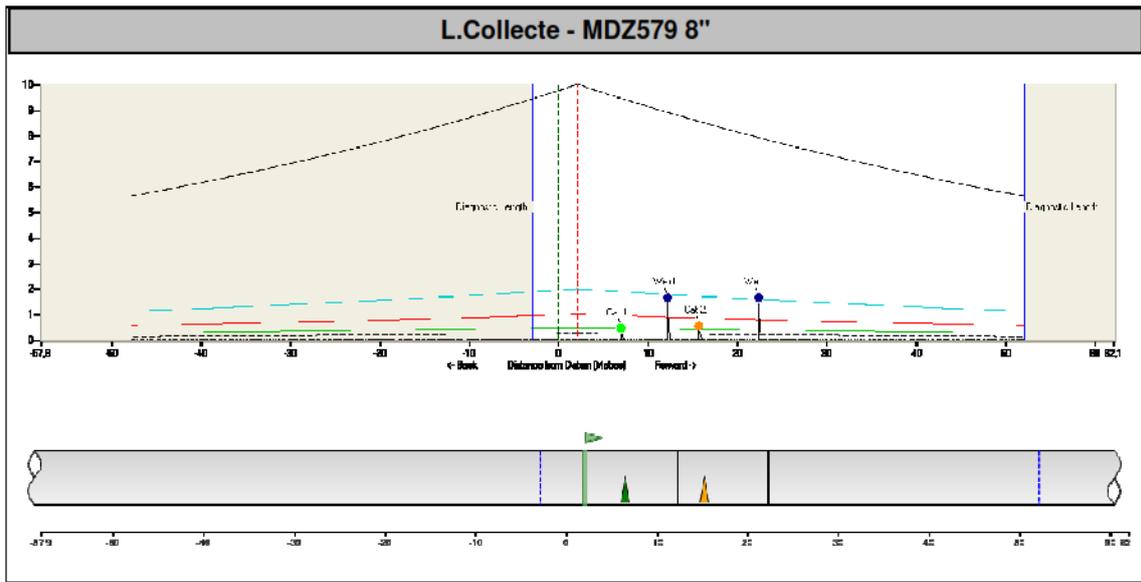


Figure- IV.12 : Scan de la ligne 8'' par LRUT (Point N°1)

Tableau

Distance relative to datum	Indication Description	Comments	Priority
6,95m	Cat 1.	R.A.S	Low
12,17m	Weld		
15,65m	Cat 2.	R.A.S	Med
22,28m	Weld		

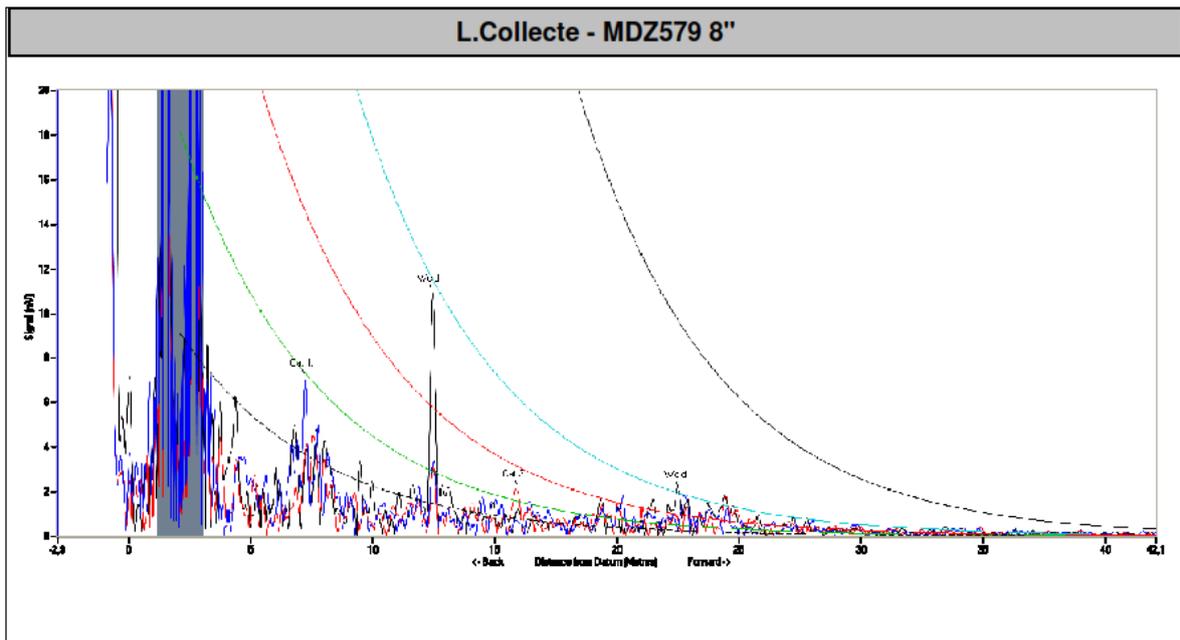


Figure- IV.13 : Contrôle de la ligne 8'' par LRUT(Point N°1)

- Introduction des données de la ligne et de l'inspection dans le logiciel.
- Start up de l'opération de balayage des ondes sur 40 m de la ligne dans le deux sens.
- **Résultats obtenus :**

Après 30mn de balayage, nous avons obtenu ce qui suit:

- **Figure- IV.14:** le graphe apparaît dans l'écran de l'instrument LRUT sous forme d'un signal multi-échos. Chaque réflecteur (soudures, un défaut) provoque un signal dans l'écran avec une amplitude directement proportionnelle à la taille du réflecteur et se décompose avec la distance de l'anneau des transducteurs.

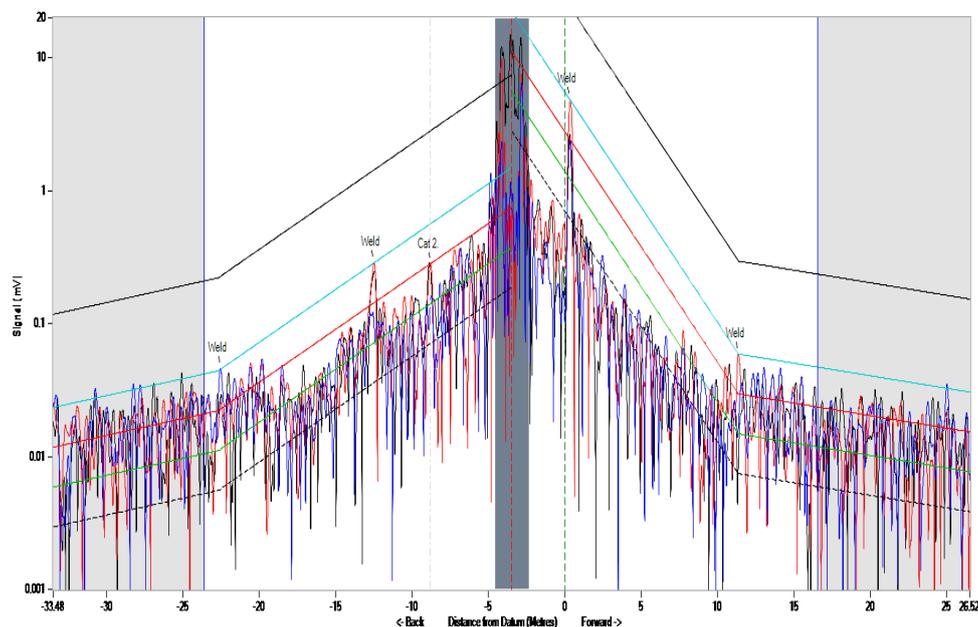


Figure- IV.14 : Réflexions des ondes guidées sur l'écran de l'instrument

Interprétation des résultats (point 01):

- Nous devons d'abord créer la courbe de DAC (correction amplitude – distance), cette courbe sert à tracer la variation d'amplitude des réflecteurs de la même taille (circonférentielle) situés à des distances différentes de la ceinture, dans la plupart des cas sont des cordons de soudures
- Nous avons trois signaux avec couleurs différentes, (noire, bleu et rouge).
- Ces signaux représentent la réflexion des énergies par des obstacles au niveau de la surface du pipe.

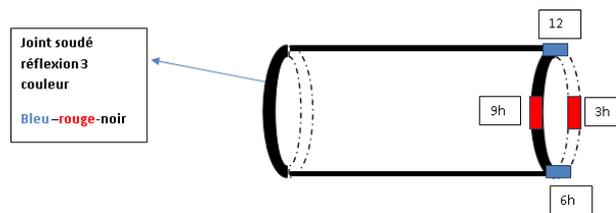


Figure- IV.15 : la position des réflecteurs

- **Classification des catégories :**

Les indications LRUT étaient principalement les catégories 1, 2 et 3 'Mineur', 'Modéré' et 'Sévère', en termes d'amplitude respectivement.

Les courbes d'amplitude de distance (DAC) étaient superposées aux indications LRUT pour la comparaison

- **Catégorie 1 (vert):**
Réponses inférieures à la ligne verte.
 - **Catégorie 2 (Rouge):**
Réponses inférieures à la ligne rouge.
 - **Catégorie 3 (Bleu):**
Réponses dépassant la ligne rouge.
- A partir du graphe on constate qu'après 24 mètre à gauche et 17 mètre à droite de l'emplacement de la ceinture, le signal est perturbé à cause des dunes de sable.
 - Le graphe nous montre des piques composées de trois couleurs, cela signifie que la forme d'obstacle est circonférentielle, avec une distance entre elles égale à la longueur d'un tube. cela permet de dire que ces piques indiquent les joints de soudure (welds).
 - Nous avons aussi un pique au niveau de la courbe rouge, c'est un réflecteur on peut le classer en catégorie 2.
- **Figure- IV.16:** montre le détail de tous les obstacles dans ce tronçon de pipe.

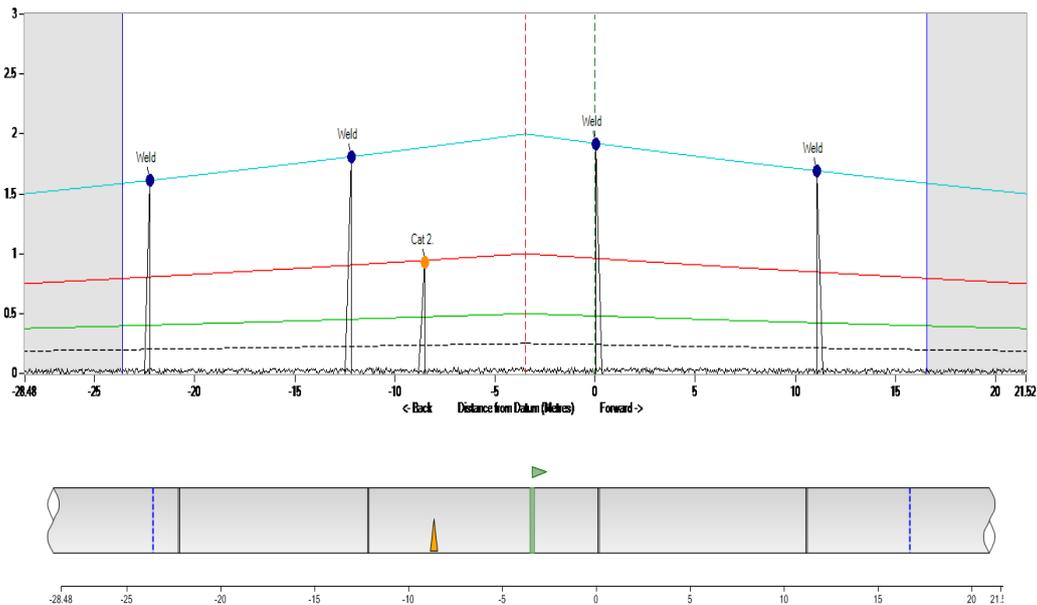


Figure- IV.16: Piques représentant les obstacles au niveau du tronçon inspecté.

L'épaisseur de paroi restante ne peut pas être mesurée directement en utilisant cette technique, qui doit toujours être considérée comme un outil de dépistage. Il est nécessaire de confirmer la zone défectueuse en utilisant une méthode complémentaire telle qu'une mesure d'épaisseur UT ou une inspection visuelle.

- **Vérification du défaut :**

Tableau-IV.5: Vérification du défaut

Distance relative de l'appareille	Indication Description	Localisation	Epaisseur Min (mm)	Epaisseur Nominal (mm)	Commentaire
-8.50 m	Cat 2	3H à 6H	4.22 mm	8.74 mm	Pert de 48% d'épaisseur

- La mesure d'épaisseur confirme la présence de défaut ce qui est une perte d'épaisseur de 48 % de l'épaisseur nominale.
- Ci-dessous est présenté le rapport d'inspection par la technique conventionnelle (mesure d'épaisseur), qui montre clairement l'anomalie indiquée par LRUT (Tableau-IV.5).

- **Au niveau de la même ligne de collecte du puits MDZ 579 vers MFD W4 on a effectué un autre point d'inspection :**

- **Point d'inspection par LRUT:**

Position : traversé de piste.

Situé à : 966 m par rapport au puits MDZ 579.

- **Exécution de l'inspection :**

Mise en place des modules transducteurs

Placement de la ceinture au point d'inspection



Figure- IV.17 : Vue de l'emplacement du test LRUT (point 2).

- Introduction des données de la ligne et de l'inspection dans le logiciel.
- Start up de l'opération de balayage des ondes sur 60 m de la ligne dans les deux sens.
- **Résultats obtenus :**

Après 20 mn de balayage, nous avons obtenu ce qui suit :

Comme nous l'avons mentionné dans le cas précédent, La Figure (IV.18), montre le graphe apparaît dans l'écran de l'instrument LRUT sous forme d'un signal multi-échocs. Chaque réflecteur (soudures, un défaut) provoque un signal dans l'écran avec une amplitude directement proportionnelle à la taille du réflecteur et se décompose avec la distance de l'anneau des transducteurs.

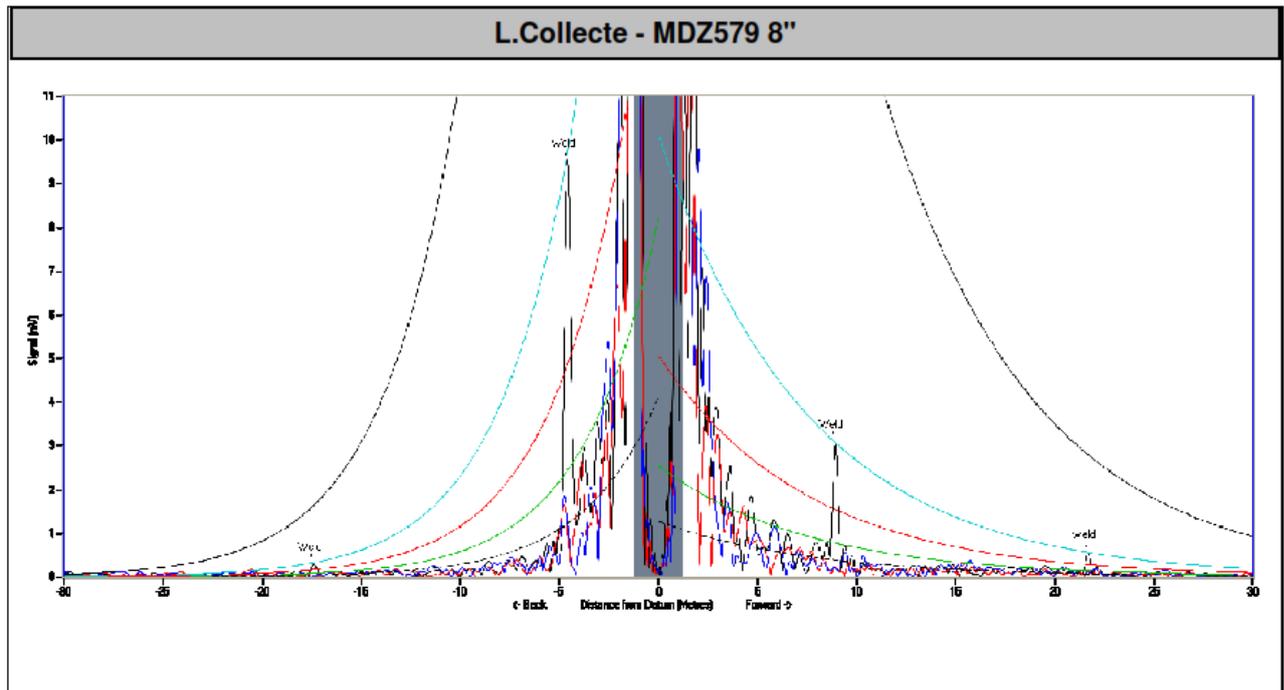


Figure- IV.18 : Contrôle de la ligne 8'' par LRUT (Point N°2)

Interprétation des résultats (point 02):

- Nous devons d'abord créer la courbe de DAC (correction amplitude – distance), cette courbe sert à tracer la variation d'amplitude des réflecteurs de la même taille (circonférentielle) situés à des distances différentes de la ceinture, dans la plupart des cas sont des cordons de soudures.
- Nous avons trois signaux avec couleurs différentes, (noire, bleu et rouge).
- Ces signaux représentent la réflexion des énergies par des obstacles au niveau de la surface du pipe.
 - La position des réflecteurs de chacun des signaux montrée dans la (**Figure- IV.15**) est mentionnée ci-dessus.
- Le graphe nous montre juste des pics composés de trois couleurs, cela signifie que la forme d'obstacle est circonférentielle, avec une distance entre elles égale à la longueur d'un tube. cela permet de dire que ces pics indiquent les joints de soudure (welds).

En conséquence on peut dire que nous n'avons aucun défaut dans la partie inspectée.

La **Figure- IV.19**, nous montre le détail de tous les obstacles dans ce tronçon de pipe.

LRUT Point N° :2

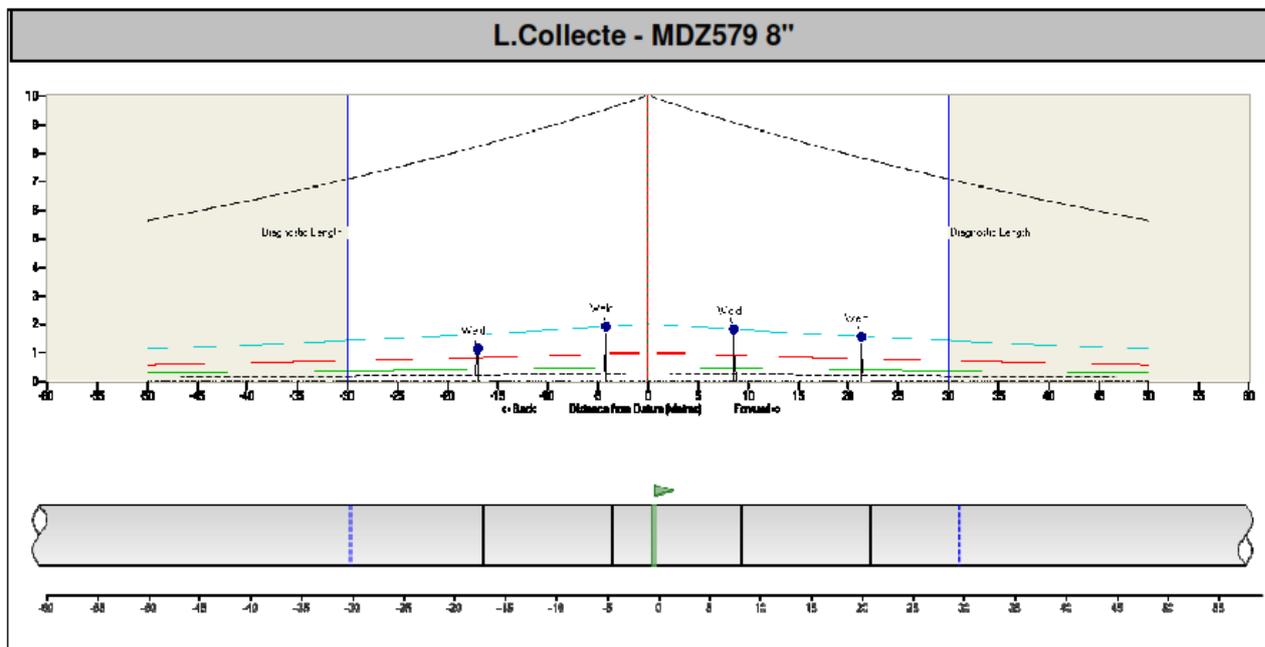


Figure- IV.19 : Scan de la ligne 8'' par LRUT (Point N°2)

LRUT Point N° :3 c'est identique par rapport au point LRUT Point N° :2 en terme de résultat.

Partie II

Etude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion pour la protection des bacs de stockage des hydrocarbures et pipelines de transport de pétrole vers les unités de traitement.

II.1 Etude de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion CHIMEC 1030 pour la protection des bacs de stockage des hydrocarbures.

II.1.1 Matériau, électrolyte et Inhibiteur

II.1.1.1 Matériau

Le matériau utilisé pour cette étude est un acier au carbone de type ASTM A283 Gr-C dont la composition est détaillée dans le tableau–IV.6, cet acier est employé pour la construction des réservoirs de stockage de pétrole [59]. Il est de bon marché mais il présente de faible résistance à la corrosion.

Tableau–IV.6 : Composition chimique de l'acier A283 Gr-C

Elément	C	Mn	Si	P	S	Fe
%	0.23	0.85	0.4	0.024	0.030	Le reste

Les échantillons sont coupés d'une tôle de l'acier sujet d'étude à l'aide d'une tronçonneuse à froid sous une forme rectangulaire et subissent un polissage mécanique aux papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en grains décroissantes (320, 500, 800, 1000, et 2000) sous jet d'eau suivi d'un rinçage à l'eau distillée et dégraissés à l'acétone puis séchés à l'air.

Les essais gravimétriques ont été conduits suivant les normes ASTM G1-03 et G31-72 (R04) [60, 61].

II.1.1.2 Electrolyte

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire qui est obtenu par dilution de l'acide commercialisé concentré à 37 % avec l'eau distillée.

Les essais ont été effectués dans un milieu aéré normal, sans agitation dans une solution acide de 1M HCl sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'inhibiteur **CHIMEC 1030**.

II.1.1.3 L'inhibiteur

L'inhibiteur de corrosion est fourni par la société CHIMEC, d'où son nom commerciale **CHIMEC 1030**, c'est un inhibiteur organique à base d'amines aliphatiques, autrement dit, c'est un sous-produit pétrolier. Le tableau IV.7, présente la composition chimique de l'inhibiteur.

Tableau IV.7 : Composition de l'inhibiteur de corrosion

Constituants	Amines Aliphatiques	Triméthylbenzène	Solvant
Min	30	1	40
Max	40	5	50

II.1.2 Etude gravimétrique

II.1.2.1 Influence de la concentration de l'inhibiteur CHIMEC 1030 et de la température sur la vitesse de corrosion

L'évaluation de la vitesse de corrosion à partir des mesures de perte en masse est une approche pour la caractérisation de l'inhibition de la corrosion des échantillons de l'acier A283 Gr-C en milieu acide chlorhydrique (1M HCl), elle est déterminée après 7 h d'immersion, sans agitation de la solution, sur une gamme de température allant de 20 à 50°C et à l'air atmosphérique.

Le tableau-IV.8 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (**EI** %) en l'absence et en présence de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** à différentes concentrations.



Pour déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de **CHIMEC 1030**, nous avons augmenté la température de 20 à 50°C et à l'aide toujours des mesures gravimétriques, nous avons pu montrer l'influence de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier A283Gr-C en absence et en présence de cet inhibiteur.

Tableau-IV.8 : Influence de la concentration de CHIMEC 1030 sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20 – 50) °C

C (ppm)	Température											
	20 °C			30°C			40°C			50°C		
	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)	V_{corr} (mgcm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)
0	0.1485	-	-	0.1858	-	-	0.2971	-	-	0.6958	-	-
100	0.1016	0.3160	1.60	0.1299	0.3010	30.10	0.2180	0.2663	26.63	0.5329	0.2341	23.41
200	0.0730	0.5082	3.82	0.0984	0.4704	47.04	0.1766	0.4057	40.57	0.4173	0.4003	40.03
300	0.0566	0.6220	2.20	0.0772	0.5845	58.45	0.1403	0.5277	52.77	0.3525	0.4934	49.34
400	0.0445	0.700	3.00	0.0622	0.6654	66.54	0.1173	0.6050	60.50	0.2986	0.5709	57.09
500	0.0359	0.758	5.80	0.0519	0.7203	72.03	0.1045	0.6483	64.83	0.2600	0,6264	62.64
600	0.0335	0.7742	7.42	0.0455	0.7549	75.49	0.0926	0.6883	68.83	0.2360	0.6608	66.08
800	0.0290	0.8042	3.42	0.0371	0.8002	80.02	0.0813	0.7264	72.64	0.2036	0.7074	70.74
900	0.0280	0.8110	1.10	0.0361	0.8054	80.54	0.0722	0.7569	75.69	0.1901	0.7268	72.68

La vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont calculés à partir des équations suivantes :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \text{(IV.1)}$$

Où :

Δm : Perte en masse de l'échantillon en mg ;

S : Surface totale de l'échantillon en cm² ;

t : Temps d'immersion de l'échantillons dans la solution.

$$\theta = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} \text{(IV.2)}$$

V_{corr}° et V_{corr}^{inh} sont les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

$$EI (\%) = \theta \cdot 100 \quad (IV.3)$$

L'analyse des résultats dans le tableau-IV.8, nous montre clairement que **CHIMEC 1030** possède plus au moins de bonnes propriétés inhibitrice de la corrosion de l'acier A283 Gr-C en milieu HCl 1 M. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de cet inhibiteur est illustrée par la figure IV.20 et la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration par la figure IV.21. Nous remarquons, que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 81% en présence de 900 ppm. Il en résulte que la concentration critique de cet inhibiteur est de l'ordre de 900 ppm. Cela indique que les molécules de cet inhibiteur sont adsorbées sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs contre la corrosion [62].

Dans la gamme de température étudiée, nous pouvons dire que ce facteur est susceptible de modifier le comportement de l'acier A283Gr-C dans le milieu acide. L'augmentation de la température du milieu provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et diminution du taux de recouvrement de la surface métallique.

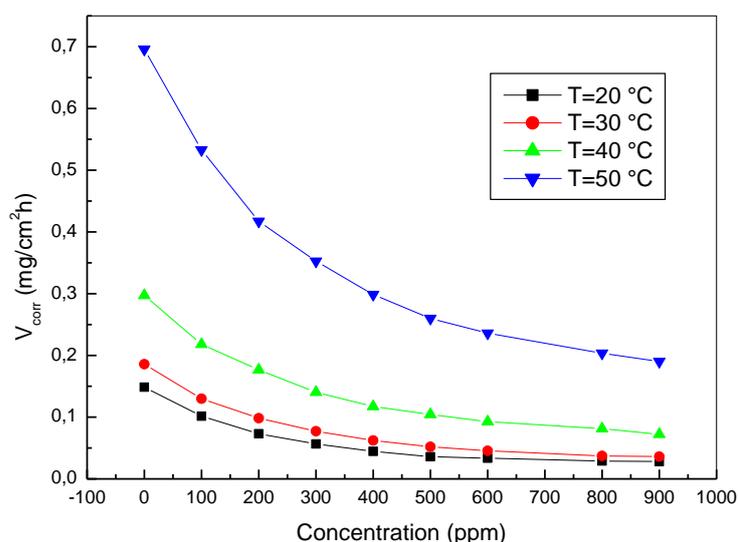


Figure- IV.20 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de CHIMEC 1030 dans la solution à 1 M HCl à différentes températures

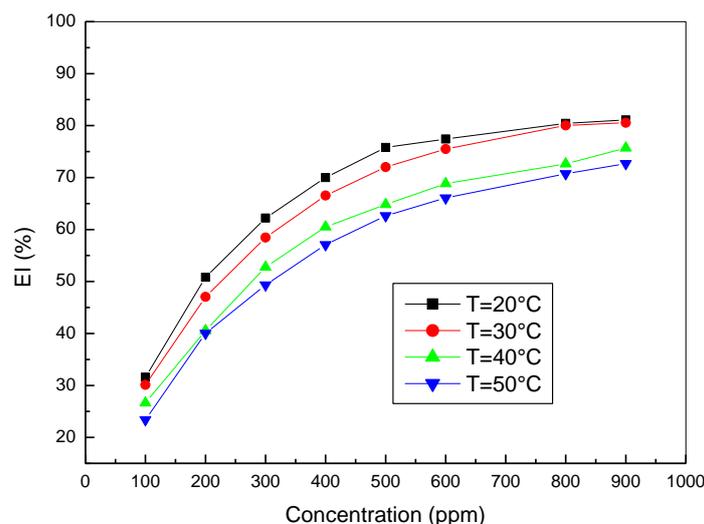


Figure-IV.21 : Evolution l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de CHIMEC 1030 dans la solution à 1M HCl à différentes températures

II.1.3 Etude électrochimique

L'échantillon des essais électrochimiques (électrode de travail) coupé sous une forme carrée de dimension 1.0 cm × 1.0 cm, par la suite, raccordé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable dans un moule en plastique puis exposé à l'air ambiant pendant 02 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

Les essais électrochimiques sont effectués selon la norme ASTM G5-94 (R99) [63].

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications sur la sévérité de dégradation qui peut être évalué par une mesure du potentiel de corrosion et la densité du courant de corrosion qui peuvent être évalué par des essais potentiodynamique (Courbes de polarisations).

II.1.3.1 Appareillages

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes :

- Une électrode de travail (matériaux sujet d'études) ;
- Une électrode de référence* au calomel saturé (ECS) : permet de mesurer le potentiel de l'électrode étudiée ;

- Une contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors des tracés potentiodynamiques).
- La cellule électrochimique est d'une capacité de 100 ml.
- La mesure des paramètres électrochimiques est réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique de corrosion constituée de trois éléments fondamentaux (Figure IV.22) :
 - ✓ Le potentiostat / Galvanostat modèle PGZ 301 (Voltalab 40) ;
 - ✓ Un Logiciel Voltmaster 4 piloté par ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données ;
 - ✓ La cellule électrochimique à trois électrodes.

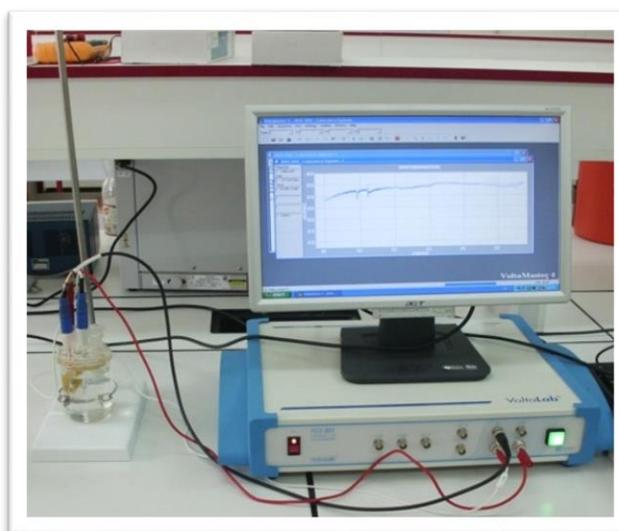


Figure IV.22 : Photographie du montage expérimental utilisé

* L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de la cellule électrochimique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures électrochimiques. L'électrode de référence la plus utilisée est l'électrode au calomel saturée (ECS): $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, dont le potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène est 241 mV.

II.1.3.2 Essais électrochimiques

II.1.3.2.1 Le potentiel à l'abandon

On utilise la méthode du potentiel-temps pour mesurer le potentiel d'abandon E_{corr} de l'électrode de travail pendant une durée de 1h sans agitation de la solution:

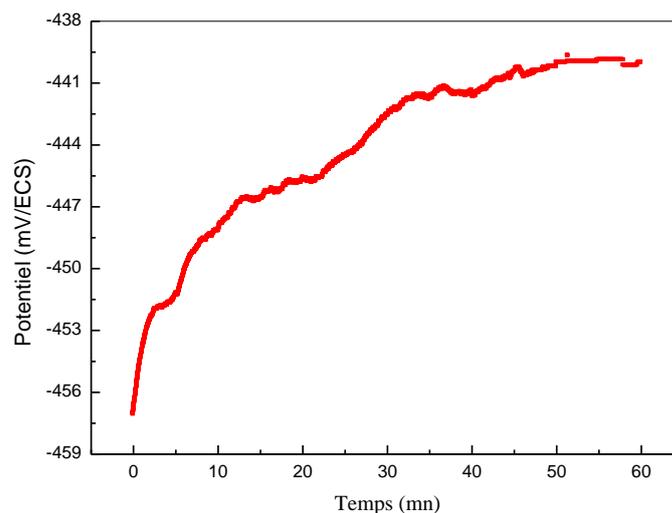


Figure-IV.23: Evolution du potentiel d'abandon dans la solution 1MHCl

L'évolution du potentiel libre de corrosion (potentiel d'abandon) au cours de l'essai de corrosion, (Figure-IV.23) après 60 mn d'immersion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité de la dégradation [64]. D'après la courbe, il apparaît clairement que le potentiel d'abandon débute à -457mV/ECS et augmente jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent légèrement autour de -441mV . Ceci traduit par une dissolution rapide suivi de la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier A283Gr-C [65].

II.1.3.2.2 Les courbes de polarisations

La figure-IV.24 présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** dans la solution 1 M HCl à la température 20 °C :

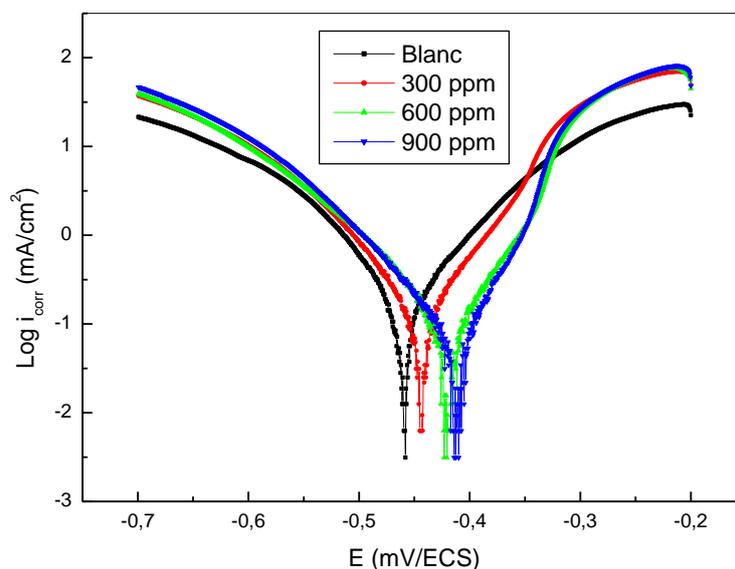


Figure-IV.24: Courbes de polarisation de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de CHIMEC 1030

L'analyse de ces courbes montre que

- L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur CHIMEC 1030 réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [66].
- Le potentiel de corrosion varie en fonction de la concentration de l'inhibiteur, modifiant à la fois la branche anodique et cathodique, ce qui confirme le caractère mixte (anodique et cathodique) de l'inhibiteur **CHIMEC 1030**[67-69].

Les paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau –IV.9.

Tableau-IV.9: Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1 M HCl et à différentes concentrations de l'inhibiteur CHIMEC 1030 à la température 20 °C

Inhibiteur CHIMEC 1030						
C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	θ_a (mV dec ⁻¹)	$-\theta_c$ (mV dec ⁻¹)	θ	El (%)
0	457.6	1.2377	159.2	185.1	-	-
300	442.4	0.5395	82.0	121.9	0.5641	56.41
600	418.2	0.2899	63.6	120.9	0.7657	76.57
900	410.5	0.2726	55.4	112.5	0.7797	78.00

A partir des résultats cités dans le tableau précédent, on remarque que:

- ↳ Le taux de recouvrement croît avec la concentration de **CHIMEC 1030**, cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail se trouve réduit et un film est adsorbé à la surface de l'acier. [70].
- ↳ L'examen des courbes de polarisation $i=f(E)$ de la figure-IV.24 montre l'évolution de la densité du courant de corrosion en fonction du potentiel d'acier A283 Gr-C dans la solution 1 M de HCl à différentes concentrations. D'après les résultats présentés dans le tableau-IV.9, on constate la diminution de la densité du courant et la vitesse de corrosion et par conséquent une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à un maximum (81%) à 900 ppm.
- ↳ La diminution de la vitesse et la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'inhibiteur **CHIMEC 1030**[62].

↳ Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

II.1.4 Effet de la température:

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené les mêmes essais électrochimiques de l'acier A283Gr-C dans une solution de 1 M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** à la concentration 900 ppm et à différentes températures. Les paramètres cinétiques sont regroupés dans le tableau-IV.10.

Tableau-IV.10: Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans 1 M HC à différentes températures sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'inhibiteur CHIMEC 1030

		MEC 1030					
T	C	$-E_{corr}$	i_{corr}	β_a	$-\beta_c$	θ	EI
(K)	ppm	(mV)	(mA cm ⁻²)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	-	(%)
20	0	457.6	1.2377	159.2	185.1	-	-
	900	410.5	0.2726	55.4	112.5	0.7797	78.00
30	0	491.3	1.3914	154.0	213.1	-	-
	900	460.6	0.2772	98.2	171.2	0.776	78.00
40	0	504.3	2.0845	117.7	171.3	-	-
	900	478.9	0.5370	126.5	147.0	0.566	57.00
50	0	509.4	2.3106	139.1	237.4	-	-
	900	486.9	0.6640	130.0	162.4	0.463	46.00

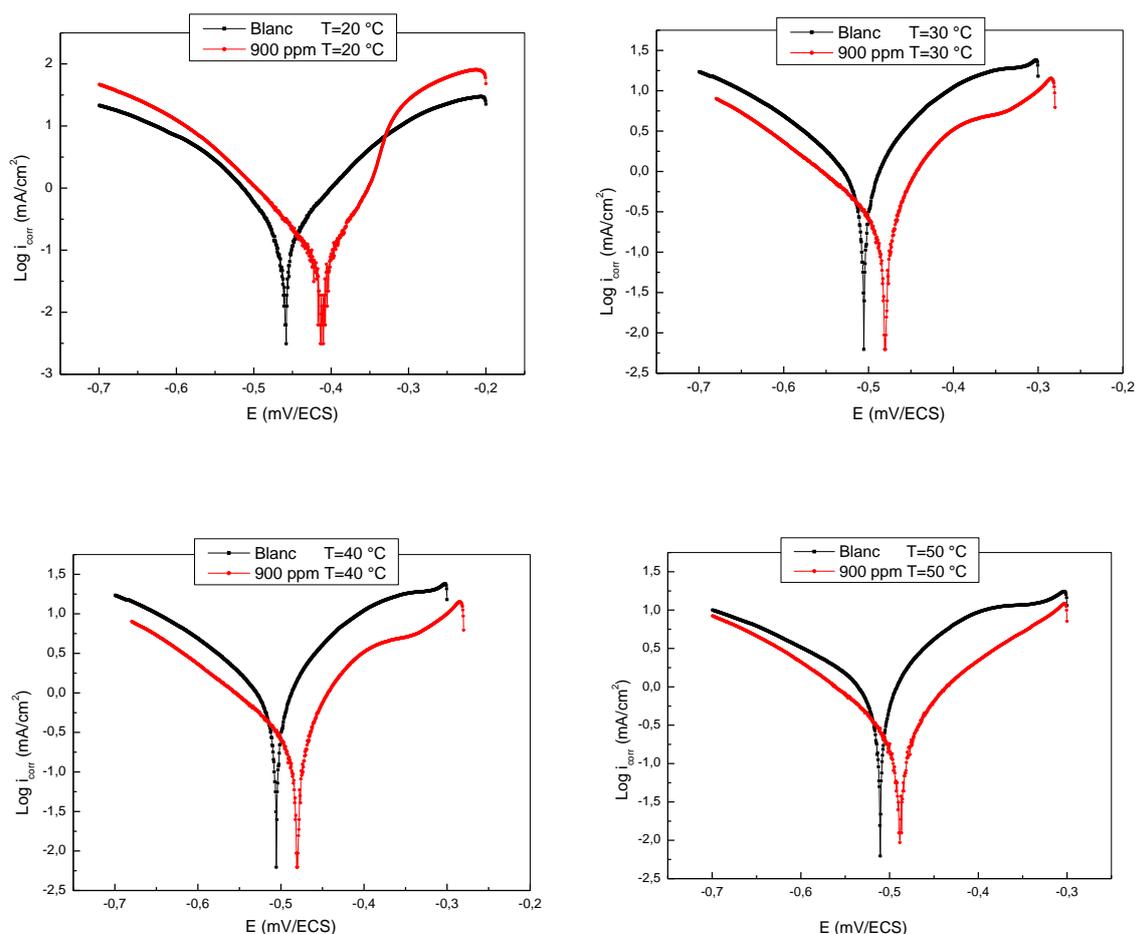


Figure-IV.25: Courbes de polarisation de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1M HCl en absence et en présence de 900 ppm de l'inhibiteur et à différentes températures

L'examen de ces résultats présentés dans le **Tableau-IV.10** et la **Figure-IV.25** permet de faire les constatations suivantes :

- ✓ En absence et en présence de l'inhibiteur **CHIMEC 1030**, le comportement électrochimique de l'acier A283Gr-C dépend de la température de la solution. En effet, la densité de courant de corrosion croit lorsque la température passe de 20 à 50 °C. Ce constat confirme la physisorption des molécules de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** [71,72].
- ✓ A la température de 50 °C on a enregistré une valeur maximale de la densité de courant de corrosion de l'ordre de 2.3106 mAcm^{-2} , l'efficacité inhibitrice passe de la valeur de l'ordre 78 % à 20 °C à une valeur de l'ordre 46% à 50 °C. Ceci indique l'altération du processus d'adsorption correspondant par l'élévation de la

température. Le taux de recouvrement est faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé sur la surface de l'acier augmente plus vite que sa vitesse de formation [73].

II.2 Conclusion partielle:

Les résultats obtenus par les trois techniques sujettes de notre étude mènent aux conclusions suivantes:

- ✓ Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montrent que l'inhibiteur CHIMEC 1030 s'adsorbe bien à la surface de l'acier A283Gr-C.
- ✓ Les résultats électrochimiques montrent que :
 - Les paramètres cinétiques cathodique et anodique obtenus sont modifiés en présence de l'inhibiteur CHIMEC 1030.
 - Le comportement de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1 M HCl est influencé par la concentration de l'inhibiteur CHIMEC 1030 car la densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle avec la concentration.
- ✓ Il y a une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des deux méthodes étudiées (perte en masse et les courbes de polarisation).

II.2 Etude de l'efficacité de l'inhibiteur CHIMEC 1030 pour la protection des pipelines de transport de pétrole vers les unités de traitement.

II.2.1 Matériau

Le matériau utilisé pour la fabrication des pipelines de transport de pétrole vers les unités de production est le : API 5L Gr B

Tableau-IV.11 : Composition chimique de l'acier API 5L Gr B

Elément	C	Mn	P	S	Fe
%	≤0.24	≤1.20	≤0.025	≤0.015	Le reste

II.2.2 Etude gravimétrique

II.2.1 Influence de la concentration de l'inhibiteur CHIMEC 1030 et de la température sur la vitesse de corrosion

Avec les mêmes conditions opératoires citées ci-dessous, nous avons testé l'action inhibitrice de CHIMEC 1030 sur l'acier API 5L Gr-B.

Le tableau-IV.11 présente les résultats de la vitesse de corrosion (V_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) calculés à partir des mesures de perte en masse des échantillons en acier dans la solution acide HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur et à différentes températures.

Tableau-IV.12 : Influence de la concentration de **CHIMEC 1030** sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20 – 50) °C

C. Ppm	Température											
	20 °C			30 °C			40 °C			50 °C		
	V_{corr} mg cm ⁻² h ⁻¹	θ	EI %	V_{corr} mg cm ⁻² h ⁻¹	θ	EI %	V_{corr} mg cm ⁻² h ⁻¹	θ	EI %	V_{corr} mg cm ⁻² h ⁻¹	θ	EI %
Blanc	0.1525	-	-	0.1865	-	-	0.3000	-	-	0.7010	-	-
100	0.1052	0.3099	30.99	0.1951	0.2328	23.28	0,2351	0.2163	21.63	0,5796	0.1875	18.75
200	0.0800	0.4750	47.50	0.1157	0.3797	37.97	0,1928	0.3572	35.72	0,4868	0.3153	31.53
300	0.0639	0.5805	58.05	0.0978	0.4754	47.54	0,1638	0.4539	45.39	0,4188	0.4110	41.10
400	0.0540	0.6457	64.57	0,0841	0.5491	54.91	0,1424	0.5254	52.54	0,3704	0.4790	47.90
500	0.0450	0.7047	70.47	0,0743	0.6016	60.16	0,1264	0.5787	57.87	0,3302	0.5355	53.55
600	0.0397	0.7396	73.96	0,0656	0.6480	64.80	0,1129	0.6236	62.36	0,2993	0.5790	57.90
700	0.0362	0.7623	76.23	0,0597	0.6796	67.96	0,1018	0.6605	66.05	0,2709	0.6190	61.90
800	0.0325	0.7865	78.65	0,0544	0.7083	70.83	0,0934	0.6886	68.86	0,2505	0.6477	64.77
900	0.0322	0.7888	78.88	0,0531	0.7150	71.50	0,0930	0.6900	69.00	0,2500	0.6483	64.83

Les résultats présentés dans le Tableau-IV.12 montrent que l'ajout de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** influe sur la vitesse de corrosion qui diminue en augmentant la concentration de cet inhibiteur et par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice augmentent.

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** est illustrée par la figure-IV.26 et l'effet de la température et la concentration sur l'efficacité inhibitrice par la figure-IV.27. Ces

figures montrent clairement que la vitesse de corrosion décroît jusqu'à atteindre un minimum avec l'ajout de l'inhibiteur pour donner une efficacité maximale qui diminue avec l'augmentation de la température comme suit :

✓ **A la température 20 °C :**

▪ La vitesse de corrosion diminue de 0.1525 en absence de l'inhibiteur vers 0.0322 à la concentration critique de 900 ppm, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 79 % est obtenue.

✓ **A la température 30 °C :**

▪ La vitesse de corrosion diminue de 0.1865 en absence de l'inhibiteur vers une valeur de l'ordre de 0.0531 à 900 ppm de l'inhibiteur, en conséquence, on obtient une efficacité maximale de l'ordre de 71 %.

✓ **A la température 40 °C :**

▪ La vitesse de corrosion diminue de 0.3000 en absence de l'inhibiteur vers une valeur de l'ordre de 0,0930 à 900 ppm de l'inhibiteur, en conséquence, on obtient une efficacité maximale de l'ordre de 69 %.

▪

✓ **A la température 50 °C :**

▪ La vitesse de corrosion diminue de 0.7010 vers 0.2500 à 900 ppm de l'inhibiteur, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 65%.

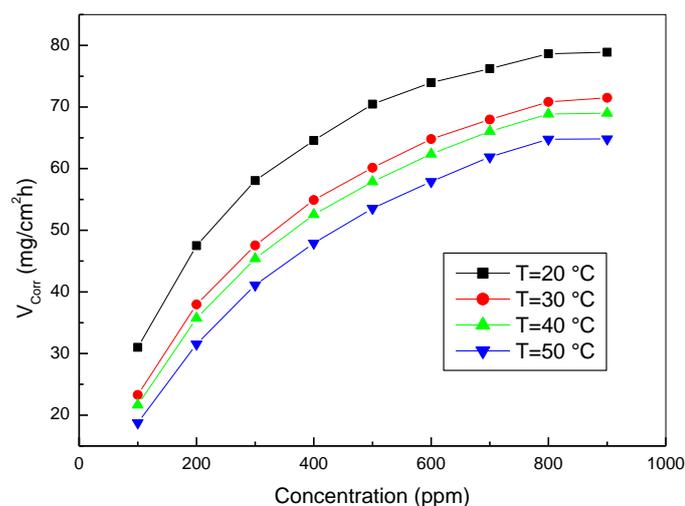


Figure-IV.26 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans la solution à 1M HCl à différentes températures

L'analyse de ces résultats montre que :

- L'inhibiteur possède comme même de propriétés inhibitrices et cela dû probablement de l'adsorption des molécules de cet inhibiteur sur la surface de l'acier bloquant ainsi les sites actifs contre la corrosion.
- La température accélère le processus de dissolution de l'acier et empêche une adsorption conséquente de cet inhibiteur sur la surface de l'acier, cela est dû à une interaction faible entre les molécules de cet inhibiteur et la surface métallique [74-76].
- L'inhibiteur **CHIMEC 1030** n'est pas stable avec la variation de la température, ceci peut être expliqué par une adsorption qui s'effectue à la température ambiante puis une désorption partielle de l'inhibiteur de la surface de l'acier en augmentant la température [62, 63].

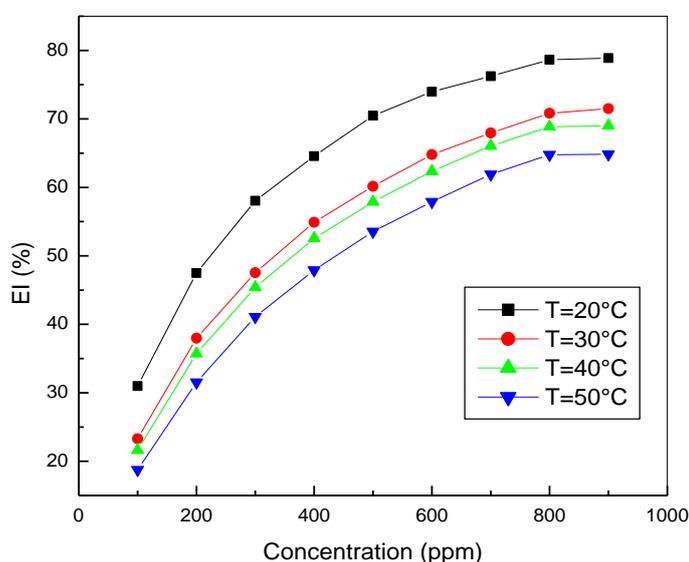


Figure-IV.27 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur CHIMEC 1030 dans la solution à 1M HCl à différentes températures

II.2.3 Etude électrochimique

La figure-IV.28 représente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur CHIMEC 1030 dans la solution 1M HCl dans les conditions suivantes :

- Température 20 °C
- Potentiel de balayage : $E_{\text{corr}} \pm 250$ (mV/ECS)
- Vitesse de balayage : 1mV/s
- Temps d'immersion : 60 min

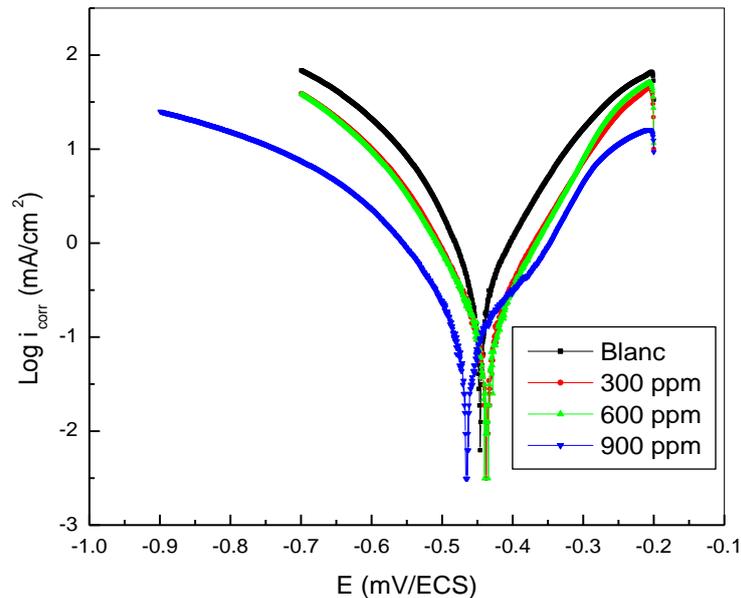


Figure-IV.28 : Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'inhibiteur CHIMEC 1030

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau-IV.13.

Tableau-IV.13 : Paramètres cinétiques obtenus par les essais potentiodynamiques de l'acier API 5L Gr C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'inhibiteur CHIMEC 1030 à 20 °C

CHIMEC 1030						
<i>C.</i> (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	<i>a</i> nV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	θ	<i>EI</i> (%)
Blanc		1.7321				
300	435.4	0.7186	11.7	124.8	0.585	59
600	435.4	0.4517	02.7	122.8	0.739	74
900	443.5	0.3722	42.4	169.2	0.785	80

A partir des résultats obtenus, on peut conclure ce qui suit :

- L'action de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** se traduit par une diminution des densités du courant de corrosion, ce résultat montre que l'addition de de l'inhibiteur réduit la dissolution

anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [66].

- La densité du courant de corrosion diminue jusqu'à un minimum de $0.3722 \text{ mA cm}^{-2}$ avec l'ajout de 900 ppm de l'inhibiteur. Ce constat peut être expliqué par la tenue à la corrosion de l'acier API 5L Gr C dans le milieu acide en présence de l'inhibiteur et à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de cet inhibiteur [62].
- Le potentiel de corrosion varie peu avec l'ajout de l'inhibiteur confirmant le caractère mixte de ce dernier qui diminue ainsi la vitesse des deux réactions partielles [64-66, 77]. Le caractère mixte de cet inhibiteur peut être aussi confirmé par la variation non régulière des coefficients de Tafel anodiques et cathodiques [78].
- La légère diminution du potentiel de corrosion, peut donner indication sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur pour inhiber la corrosion. Généralement si la différence entre le potentiel de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur est faible ou tends vers zéro, l'inhibition est due à l'effet de blocage géométrique des sites et que l'efficacité de l'inhibiteur est reliée directement à la concentration de ce dernier [79].
- Le taux de recouvrement croît avec la concentration de l'inhibiteur, cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail se réduit et un film protecteur est adsorbé à la surface de l'acier [80].

Le taux de recouvrement (θ) est calculé par la relation suivante :

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \text{ (IV.5)}$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont des valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier, respectivement sans et avec l'ajout de l'inhibiteur.

- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

II.2.4 Effet de la température :

Les mêmes essais électrochimiques ont été effectués dans la solution 1M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** à la concentration de 900 ppm en faisant varier la température. Les paramètres électrochimiques tirés des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau–IV.14.

Tableau-IV.14 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'inhibiteur **CHIMEC 1030**.

CHIMEC 1030							
T (°C)	C. (ppm)	-E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	-β_c (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
20	Blanc	444.7	1.7321	148.7	147.7	-	-
	900	443.5	0.3722	142.4	169.2	0.785	79.00
30	Blanc	499.7	1.7424	157.6	197.7	-	-
	900	490.5	0.4850	92.9	121.6	0.722	72.20
40	Blanc	511.3	2.3200	137.5	187.6	-	-
	900	494.5	0.7541	45.3	115.8	0.674	67.50
50	Blanc	505.9	2.3619	167.6	181.9	-	-
	900	497.5	0.7678	424.5	343.9	0.675	67.50

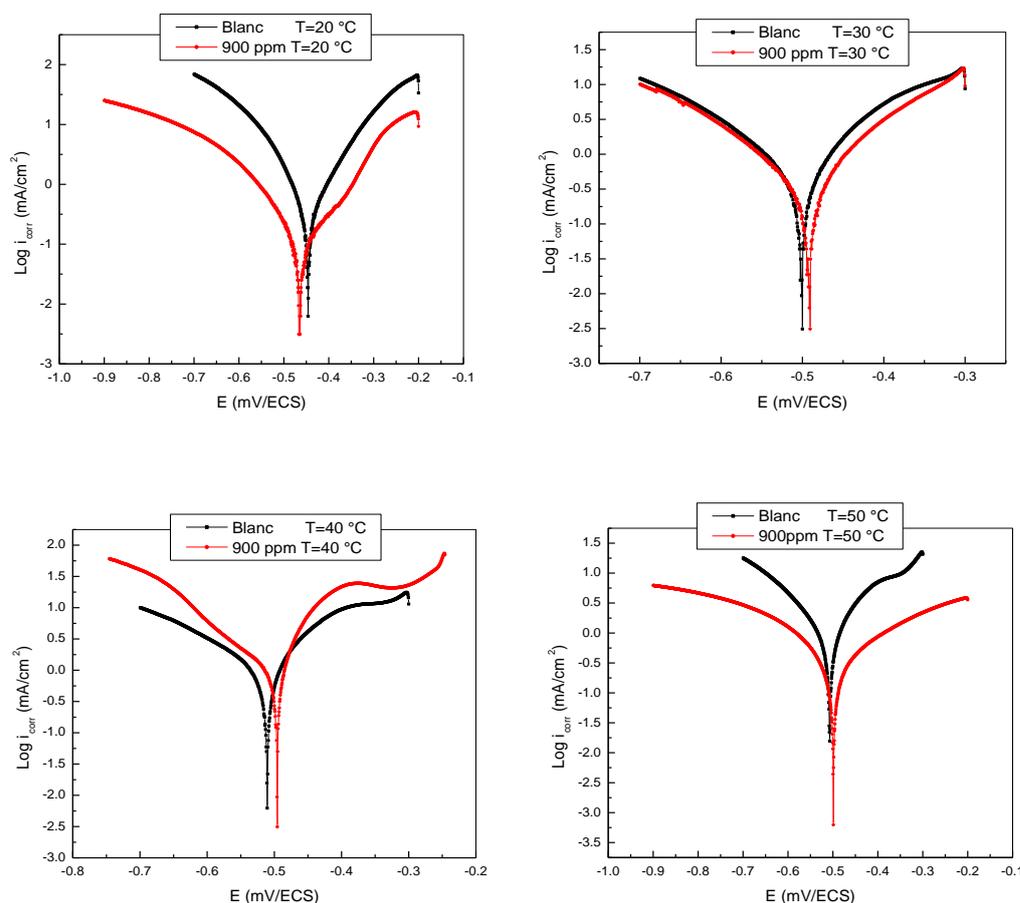


Figure-IV.29: Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl en absence et en présence de 900 ppm de l'inhibiteur et à différentes températures.

L'examen de ces résultats présentés dans le **Tableau-IV.14** et la **Figure-IV.29** permet de faire les constatations suivantes :

- En absence et en présence de l'inhibiteur **CHIMEC 1030**, le comportement électrochimique de l'acier API 5L Gr-B dépend de la température de la solution. En effet, la densité du courant de corrosion croît lorsque la température passe de 20 °C à 50 °C. Ce constat confirme la liaison faible (physisorption) des molécules actives de l'inhibiteur sur la surface de l'acier[71, 72].
- L'efficacité inhibitrice passe de la valeur d'environ 79 % à 20 °C à une valeur de l'ordre d'environ 67 % à 50 °C, ceci indique l'altération du processus d'adsorption correspondant par l'élévation de la température [73].
- Le taux d'inhibition est légèrement faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation [81].

Nous pouvons conclure à travers ces constatations que la température a une influence importante sur la résistance à la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans le milieu chlorhydrique et sur la formation et la stabilité du film protecteur qui peut inhiber la surface de cet acier contre la corrosion. Notons que les résultats présentés pour les essais électrochimiques sont en bon accord avec les résultats des mesures gravimétriques.

II.3 Efficacité de l'inhibiteur de corrosion NALCO pour la protection des ouvrages contre la corrosion.

Après avoir testé l'inhibiteur **CHIMEC 1030** sur les deux aciers A283 Gr C et API 5L Gr B destinés pour la fabrication des bacs de stockage hydrocarbures et pipelines respectivement, nous avons constaté que l'efficacité inhibitrice atteint un seuil de l'ordre de 79 % et que cet inhibiteur dépend de la température et que son efficacité diminue en fonction de l'augmentation de la température. Il est donc important de chercher un autre inhibiteur qui présente de propriétés meilleures et qui peut être stable aux variations de température.

Nous avons comparé l'efficacité de l'inhibiteur **CHIMEC 1030** sur les deux aciers sujet de l'étude (Tableau-IV.15) dont ils présentent la même efficacité (78 %) à la concentration

900 ppm et nous avons choisi l'acier API 5L Gr B pour tester un autre inhibiteur de corrosion utilisé par une autre région du sud de la même compagnie pétrolière.

Tableau-IV.15 : Paramètres cinétiques en présence de **CHIMEC 1030**

Paramètres cinétiques en présence de CHIMEC 1030							
C		$-E_{corr} i_{corr}$		β_a	$-\beta_c$	θ	EI
(ppm)		(mV)	(mA.cm ⁻²)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)		(%)
A283 Gr C	Blanc	457.6	1.2377	159.2	185.1	-	-
	900	410.5	0.2726	55.4	112.5	0.779	78
5L Gr B	Blanc	444.7	1.7321	148.7	147.7	-	-
	900	443.5	0.3722	142.4	169.2	0.785	78

II.3.1 L'inhibiteur

L'inhibiteur de corrosion testé est un inhibiteur organique à base de : Benzyl, dimethyl et chlorure d'ammonium. (**Benzyl-(C12-C16 Linear Alkyl)-Dimethyl-Ammonium Chloride**).

II.3.2 Etude électrochimique (Courbes de polarisations)

La figure-IV.30 présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de 900 ppm l'inhibiteur **NALCO** dans la solution 1 M HCl à la température 20 et 50°C :

L'analyse de ces courbes montre que

- L'action de l'inhibiteur se traduit par une diminution importante de la densité du courant de corrosion. Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur **NALCO** réduit fortement la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H⁺[8].

Les paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau -IV.16.

Tableau-IV.16 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à 20 et 50 °C sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'inhibiteur NALCO.

NALCO							
T (°C)	C. (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
20	Blanc	1.7321	1.7321	148.7	147.7	-	-
	900	0.0436	0.0436	35.3	145.4	0.974	97
50	Blanc	1.7424	1.7424	157.6	197.7	-	-
	900	0.0674	0.0674	34.1	112.4	0.961	96

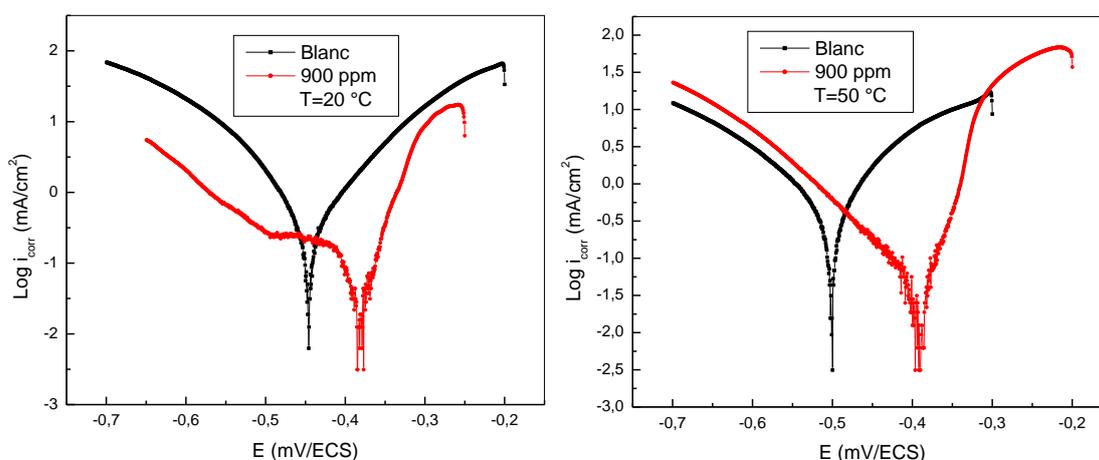


Figure-IV.30: Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl en absence et en présence de 900 ppm de l'inhibiteur NALCO et à 20 °C et 50 °C

L'examen de ces résultats présentés dans le Tableau-IV.16 et la Figure-IV.30 permet de faire les constatations suivantes :

- En absence et en présence de l'inhibiteur **NALCO**, la densité du courant de corrosion croît mais très légèrement lorsque la température passe de 20 °C à 50 °C. Ce constat confirme la forte liaison chimique (Chemisorption) des molécules actives de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [82-83].
- L'efficacité inhibitrice presque stable quant à la variation de la température.

Nous pouvons conclure à travers ces constatations que la température n'a pas assez d'influence sur la résistance à la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans le milieu



chlorhydrique et sur la formation et la stabilité du film protecteur qui peut inhiber la surface de cet acier contre la corrosion du moment que l'efficacité inhibitrice presque stable.



Conclusion

L'objectif de ce travail est d'évaluer à la fois la corrosion des aciers A283 Gr-C et API 5L Gr-B destinés pour la fabrication des réservoirs de stockage des hydrocarbures et les pipelines de transport de pétrole respectivement et d'évaluer les propriétés inhibitrices des inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion de ces aciers.

A l'issue de cette étude, deux inhibiteurs ont pu être évalués et les différents résultats obtenus ont permis de dégager les conclusions suivantes :

L'inhibiteur à base d'amines (CHIMEC 1030), testé pour inhiber la corrosion des aciers A283 Gr C et API 5L Gr B, nous révèle que :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de cet inhibiteur et aboutie à des valeurs maximales à la concentration 900 ppm et donc cet inhibiteur présente comme même de propriétés inhibitrices de l'ordre de 79%.
- L'inhibiteur présente l'avantage d'être utilisé à la température ambiante, mais il est instable avec l'accroissement de la température.
- Une bonne concordance entre les résultats obtenus par les deux méthodes expérimentales.

L'inhibiteur à base de Benzyl (NALCO), testé pour inhiber la corrosion de l'acier API 5L Gr B, nous révèle que :

- Les propriétés inhibitrices de corrosion obtenues par l'ajout de 900 ppm de de cet inhibiteur sont nettement supérieures à celles obtenues en présence de l'inhibiteur à base d'amines et qu'à 900 ppm cet inhibiteur présente la meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 97%.
- L'inhibiteur présente l'avantage d'être stable avec l'accroissement de la température.

On peut toutefois conclure en affirmant que l'inhibiteur à base de benzyl testé pour inhiber l'acier au carbone dans le milieu acide, possède de bonnes propriétés inhibitrices et peut être utilisé comme inhibiteur de corrosion.



Perspectives

Afin de mieux comprendre l'effet de l'inhibiteur à base de Benzyl vis-à-vis de la corrosion, il est important d'étudier les mécanismes d'adsorption de ce type d'inhibiteur sur les surfaces métalliques et ce par la modélisation des isothermes d'adsorption existants et par d'autre technique électrochimique qui donne plus d'information sur le film protecteur tel que la spectroscopie d'impédance électrochimique.

On plus, il serait approprié d'analyser plus en détail la surface des échantillons en acier, afin d'établir avec plus de précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec l'inhibiteur dans le but d'améliorer la capacité de protection contre la corrosion.



Références

- [1] M. H. Hussin, and M. J. Kassim, “The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Encaria gambir* extract on mild,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, pp. 461–468, 2011.
- [2] O. K. Abiola, and A. O. James, “The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution”, *Corros. Sci.*, vol. 52-2, pp. 661-664, 2010.
- [3] M. H. Hussin, M. J. Kassim, N. N. Razali *et al.*, “The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1M HCl solution”, *Arabian J. Chem.*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.002.
- [4] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanir *et al.*, “Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media”, *Corros. Sci.*, vol. 44-3, pp. 573-588, 2002.
- [5] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel *et al.*, “The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative,” *Corros.Sci*, vol. 41-4, pp. 789-803, 1999.
- [6] G. Sıgırcık, T. Tüken, and M. Erbil, “Assessment of the inhibition efficiency of 3,4-diaminobenzonitrile against the corrosion of steel”, *Corros. Sci.*, vol. 102, pp. 437-445, 2016.
- [7] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel *et al.*, “The inhibition action of 3, 6-bis (2-methoxyphenyl)-1, 2-dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media”, *Corros.Sci.*, vol. 42-4, pp. 703-719, 2000.
- [8] M. Kutz, *Handbook of Materials Selection*, pp. 1486: John Wiley & Sons, Inc., New York., 2002.
- [9] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed *et al.*, “Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media”, *Corros. Sci.*, vol. 48, pp. 2765-2779, 2006.
- [10] D. Landolt, “*Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux*”, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, vol. 12, pp. 553, 1993.
- [11] C. Fiaud, C. Lemaitre, and N. Pébère, “*Corrosion et anticorrosion, chapitre 13*”, Lavoisier, Paris, 2002.
- [12] N. E. Hammer, “NACE Glossary of Corrosion Terms”, *Mat. Pro.*, vol. 4-1, pp. 79, 1965.
- [13] R. R. Pierre, “*Corrosion Engineering-Principles and Practice*”, Editorial McGraw-Hill, 2008.
- [14] D. E. J. Talbot, and J. D. R. Talbot, *Corrosion science and technology: CRC press*, 2007.
- [15] P. K. Whitcraft, “*Fundamentals of metallic corrosion*”, *Corrosion technology- New York and Basel*, vol. 11, pp. 1-22, 1996.



- [16] F. Dabosi, G. Beranger, and B. Baroux, *Corrosion localisée*, pp. 695: EDP Sciences, 2012.
- [17] A. Groysman, *Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels: identification, monitoring and solutions*: Springer Science & Business Media, 2014.
- [18] J. Bénard, A. Michel, and J. Philibert, *Métallurgie générale*: Masson, 1984.
- [19] M. Pourbaix, *Lectures on electrochemical corrosion*, pp. 336: Springer Science & Business Media, 2012.
- [20] D. D. N. Singh, R. S. Chaudhary, B. Prakash et al., "Inhibitive efficiency of some substituted thioureas for the corrosion of aluminium in nitric acid", *Br. Corros. J.*, vol. 14-4, pp. 235-239, 1979.
- [21] X. Li, S. Deng, and H. Fu, "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract", *Corros. Sci.*, vol. 62 pp. 163-175, 2012.
- [22] M. A. Hegazy, A. Y. El-Etre, M. El-Shafaie et al., "Novel cationic surfactants for corrosion inhibition of carbon steel pipelines in oil and gas wells applications", *J. Mol. Liq.*, vol. 214, pp. 347-356, 2016.
- [23] A. A. Khadom, "Kinetics and synergistic effect of iodide ion and naphthylamine for the inhibition of corrosion reaction of mild steel in hydrochloric acid", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 115-2, pp. 463-481, 2015.
- [24] A. Bouyanzer, R. Salghi, B. Hammouti et al., "Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*", *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41-2, pp. 935-946, 2015.
- [25] B. M. Mistry, D. H. Kim, and S. Jauhari, "Analysis of Adsorption Properties and Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by Synthesized Quinoline Schiff Base Derivatives", *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 69-6, pp. 1297-1309, 2016.
- [26] M. Sobhi, "Gatifloxacin as corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions", *Prot. Met.Phys. Chem.*, vol. 50, no. 6, pp. 825-832, 2014.
- [27] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram et al., "Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution", *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 107-117, 2015.
- [28] M. V. Fiori-Bimbi, P. E. Alvarez, H. Vaca et al., "Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin," *Corros. Sci.*, vol. 92, pp. 192-199, 2015.
- [29] D. Daoud, T. Daouadi, H. Hamani et al., "Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl : Experimental and computational study", *Corros. Sci.*, doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025.
- [30] NF EN ISO 9712, "Essais non destructifs Qualification et certification du personnel END Principes généraux", Paris, Août 2012.
- [31] EN 4179, "la qualification et l'agrément du personnel pour les contrôles non destructifs", Paris, 2006.
- [32] BS EN 13018, "Non-destructive testing. Visual testing.General principles", IHS, London, 2003.
- [33] BS EN 571-1, "Non-destructive testing. Penetrant testing.General principles", IHS, London, 1997.
- [34] BS EN 9934-1, "Non-destructive testing. Magnetic particle testing.General principles", IHS, London, 2001.
- [35] BS EN 13068-3, "Non-destructive testing. Magnetic Radiographic testing.General principles", IHS, London, 2001.



- [36] BS EN 583-1, "Non-destructive testing. Magnetic Ultrasonic examination. General principles", IHS, London, 1999.
- [37] F. Jenot, "Cours sur les ondes guidées ultrasonores, caractéristiques et applications en CND", Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), France, 2012.
- [38] Feng Jian, Zhang Jun-Feng, Lu Sen-Xiang, Wang Hong-Yang, and Ma Rui-Ze. Three-axis magnetic flux leakage in-line inspection simulation based on finite element analysis, 19 July 2012.
- [39] Yan Shi, Chao Zhang, Rui Li, Maolin Cai and Guanwei Jia, Theory and Application of Magnetic Flux Leakage Pipeline Detection, 30 November 2015.
- [40] RAPPORT D'ÉTUDE N° DRA-09-102957-08289B, 29 / 04 / 2010, Benchmark stockage en raffinerie, Benchmark stockage en raffinerie, Maîtrise du vieillissement des installations industrielles, DRA 71 – opération A4, DRA 73 – opération C2.1, page 47/75.
- [41] Nagu. Sathappan, Krishnan BALASUBRAMANIAM, Three-Dimensional FEM of Magnetic Flux Leakage Technique In Plates With Defect And Without Defect.
- [42] Catalogue fabricant 2- <http://www.silverwingndt.com>.
- [43] Michel Dupeux, "Aide-memoire_de_science_des_materiaux", 2nd Edition, Dunod, Paris, 2008.
- [44] Jean P. Mercier et al. "Traité des matériaux, Introduction à la science des matériaux", 3rd Edition, EPFL, Lausanne, Suisse, 2002.
- [45] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith et al., "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering", I. Marcel Dekker, ed., New York. Basel, 2002.
- [46] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques : Mesures d'impédances," Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement, no. P2210, pp. 1-16, 1998.
- [47] M. Roche. La protection cathodique et les revêtements associés, pétrole et Techniques, N°421, P 69-85.
- [48] G. Beranger, H. Mazille. Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris (2002).
- [49] R. Bensimon, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, pages 49, 50.
- [50] ASTM-International, "ASTM G31-72 (R04). Annual Book of ASTM Standards, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals", West Conshohocken, USA, vol. 03.-02, 2004.
- [51] La corrosion des métaux et alliages, corrosion et GENIE industriel, Recueil des conférences, (1974), pp 4-27.
- [52] W. von Baekman and al, "Handbook of Cathodic corrosion, theory and practice of electrochemical protection", Gulf Professional Publishing, Elsevier Science, USA, 1997.
- [53] Site web, <https://protectioncathodique.net>.
- [54] ISO8044, "Corrosion des métaux et alliages — Termes principaux et définitions", Norme internationale, Imprimé en Suisse, 1999.
- [55] N. E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms", Mat. Pro, vol. 4-1, pp. 79, 1965.



- [56] E. H. Norman, "Scope and importance of inhibitor technology", Et By CC Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: Nations Association of Corrosion Engineers, pp. 28-41, 1973.
- [57] J. Vincent Genod, le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation, Editions Technique, Paris (1980).
- [58] W. J. Weber, P. M. McGinley, and L. E. Katz, "Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport", *Water Research*, vol. 25-5, pp. 499-528, 1991.
- [59] ASTM-International, "ASTM A283/283M, Standard Specification for low and Intermediate Tensile Strength Carbon Steel Plate", *West Conshohocken USA*, 1998.
- [60] ASTM-International, "ASTM G1-03. Annual Book of ASTM Standard, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", *West Conshohocken, USA*, vol. 03-02, 2004.
- [61] ASTM-International, "ASTM G31-72 (R04), Annual Book of ASTM Standards, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals", *West Conshohocken, USA*, vol. 03-02, 2004.
- [62] A. Yurt, S. Ulutas, and H. Dal, "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases," *Appl. Surf.Sci.*, vol. 253-2, pp. 919-925, 2006.
- [63] ASTM-International, "ASTM G5-94 (R99). Annual Book of ASTM Standards, Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", *West Conshohocken, USA*, vol. 03-02, 2002.
- [64] M. Benahmed, M. Lafhal, N. DJEDDI *et al.*, "Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution", *Advances in Environmental Biology*, vol. 6, pp. 4052-4056, 2012.
- [65] X. Li, S. Deng, and H. Fu, "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions," *Corros. Sci.*, vol. 62 pp. 163-175, 2012.
- [66] C. Gabrielli, "Traité analyse et caractérisation", *Techniques d'ingénieur, CNRS - Université pierre Marie Curie, Paris*, vol. PE2210, pp. 1-21, 2002.
- [67] M. H. Hussin, and M. J. Kassim, "The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Encaria gambir* extract on mild", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, pp. 461-468, 2011.
- [68] J. C. d. Rocha, J. A. d. C. P. Gomes, and E. D'Elia, "Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution," *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 2341-2348, 2010.
- [69] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P.Millet *et al.*, "Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor," *Corros.Sci.*, vol. 69, pp. 389-395, 2013.
- [70] A. K. Vijh, and B. E. Conway, "Electrode Kinetic Aspects of the Kolbe Reaction," *Chem. Rev.*, vol. 67-6, pp. 623-664, 1967.
- [71] E. A. Noor, "The impact of some factors on the inhibitory action of *Radish seeds* aqueous extract for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solution," *Mat. Chem. and Phy.*, vol. 131, pp. 160-169, 2011.



- [72] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu *et al.*, “Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies,” *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 271-282, 2013.
- [73] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani *et al.*, “Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, pp. 621-633, 2012.
- [74] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, “Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion”, *Arab. J. Chem.*, 2013.
- [75] C. Kamal, and M. G. Sethuraman, “*Spirulina platensis* – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel”, *Arabian J. Chem.*, vol. 5, pp. 155-161, 2012.
- [76] A. Y. El-Etre, “Inhibition of aluminium corrosion using *Opuntia* extract”, *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 2485-2495, 2003.
- [77] D. Landolt, “*Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux*”, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, vol. 12, pp. 553, 1993.
- [78] S. Deng, and X. Li, “Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions”, *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 407-415, 2012.
- [79] G. Moretti, F. Guidi, and F. Fabris, “Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo [1,2-b][1,2] oxazole”, *Corros. Sci.*, vol. 76, pp. 206-218 2013.
- [80] A. K. Vijh, and B. E. Conway, “Electrode Kinetic Aspects of the Kolbe Reaction”, *Chem. Rev.*, vol. 67-6, pp. 623-664, 1967.
- [81] M. H. Gonzalez, “*Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5 L- X65 en milieu CO₂*”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2011.
- [82] J. G. Dash, “*Film on Solid Surfaces, The Physics and Chemistry of Physical Adsorption*”, Academic Press, New-York, pp198, 1975.
- [83] L. N. Putilova, *et al.*, “*Metallic Corrosion Inhibitors*”, Pergamon Press, New-York, pp196, 1960.