



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 20 août 1955 -SKIKDA
Faculté de Technologie
Département de Pétrochimie



Filière: Raffinage et pétrochimie

Spécialité: Raffinage

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme en

Master

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité: Raffinage et Pétrochimie

Thème

Etude de l'effet d'inhibiteur de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) sur la corrosion de l'acier A106Gr-B en milieu d'acide sulfurique (H_2SO_4)

Réalisée par:

BOUSALEM Lina

BOUKHAMLA Aya

Presidente	Dr. N. RAMDANE	MCB	Univ.20 Août 1955
Examinatrice	Dr. A. CHELGHAM	Magister	Univ.20 Août 1955
Encadreur	Dr. Z. MARSAS	MCA	Univ.20 Août 1955
Co- encadreur	Dr. Z. HOUIENE	MCA	Univ.20 Août 1955

Année Universitaire: 2023/2024

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont premièrement À Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée pour terminer le mémoire.

Un merci tout particulier au Docteur. Marsa Zoubida et Docteur. Houiene Zahia pour m'avoir accueilli de travailler avec elles et pour avoir ses rôles d'encadrement et aussi pour avoir acceptées de donner une partie de ses précieux temps et d'avoir ainsi partagées une partie de ses connaissances.

J'exprime aussi toute ma gratitude au personnel du complexe de raffinage Sonatrach pour les données et les informations.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de jury sans oublier mes enseignants du département de pétrochimie de l'université de 20 août 1955 de Skikda.

Dédicaces

A ma très chère mère en reconnaissance de son affection

A mon cher père en témoignage de mon encouragement

A mes chères sœurs.

A mon mari, la prunelle de mes yeux, et à mon fils, la douceur de mon foie

A tous mes cousines et mes amis

A Dr. MARSA Zoubida et Dr. HOUIENE Zahia mes encadrant

A toute ma familles

A toute ma belle famille.

A tous ceux que j'aime et tous ceux qui m'aiment

Je dédie ce modeste travail

☆☆☆ *BOUSALEM Lina* ☆☆☆



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*À mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères
sentiments,*

*Pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, en
témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grand sacrifices*

À mes chères sœurs « ines et rima et faiza ».

À mes frères « zin eddine et zakï ».

À ma familles et mes amies.

À mes encadrant Dr MARSA Zoubida et Dr HOUIENE Zahia.

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit
possible, je vous dis merci.*

*** BOUKHAMLA AYA ***



Liste des figures	PAGES
Chapitre I	
Figure I.1: pipelines	05
Figure I.2: pipelines	05
Figure I.3: Développement des pipelines en acier à haute résistance dans le temps, grade et mise en forme	07
Figure I.4: les oléoducs	08
Figure I.5: les gazoducs	08
Figure I.6: Les pipelines	09
Figure I.7: Revêtement extérieur	10
Figure I.8: Tube revêtu	11
Chapitre II	
Figure II.1: Variation du taux de corrosion en fonction du PH	22
Figure II.2: Corrosion Généralisée	22
Figure II.3: Corrosion localisée	23
Figure II.4: Corrosion galvanique	23
Figure II.5: Corrosion érosion	24
Figure II.6: Corrosion caverneuse	24
Figure II.7: Corrosion par piqûres	25
Figure II.8: Représentation schématique de la piqûre de l'acier	25
Figure II.9: Corrosion inter granulaire	26
Figure II.10: Fissures de CSC	27
Figure II.11: Représentation des différents types de revêtement	29
Figure II.12: Classifications des inhibiteurs	30
Chapitre III	
Figure III.1: a) Microscope métallographique b) Un pied à coulisse	34
Figure III.2 : a) Polisseuse b) Préparation de la surface d'échantillons	35
Figure III.3: Les solutions d'acide sulfurique préparées.	36
Figure III.4: a) le dichromate de potassium poudre, b) le $K_2Cr_2O_7$ commerciale.	36
Figure III.5: Balance électronique.	38
Figure III.6: Les échantillons immergés dans la solution corrosif.	39

Figure III.7: Echantillons immergés en milieu H ₂ SO ₄ +inhibiteur avant et après 3h.	40
Figure III.8: Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions du temps d'immersions dans H ₂ SO ₄ 4M	42
Figure III.9: Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions du temps d'immersions dans H ₂ SO ₄ 1M	43
Figure III.10: Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions du temps d'immersions dans H ₂ SO ₄ 0.01M	44
Figure III.11: Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions de la concentration d'inhibiteur dans H ₂ SO ₄ 4M	45
Figure III.12: Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions de la concentration d'inhibiteur dans H ₂ SO ₄ 1M	46
Figure III.13: Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions de la concentration d'inhibiteur dans H ₂ SO ₄ 0.01M	47
Figure III.14: Evolution de l'efficacité en fonctions de la concentration d'inhibiteur dans H ₂ SO ₄ 0.01M	48
Figure III.15: a) La surface de l'acier en absence d'inhibiteur pendent 3h b) la surface de l'acier en présence d'inhibiteur pendent 3h	48
Figure III.16: a) La surface de l'acier en absence d'inhibiteur b) La surface de l'acier en présence d'inhibiteur pendent 3h	49
Figure III.17: a) La surface de l'acier en absence d'inhibiteur b) La surface de l'acier en présence d'inhibiteur	49
Figure III.18: Les isothermes d'adsorption dans H ₂ SO ₄ 0.01M (Langmuir, Temkin, Freundlich).	51

Liste des tableaux	PAGES
Chapitre I	
Tableau I.1 : Estimation du coût de pose d'un pipeline	06
Tableau I.2 : Caractéristique technique des lignes	09
Chapitre II	
Tableau II.1 : Les principaux facteurs de corrosion	20
Tableau II.2 : Classification de la tenue en corrosion en fonction du taux de corrosion	22
Chapitre III	
Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier A106 Gr-B	33
Tableau III.2 : Propriétés mécaniques de l'acier A106 Gr-B	34
Tableau III.3 : Les propriétés de l'acide sulfurique utilisé	35
Tableau III.4 : Les propriétés de dichromate de potassium	37
Tableau III.5 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en fonction du temps pour 4M de H ₂ SO ₄	41
Tableau III.6 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en fonction du temps pour 1M de H ₂ SO ₄	42
Tableau III.7 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en fonction du temps pour 0.01M de H ₂ SO ₄	43
Tableau III.8 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en milieu 4M de H ₂ SO ₄ en fonction de la concentration d'inhibiteur K ₂ Cr ₂ O ₇	45
Tableau III.9 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en milieu 1M de H ₂ SO ₄ en fonction de la concentration d'inhibiteur K ₂ Cr ₂ O ₇	46
Tableau III.10 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en milieu 0.01M de H ₂ SO ₄ en fonction de la concentration d'inhibiteur K ₂ Cr ₂ O ₇	47
Tableau III.11 : Coefficient de corrélation des trois types d'isothermes d'adsorption	51
Tableau III.12 : Paramètres thermodynamiques.	52

Liste des abréviations

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

ASTM : American Society for Testing and Materials.

°C : Celsius.

C : Concentration molaire (mol/l).

R : Constante universelle des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹).

R² : Coefficient de corrélation.

K : Constante d'équilibre (L. mg⁻¹).

K_{ads} : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

K₂Cr₂O₇ : Dichromate de potassium.

EI% : Efficacité inhibitrice en pourcentage.

ΔG[°]_{ads} : Energie d'adsorption libre.

h : Heure.

Gr : Grade.

g : Gramme.

cm : Centimètre.

m : La masse en g

m₁ : La masse avant l'essai.

m₂ : La masse après l'essai.

M : Molaire.

M : Masse atomique (g/mole).

Ppm : Partie par million.

Δm : Perte de masse.

θ : Taux de recouvrement.

T : Température absolue (K).

t : Temps d'immersion du métal dans la solution (seconde).

V : La vitesse de corrosion (g/sec.cm²).

C_{inh} : La concentration de l'inhibiteur ajouté en solution.

a : La constante d'interaction entre particules adsorbées.

V: La vitesse de corrosion de l'acier sans inhibiteur.

ml : Millilitre

V_{inh} : La vitesse de corrosion de l'acier avec inhibiteur.

s: Surface de l'échantillon en cm².

Mpa : Méga pascal.

Sommaire	PAGE
Introduction générale	01
CHAPITRE I LES PIPELINES	
I.1. Introduction	03
I.2. Présentation du complexe RA2K de SKIKDA	03
I.2.1. Unité Topping de condensat (UNITE 100)	03
I.2.2. Traitement du kérosène (Unité 200)	04
I.2.3. Unité de stockage du site (Unité 300)	04
I.2.4. Système torche (Unité 400)	04
I.2.5. Les utilités (Unité 500)	05
I.3. Les pipelines	05
I.4. Caractéristiques des pipelines	06
I.5. Evolution des pipelines	07
I.6. Les différents types des canalisations	07
I.7. Présentation de l'ouvrage	09
I.8. Revêtement des tubes	10
I.8.1. Revêtement extérieur	10
I.8.2. Revêtement intérieur	10
I.9. Contrôle de qualité	11
I.10. Essais de conformement des pipeline	12
I.11. Les aciers et les caractéristiques mécaniques	12
I.11.1. Classification des aciers	12
I.11.2. Influence des éléments d'addition	14
I.11.3. Caractéristique des aciers	15
I.12. Principaux risques de la corrosion des pipelines	17
Liste des références	18
CHAPITRE II GÉNÉRALITÉ SUR LA CORROSION	
II.1. Introduction	19
II.2. Généralité sur la corrosion	19
II.2.1. Définition de la corrosion	19
II.2.2. Types de corrosion	19
II.2.3. Les facteurs de corrosion	20

II.2.4. Les formes de corrosion	21
II.2.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)	21
II.2.4.2. Corrosion localisée	22
II.2.5. Les méthodes de protection contre la corrosion	27
II.2.5.1. Protection cathodique	27
II.2.5.2. Protection par courant imposé	28
II.2.5.3. Protection par anode sacrificielle	28
II.2.5.4. Protection anodique	28
II.2.5.5. Protection par revêtement	28
II.2.5.6. Protection par la forme des pièces	29
II.2.5.7. Protection d'inhibiteur	29
Listes des références	31
CHAPITRE III TECHNIQUE D'ÉTUDE ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	
III.1. Introduction	33
III.2. Matériels et méthodes	33
III.2.1. Matériaux utilisé	33
III.2.1.1. Acier ASTM A106 Gr-B	33
III.2.1.2. Préparation des échantillons	34
III.2.2. Préparation de la solution d'étude	35
III.2.3. Préparation d'inhibiteur	36
III.3. Technique gravimétrique	37
III.3.1. Les étapes de la méthode gravémetrique	38
III.3.1.1. Préparation de solution corrosive sans inhibiteur	38
III.3.2. Préparation de solution inhibitrice	39
III.4. Isotherme d'adsorption	40
III.5. Résultats et discussions	41
III.5.1. Influence du temps d'immersion dans le milieu H ₂ SO ₄ sans inhibiteur	41
III.5.1.1. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 4M	41
III.5.1.2. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 1M	42
III.5.1.3. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 0.01M	43
III.5.2. Influence de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité et la vitesse de	44

corrosion dans le milieu H ₂ SO ₄	
III.5.2.1. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 4M en présence d'inhibiteur K ₂ Cr ₂ O ₇ pendent 3h	45
III.5.2.2. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 1M en présence d'inhibiteur K ₂ Cr ₂ O ₇ pendent 3h	46
III.5.2.3. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 0.01M en présence d'inhibiteur K ₂ Cr ₂ O ₇ pendent 3h	47
IV.6. Observations au microscope optique	48
IV.6.1. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 4M	48
IV.6.2. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 1M	49
IV.6.3. Milieu H ₂ SO ₄ de concentration 0.01M	49
IV.7. Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier	50
IV.8. L'énergie standard d'adsorption	52
Conclusion générale	53
Résumé	54

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie: arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Le problème de la corrosion a acquis une grande importance de nos jours, étant donné l'utilisation croissante des métaux dans la vie moderne. L'étude de la corrosion se situe à un carrefour dans différents domaines: électrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique. En plus de son intérêt scientifique pluridisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important. L'aspect économique de l'érosion dans nos vies, locale ou industrielle, est bien établi.

Par conséquent, les technologies de protection plus sûres, plus économiques et plus respectueuses de l'environnement est un nouveau défi pour un ingénieur qui devra avoir des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de la chimie et de la corrosion minérale, devrait se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes et les matériaux moderne pour se protéger de la corrosion, nous utilisons des inhibiteurs.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité.

Dans la protection, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux.

Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif. Une grande partie du montant investi dans la lutte contre la corrosion est utilisée pour développer de nouveaux alliages résistants à la corrosion, et plus particulièrement sous contrainte. Il est surtout compris en raison de sa

complexité. On en sait beaucoup, grâce aux techniques de masse perdue et aux explorateurs microscopiques, mais les phénomènes qui régissent l'initiation locale de l'érosion seront mal compris.

Le sujet de la recherche menée consiste en une étude de la corrosion d'acier A106 Gr-B sujet reste intéressé. Ce sont toutes ces considérations qui nous ont poussés à faire ce travail divisé en quatre chapitres importants, dans le premier chapitre, nous présenter une généralité sur les pipelines.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude générale sur la corrosion. et au troisième chapitre est réservé aux caractéristiques de nos matériaux et aux techniques expérimentales utilisées : la technique de la masse perdue, l'analyse de surface. Et nous exposerons dans ce chapitre les différents résultats obtenus et leur interprétation à la fin du manuscrit, nous présentons une conclusion et en finis par un résumé.

Chapitre I

Les pipelines

I.1. Introduction

Le transport par canalisation est généralement le moyen le plus économique de transporter du pétrole ou du gaz naturel sur de grandes distances terrestres. Pour traverser de grandes distances maritimes, bien que des techniques sous-marines existent, le transport maritime par pétrolier ou méthanier est plus économique. Le transport par canalisation de ces hydrocarbures utilise majoritairement des tubes en acier, soudés bout à bout et revêtus par enrobage pour mieux résister à la corrosion et aux agressions chimiques ou mécaniques.

I.2. Présentation du complexe RA2K de SKIKDA

Le Complexe Topping (terme en anglais) de Condensat RA2K est situé dans l'enceinte, Zone Industrielle de Skikda, à l'Est de la ville de Skikda, en dehors du tissu urbain, dans le périmètre de l'ancien aéroport.

Le Complexe a été réalisé dans le but de disposer d'une flexibilité en matière de commercialisation du condensat qui permet à SONATRACH une meilleure valorisation de ce produit sur le marché international.

Le Complexe traite cinq (05) millions de tonnes de condensat par an, en fonctionnement continu et permet la production des produits finis suivants : Butane, Naphta, Jet A1 (Kérosène), Le gasoil.

Le complexe comprend principalement :

I.2.1. Unité Topping de condensat (UNITE 100)

Le Topping est constitué des sections suivantes

- Distillation du condensat,
- Stabilisation du naphta,
- Dépropanisations et séchage du butane,

I.2.2. Traitement du kérosène (Unité 200)

Le kérosène provenant de la distillation du condensat est traité pour en faire du Jet A1.

Le traitement du kérosène se fait comme suit

- Mélange avec de la soude caustique,
- Elimination des acides naphthéniques (précipitation par électro finage)
- Elimination de l'eau et des impuretés à l'aide de filtres et de coalesceurs,
- Elimination des impuretés et des particules à l'aide de filtres et d'argile.

I.2.3. Unité de stockage du site (Unité 300)

- Stockage du condensat.
- Stockage du butane.
- Stockage du butane hors spécification.
- Stockage du naphtha.
- Stockage du Jet A1.
- Stockage du gasoil léger.
- Stockage du gasoil lourd.

I.2.4. Système torche (Unité 400)

Ce système permet de récupérer les gaz provenant des événements de l'unité Topping, ainsi que des sphères de stockage de butane et de les brûler dans la torche.

L'installation est composée :

D'un séparateur (400 V 001),

- De pompes de condensat (400 P 001/002),
- La garde hydraulique (400 V 002),
- Le système d'allumage,
- La torche elle-même avec le brûleur et les pilotes.

I.2.5. Les utilités (Unité 500)

Ces installations se composent :

- Réception, stockage et distribution de l'eau industrielle,
- Traitement de l'eau potable,
- Réseau d'eau anti-incendie,
- Système d'eau de refroidissement,
- Système d'air,
- Réseau d'air combustible
- Unité de traitement des eaux résiduaires,
- Sous stations pour la réception et la distribution de l'énergie électrique [1].

I.3. Les pipelines

Un pipeline (originaire de l'anglais) est une canalisation formée par un ensemble de tubes en acier soudés bout à bout, destinée à l'acheminement d'un endroit à un autre de matières gazeuses ou liquides ; Ces tubes sont souvent revêtus extérieurement et voir même intérieurement, et presque toujours enterrées sauf dans certaines régions.

Un pipeline permet l'échange de produits entre raffineries, dépôts pétroliers et installations portuaires. Sa longueur peut varier de quelques kilomètres à des centaines de kilomètres, voire des milliers de kilomètres. Très souvent les pipelines sont interconnectés entre eux pour former un réseau parfois très dense, formant une sorte de « toile d'araignée ».



Figure. I.1 : pipelines



Figure. I.2 : pipelines

I.4. Caractéristiques des pipelines

Un pipeline se caractérise tout d'abord par sa ligne qui est constituée de tubes d'acier pouvant résister à une pression de 100 bars environ, son diamètre courant est compris entre 15 cm à 1 mètre, son épaisseur varie de 4 à 13 mm.

La réalisation d'un pipeline met en jeu des investissements considérables, et elle est soumise à une réglementation de construction et d'exploitation précise.

Un pipeline présente de nombreux avantages, dont certains sont décisifs, par rapport aux autres moyens de transport. Il s'agit de :

- Un mode de transport massif, environ 60.106 L/Jours, il permet un fonctionnement sans interruption, 24/24 heures sur 365 jours par an.
- Un mode de transport à haut degré de sécurité avec moins de deux incidents pour dix mille kilomètres de pipelines par an, il offre de plus l'intérêt majeur de ne pas encombrer les infrastructures de surface, contrairement à tous les autres modes de transport ce qui est un gage d'efficacité énergétique.
- Le mode de transport massif le moins coûteux sur longue distance et pour des volumes élevés. Aux Etats-Unis par exemple, il y a plus que 3,7.106 km de pipelines, qui transportent le pétrole brut et le gaz naturel à partir des raffineries aux consommateurs [2].

Tableau I.1. Estimation du coût de pose d'un pipeline. [3]

pipeline		Coût de pose (\$ /pouce/m)
A terre	Désert	3
	Plaine	5 à 6
	Montagnes	30 à 40
En mer		10 à 30

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines [4]. En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X60, X65, X80, X52, X70, etc. [5-6].

I.5. Evolution des pipelines

La production annuelle des pipelines dans le monde est d'environ huit millions de tonnes. La grande partie de ces tubes est composée de matériaux de grade standard, inférieur aux aciers de grade X70.

Les grades supérieurs X70 et X80 sont utilisés pour les pipelines sur de longues distances, et les grades X90 et X100 sont en cours d'évaluation.

Les développements des aciers X100 et X120 sont en cours [7,8].

La recherche sur l'acier de grade X100 a débuté en 1978 et se poursuit jusqu'à nos jours.

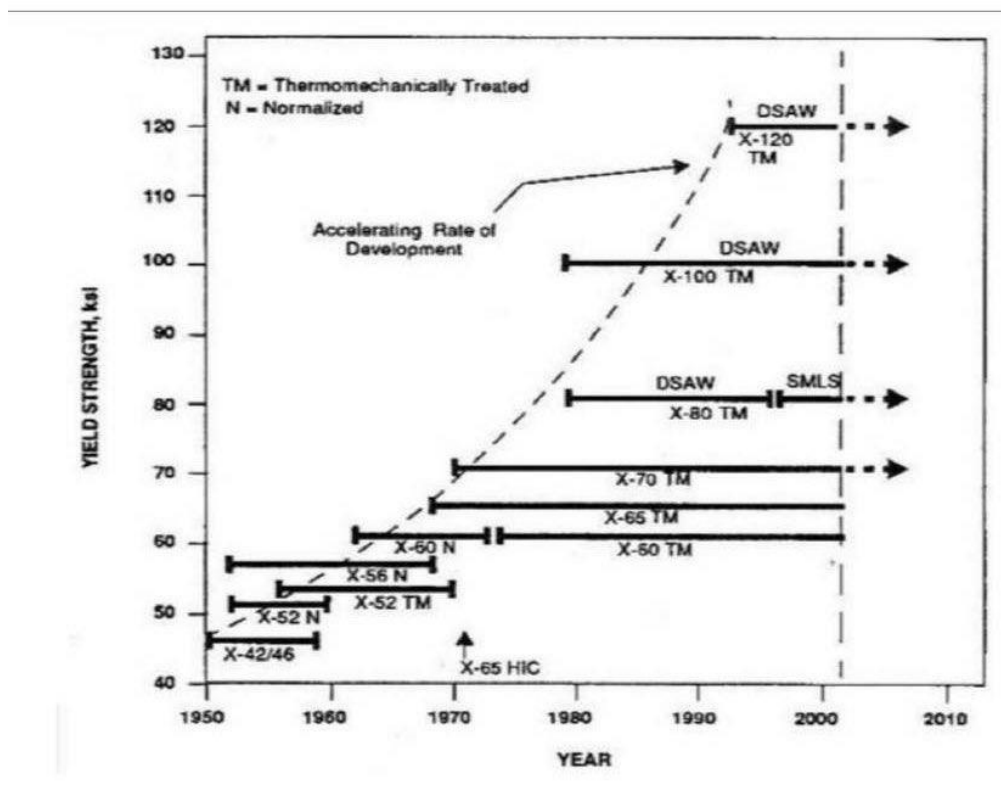


Figure. I.3. Développement des pipelines en acier à haute résistance dans le temps, grade et mise en forme [9].

I.6. Les différents types des canalisations

Un pipeline est un mode de transport des matières fluides réalisé au moyen de conduites (transport par canalisation) constituant généralement un réseau.

Selon le produit transporté, les pipelines portent des noms spécifiques gazoduc. Oléoduc, etc.

Les principaux systèmes de transport par canalisation concernent:

- Le gaz naturel, transporté par gazoduc ;
- Les hydrocarbures liquides, dont surtout le pétrole, transportés par oléoduc.

Les figures (I.4) et (I.5) représentent les différents types de pipelines.



Figure. I.4. Les oléoducs.



Figure. I.5. Les gazoducs.

Il existe bien d'autres produits acheminés sur des distances parfois importantes, justifiant le terme de « transport », par différenciation avec des distributions locales:

- L'eau douce, principalement pour l'irrigation, dans des conduites ou émissaires ou aqueducs;
- L'eau salée ou saumâtre, appelée « saumure », dans des saumoducs;
- L'oxygène dans des oxygénoducs;

- L'hydrogène dans des hydrogénoducs;
- L'éthylène dans des éthylénoducs; etc...[10]

I.7. Présentation de l'ouvrage

Le pipe étudié dans ce projet est de type oléoduc qui destiné pour le transport du condensat en provenance de la zone de stockage de terminal de transport. Le condensat est transféré vers l'unité Topping RA2K et stocker dans les réservoirs de stockages à l'aide de deux pompes (301-P001/002) qui fonctionnent en alternance à un débit de 910 m³ /h.



Figure. I.6. Les pipelines.

Tableau I.2 Caractéristique technique des lignes.

Line N°	600-301-CD-0001-3A1
Unité	301
Localisation	De TRC jusqu'à 301-TK-001~003
Fluide véhiculé / Couleur	CONDENSAT / VERT
Taille / Diamètre extérieure	24" 610 mm SCH : 40
Situation Réglementaire	Soumis
Pipe classe	3A1
Pression d'épreuve	27 Bars / 2.7 Mpa
Pression de calcul	18 Bars /1.8 Mpa
Pression de service	18 Bars / 1.8 Mpa
Température de calcul	65° C
Température de service	35° C
Date de mise en service	2007
Epaisseur nominale	17.48mm
Surépaisseur de corrosion	N.I
Nuance	Pipe droite : A106 Gr B
Classe API 570	C3
Epaisseur précédent Max	18.36 mm
Epaisseur réelle Min	17.50 mm
Epaisseur obligatoire	2.8 mm

Corrosion taux /mois	0.053 mm
Vie restante	22 ans
Prochaine inspection	Visual externe : 10 ans / mesures d'épaisseur : 10 ans

I.8. Revêtement des tubes

I.8.1. Revêtement extérieur

Les domaines d'application sont principalement:

Les canalisations enterrées ou posée en surface, et les canalisations émergées en eau douce ou salée. Le revêtement est constitué de:

- Une couche de résine époxydique appliquée par pulvérisation électrostatique de 50 à 80 microns d'épaisseur.
- Une deuxième couche en copolymère destiné à assurer l'adhérence polyéthylène.
- Une couche de polyéthylène extrudé.
- Les avantages de revêtement extérieur en polyéthylène se caractérisent par une grande inertie chimique, une excellente adhérence de revêtement sur l'acier, un apport au réseau d'une résistance fiable vis-à-vis des sols agressifs et des courants vagabonds.

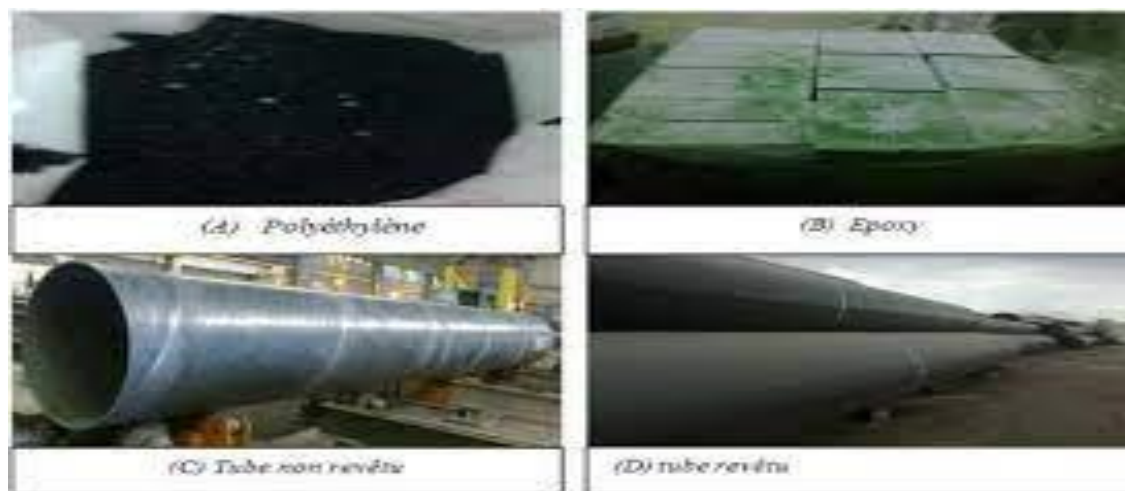


Figure. I.7. Revêtement extérieur.[11]

I.8.2. Revêtement intérieur

Il se fait en résine époxy pour les tubes destinés au transport et à la distribution du gaz sec et transport du gaz humide, d'eau potable brute et industrielle. L'aspect du revêtement est brillant, lisse et répond aux exigences de la norme API RP 5L.



Figure. I.8. Tube revêtu

I.9. Contrôle de qualité

Tout assemblage soudé doit offrir des garanties optimales de sécurité et d'endurance aux conditions de service. La qualité de l'assemblage prend ses racines à divers stades de la construction, c.-à-d. Avant, pendant, et après fabrication. En soudage, où les facteurs régissant la qualité des assemblages sont nombreux et complexes, il y a lieu de prévoir trois types de contrôles distincts, en fonction du stade d'intervention:

- Contrôle Avant soudage;
- Contrôle pendant soudage ;
- Contrôle après soudage ;
- Contrôles destructifs ;
- Contrôle semi destructifs ;
- Contrôles non destructifs ;

a) Contrôles Non Destructifs

Ces contrôles pour but de mettre en évidence des défauts soit directement (visuel) soit indirectement par leurs effets (Tuboscope, Magna poudre).

Epreuve hydraulique: Chaque tube subit l'épreuve hydraulique (banc d'épreuve hydraulique). Chaque tube doit être maintenu à la pression d'essai en fonction des dimensions et nuances et un temps exigé par le client.

b) Contrôles Destructifs (CD)

Les contrôles destructifs des tubes sans soudure viennent consolider la qualité du produit fabriqué par TSS.

Son laboratoire d'essais mécaniques dispose d'équipements fiables étalonnés périodiquement. Les différents essais destructifs réalisés sur une virole de tube sont des essais mécaniques (traction, dureté, résilience), des analyses chimiques.

I.10. Essais de conformement des pipelines

Tous les essais sont effectués en conformité avec les normes API5L et avec les spécifications du client.

a- Analyses chimiques

Le contrôle de la composition chimique se fait sur le métal de tube. Les résultats d'analyses sont comparés avec celle du fournisseur et les exigences du client, ce qui permet de définir les premiers critères d'acceptation du produit en composition chimique (spectromètre).

b- Essai de traction

L'essai de traction consiste à soumettre une éprouvette à un effort de traction jusqu'à rupture en vue de déterminer une ou plusieurs caractéristiques mécaniques (la résistance ultime à la traction, la limite apparente d'élasticité à 0.5% et l'allongement).

c- Essai de dureté

L'essai de dureté consiste à mesurer la résistance d'un matériau à la pénétration.

d- Essai de résilience

L'essai de résilience consiste à mesurer l'énergie de rupture de les éprouvettes dans les différentes températures, cette dernière est exigée par le client et la norme API.

I.11. Les aciers et les caractéristiques mécaniques

L'acier est un alliage métallique constitué essentiellement de fer (typiquement très majoritaire et représentant plus de 98% du métal) et de carbone (typiquement moins de 2% du métal), auxquels sont ajoutés en faibles quantités d'autres composants minoritaires en fonction des propriétés recherchées. [12]

I.11.1. Classification des aciers

On peut classer les aciers selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. C'est cette dernière classification qui nous permet de considérer les quatre familles suivantes.[13]

➤ Les aciers au carbone d'usage général

Les aciers au carbone d'usage général, utilisés tels quels, sans traitement ultérieur, constituent environ 85% de la production des aciers. Ce sont des matériaux produits en très grande quantité et dont le prix est relativement bas. Outre le carbone, ces aciers contiennent des éléments d'addition (manganèse, silicium...) et des impuretés (soufre et phosphore) dont la présence découle de leur mode d'élaboration.

➤ Les aciers de traitements thermiques

Les aciers alliés ou non alliés de traitements thermiques sont définis en fonction de leur composition.

La composition chimique de ces aciers permet de déterminer les traitements qu'on peut leur appliquer en fonction des propriétés recherchées.

a- Aciers non alliés

Ces aciers sont, en fait, intermédiaires entre les aciers d'usage général de type A et les aciers fins de type XC; on peut leur faire subir un traitement thermique mais les caractéristiques mécaniques obtenues peuvent être assez variables d'un lot à l'autre et même à l'intérieur d'un même lot.

b- Aciers alliés

On distingue deux grandes catégories d'aciers alliés:

➤ Aciers faiblement alliés

Ce sont des aciers dans lesquels aucun élément d'addition n'atteint la teneur de 5%.

➤ Aciers fortement alliés

Dans ces aciers, au moins un élément d'addition atteint la teneur supérieure ou égale à 5%.

c- Aciers à outils

Sont des aciers utilisés pour la fabrication d'outils mécaniques tels que les mèches, outils de coupe, cisailles, marteaux, burins...etc. Les caractéristiques d'utilisation des aciers à outils sont semblables à celles des aciers alliés, mais elles exigent l'amélioration d'un certain nombre de propriétés :

La dureté, la trempabilité; la tenue à chaud, la ténacité, la résistance et la résistance aux chocs thermiques.

d- Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables comprennent un ensemble de familles d'alliages à base de fer dont la principale propriété est la résistance à la corrosion généralisée. Toutefois, bien qu'on les qualifie d'inoxidables, ces aciers ne sont pas dans tous les cas totalement exempts d'une possibilité de corrosion. Le chrome est l'élément essentiel qui, à des teneurs supérieures à environ 12%, rend l'acier inoxydable en favorisant, en milieu oxydant, la formation d'un film passif à sa surface.

I.11.2. Influence des éléments d'addition

Les éléments d'addition (éléments d'alliage) sont en général des "métaux" surtout dans les aciers mais ce peut être des "non métaux" ou des "gaz". En général, les éléments d'alliage améliorent les propriétés de ces métaux. Les éléments d'addition dans les aciers sont nombreux (une trentaine). Ces éléments ont une action spécifique dans les aciers.

- **Manganèse**

On l'utilise surtout pour améliorer les propriétés des aciers d'usage général et la trempabilité des aciers de traitements thermiques, et ce a un faible cout. Le manganèse se retrouve rarement seul comme élément d'alliage, car il entraîne plusieurs inconvénients: sensibilité à la surchauffe au cours de l'austénitisation, sensibilité qui provoque une croissance des grains; augmentation de la fragilité au revenu; diminution de la ductilité et de la résistance mécanique mesurées selon une direction perpendiculaire au laminage (sens travers) .

- **Nickel**

Le nickel, qui ne forme pas de carbures, agit principalement sur les propriétés de la ferrite augmentation de la résistance mécanique et de la ténacité. Les aciers qui contiennent plus de 0.5% de nickel conservent une bonne résilience, même à des températures très basses (aciers à 9% de nickel utilisés pour les réservoirs cryogéniques). Le nickel freine en outre la croissance des grains austénitiques (aciers de cémentation) et il exerce une action moyenne sur la trempabilité (facteur d'augmentation de la trempabilité de 1,4/1 % Ni).

- **Silicium**

Le Silicium augmente par ailleurs la stabilité du revenu, mais il accroît la fragilité de l'acier. Cet élément améliore la résistance à l'oxydation à chaud et la résistance au fluage; c'est pourquoi on peut le retrouver dans des aciers au chrome. On le retrouve également en présence de manganèse (1,5 à 2% de Si et 0,6 à 0,9% de Mn) dans les aciers mangano-siliceux utilisés pour la fabrication des ressorts (limite d'élasticité élevée) .

- **Chrome**

Le chrome augmente considérablement la trempabilité (facteur d'augmentation de la trempabilité de 3,2/1 % Cr). Il améliore également la résistance au revenu et la tenue à chaud, grâce à la formation de carbures de chrome qui exercent un effet de durcissement par précipitation, durcissement qui pallie l'adoucissement de la martensite. Enfin, le chrome, qui joue un rôle de premier plan dans la résistance à la corrosion, est l'élément d'addition le plus important des aciers inoxydables. On emploie le chrome dans les aciers de cémentation lorsqu'on veut améliorer la résistance à l'usure des surfaces carburées.

Les aciers hypereutectoïdes (0,8% de C) au chrome (0,50 à 1,70% de Cr) sont largement utilisés pour la fabrication des roulements (billes, rouleaux, etc.). v).
Molybdène: Le molybdène améliore la résistance au revenu en favorisant l'apparition d'un durcissement secondaire dû à la formation de carbures, Mo_2C , et en diminuant la sensibilité à la fragilisation au revenu.

I.11.3. Caractéristiques des aciers

Un acier courant se caractérise essentiellement par sa composition et les caractéristiques mécaniques qui en découlent, bien que non rattachées à un type d'essai normalisé, les caractéristiques les plus souvent citées sont :

- **Élasticité**

C'est l'aptitude d'un matériau à se déformer sous une charge (un effort) et de retourner à son état initial après décharge.

- **Plasticité**

C'est la déformation d'un matériau sous une charge sans revenir à son état initial après décharge.

- **La rigidité**

C'est l'aptitude d'un matériau à se déformer de façon élastique (et donc réversible).

La rigidité est définie par le Module d'élasticité E. Plus le matériau est rigide, plus la force qu'on peut lui appliquer est importante.

- **Résistance maximale**

C'est la charge maximale que peut supporter un matériau. La charge peut être effort en traction ou couple en torsion.

- **Limite élastique**

C'est la charge maximale que peut supporter un matériau pour se déformer d'une façon élastique.

- **Ductilité**

C'est l'aptitude d'un matériau à se déformer plastiquement avant rupture. Un matériau qui se déforme plus avant rupture est plus ductile qu'un matériau qui se déforme moins.

- **Fragilité**

C'est la facilité avec laquelle on peut fracturer un matériau. Un matériau fragile se fracture sans se déformer plastiquement.

- **Ténacité**

C'est l'aptitude d'un matériau à absorber l'énergie lors d'une déformation plastique. C'est une combinaison entre la bonne résistance à la rupture et la bonne ductilité. Une des façons de définir la ténacité est l'aire de la surface engendrée par la courbe de traction. La ténacité peut être mesurée par l'essai de Résilience Charpy. (Les termes résilience et ténacité ont des significations équivalentes).

- **La dureté**

L'aptitude du métal à résister à la pénétration et à l'abrasion [14].

- **Essai de traction**

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module de d'élasticité, le coefficient de poisson, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de striction. Son exécution est facile

et les résultats obtenus servent à dimensionner toutes sortes des pièces allant d'un pignon microscopique jusqu'à la structure métallique d'un grand hall. Dans la recherche on l'applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux et dans l'industrie pour les contrôles périodiques servant à surveiller la qualité des alliages. [15]

I.12. Principaux risques de la corrosion des pipelines

La corrosion est l'une des causes principales de rupture de canalisations d'hydrocarbures. Les principaux risques de corrosion des pipelines étaient très clairement identifiés par les expériences antérieures.

- Les pertes économiques en matériel attribuées à la corrosion en général sont très importantes. On distingue:
- Les effets directs qui concernent les dépenses dues à détérioration du matériel et son remplacement.

On estime que le remplacement d'une pipe coûte 10 à 20 M€. Il s'agit de:

- Des pertes de productivité consécutives à l'arrêt des installations pour réparation. Ces pertes sont variables, on estime qu'un mois d'arrêt de production serait de l'ordre de 3M€. Des pertes de production (fuites dans les canalisations, émissions de gaz, ...). Coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique).
- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- Contamination du produit par les produits de corrosion.
- Arrêt de production.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves, et contribuer à la pollution de l'environnement naturel [15].

Cette corrosion pourrait entraîner une tragédie écologique et des pertes humaines majeures, si du pétrole se répandait par un trou de pipelines, ou si le feu prenait à l'ouverture accidentelle d'un point corrodé [15].

Liste des références

- [1] A.MAGHARBI, présentation du complexe Topping condensat RA2K, rapport de stage Skikda, 2021.
- [2] Soudage des canalisations et installation connexes, segment canalisation. Norme API 1104, deuxième édition, septembre 1999.
- [3] J. Vincent-Genod. Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation. Institut français du pétrole. Société des éditions technique de paris. (1989).
- [4] J.MGray. And poutremoli Métallurgical options for API grade X70 and X80 linepipe. In international conference: pipe technology. (1987).
- [5] Chunming Wang, Xingfang W. jie lie, Transmission electron microscopy of martensite, austenite, islands in pipeline steel X70. Materials science and engineering. (2006)
- [6] J.Vincent-Genod. (1989). Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation. Institut français du pétrole. Société des éditions technique paris
- [7] Frank MONTHEILLET, Laurent BRIOTTET. Endommagement et ductilité en mise en forme. Technique de l'ingénieur M601 p2.3
- [8] Dominique FRANÇOIS. Essais de rupture. Technique de l'ingénieur M126-3
- [9] Jean. Paul Bailon. Jean. Mrie Darlot. Des matériaux. Troisième édition, Presses internationales Polytechnique de Montréal 2000
- [10] <https://fr.scribd.com/document/497539099/Chap-III-transport-des-hydrocarbures>
consulté le 12 janvier 2024
- [11] Nouadria Fatima «Etude des effets de la réparation de la soudure sur les propriétés mécaniques des pipelines» Mémoire de master en Génie mécanique. Université Badji Mokhtar–Annaba 2015-2016
- [12] Michael F.Ashby et David R.H.Jones – Matériaux, propriétés et applications – EditionDUNOD, Paris(1998). Pages 115, 117.
- [13] Gérard BERANGER, Guy HENRY et Germain SANZ – Le livre de l'acier – EditionLAVOISIER Paris (1994). Pages 888,889 et 890.
- [14] J.Paulbailon, J.Mariedorlot . « des matériaux »,3eme édition 2000 - 2001.
- [15] Document usine N°2, Contrôle qualité – Matériaux métalliques, Essai de traction – NF10002-1 (1990)

Chapitre II

Généralité sur la corrosion

II.1. Introduction

De nombreuses études menées dans différentes industries chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion pour mieux les protéger [1]. Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont applicables selon le milieu agressif qui ont tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion.

La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage [2]. Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées.

II.2. Généralité sur la corrosion

II.2.1. Définition de la corrosion

La corrosion établie par la norme internationale ISO 8044 [3]. Montre qu'il s'agit d'une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de système technique constitué par les deux facteurs [3].

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature Ceci provient de fait qu'à l'exception des métaux nobles (or, platine) qui se trouvent à l'état natif, la majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minérale des oxydes, sulfures, carbonates et silicates [4].

II.2.2. Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [5].

- **Corrosion chimique (Sèche)**

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 de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

- **Corrosion Électrochimique (Humide)**

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué.

- **Corrosion Biochimique (Bactérienne)**

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [5].

II.2.3. Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau II.1).

Tableau II.1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant de temps
Concentration du réactif	Composition de l'alliage	État de surface	Vieillessement
Teneur en oxygène	Procédés d'élaboration	Forme des pièces	Tension mécanique
pH du milieu	impuretés	Emploi d'inhibiteur	Modification des revêtements protecteurs
Température	Traitement thermique	Procédés d'assemblage	
Pression	Traitement mécanique		

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [6].

► 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 le quelle se trouve le matériau [6].

► Effet de l'acidité:

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [6].

► Régime hydrodynamique:

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixes les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [7].

► La salinité:

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu.

II.2.4. Formes de corrosion**II.2.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)**

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

La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme (Figure. II.1).

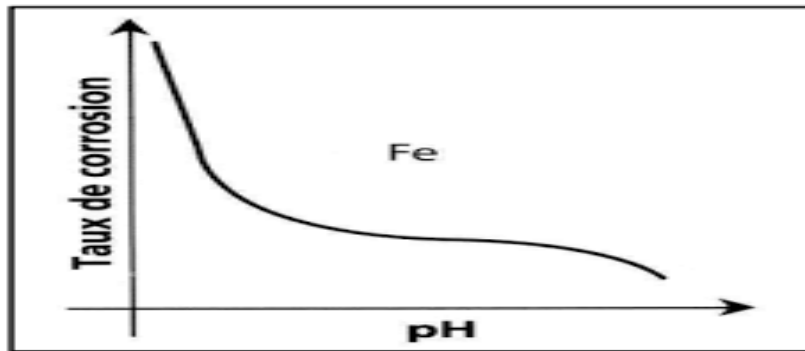


Figure. II.1. Variation du taux de corrosion en fonction du PH.

Cette corrosion se caractérise par une attaque toute la surface de l'échantillon exposée au milieu [8].



Figure. II.2. Corrosion Généralisée.

Tableau II.2. Classification de la tenue en corrosion en fonction du taux de corrosion [8].

Taux de corrosion	Tenue
<0.005 mm/an	Excellente
0.05 à 0.130 mm/an	Bonne
0.130 à 1.25 mm/an	Satisfaisante
>1.25 mm/an	Non satisfaisante

II.2.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Fig.II.3). En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique.

La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée arpon choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique [9].

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques [10]. On distingue plusieurs types de corrosion localisée:

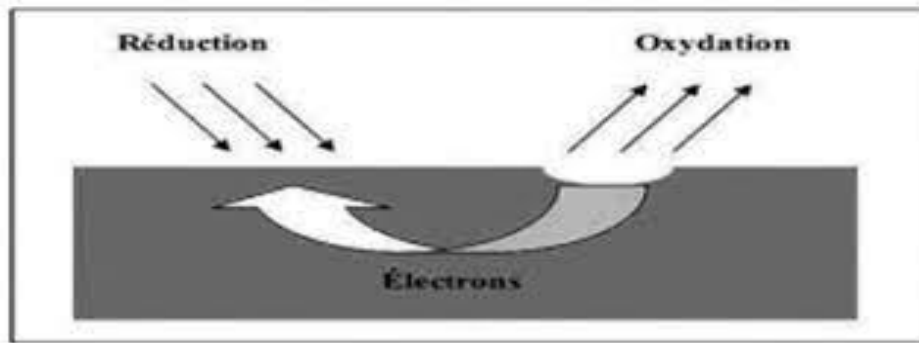


Figure. II.3. Corrosion localisée.

a) Corrosion galvanique

Corrosion galvanique entre deux métaux différents plongés dans un électrolyte, où il existe une différence de potentiel. Si ces métaux sont en contact (c'est-à-dire connectés électriquement), un courant électrique s'établit. Le métal le moins noble joue le rôle d'anode et se corrode [11].

L'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure est généralisée (Figure. II.4) [12].

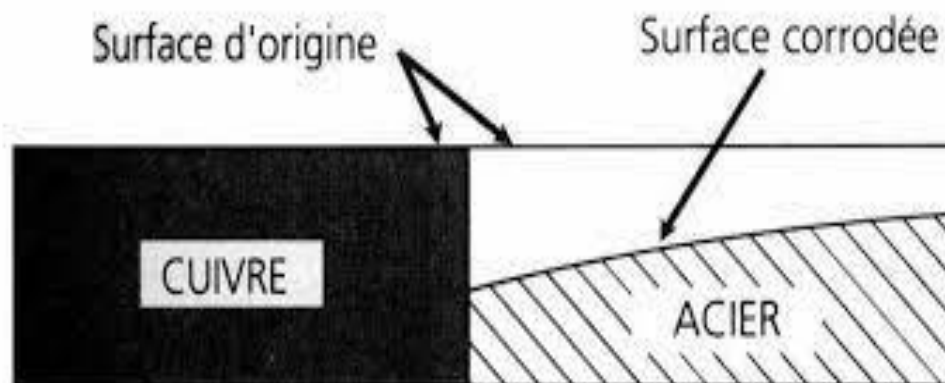


Figure. II.4. Corrosion galvanique.

b) Corrosion érosion

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide (Figure. II.5) [13].

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

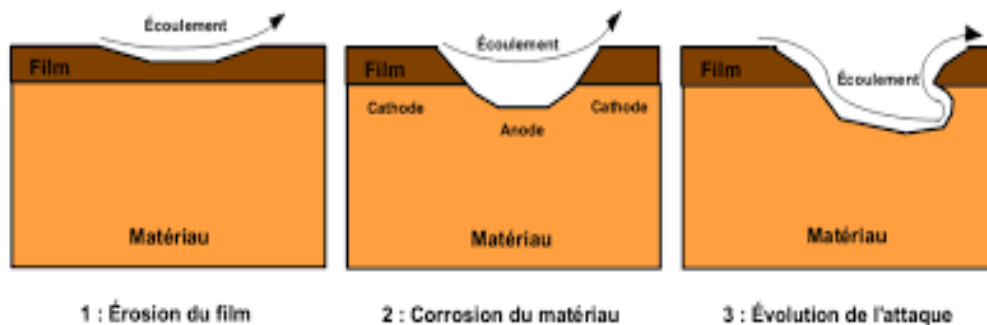


Figure. II.5. Corrosion érosion.

c) Corrosion par crevasses (caverneuse)

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène (Figure. II.6). [14]

Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse) n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres.

Celle-ci s'étend sur la largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer [15].



Figure. II.6. Corrosion caverneuse.

c) Corrosion par Piques

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [16].

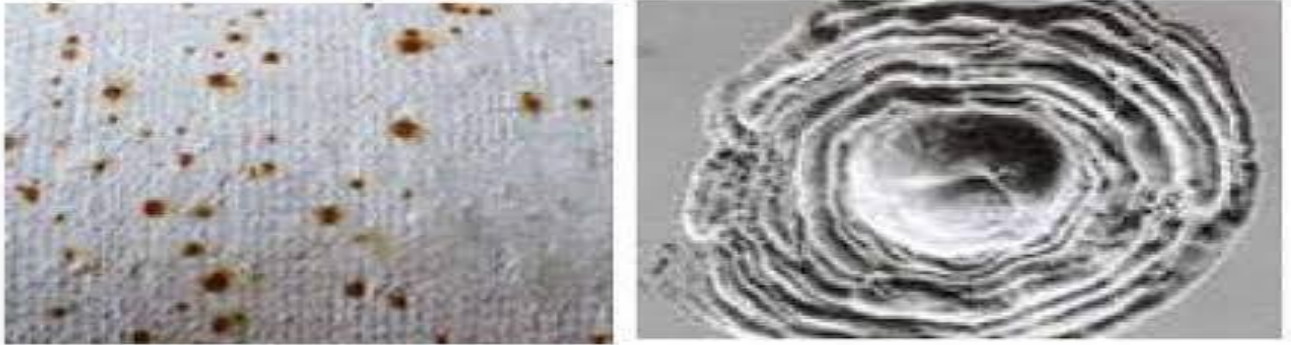


Figure. II.7. Corrosion par piques

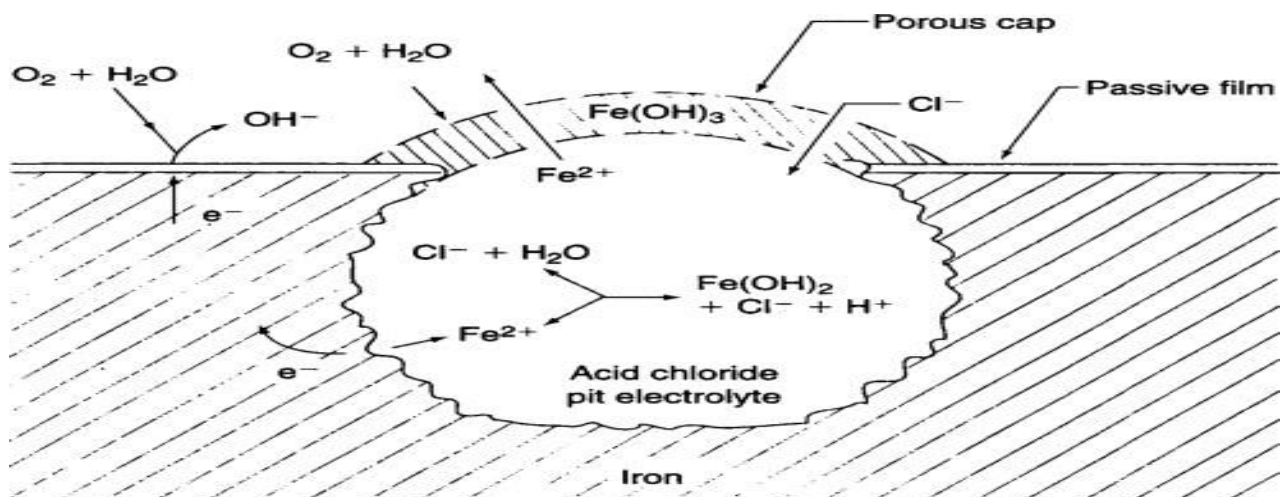


Figure. II.8. Représentation schématique de la pique de l'acier.

d) Corrosion inter granulaire (inter cristalline)

C'est une forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la Structure mécaniquement fragile.

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique.

C'est un type de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaque soit faible, les caractéristiques mécaniques du métal sont altérées car les fissures

ainsi produites affaiblissent le métal. Par exemple; l'acier inoxydable austénitique sensibilisées à chaud par précipitation du carbure de chrome aux joints des grains [17].



Figure. II.9. Corrosion inter granulaire.

e) Corrosion sélective

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [18].

f) Corrosion frottement

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

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

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

Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont l'augmentation des jeux, le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue [19].

g) Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

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 les fissures inter ou Trans granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [20].

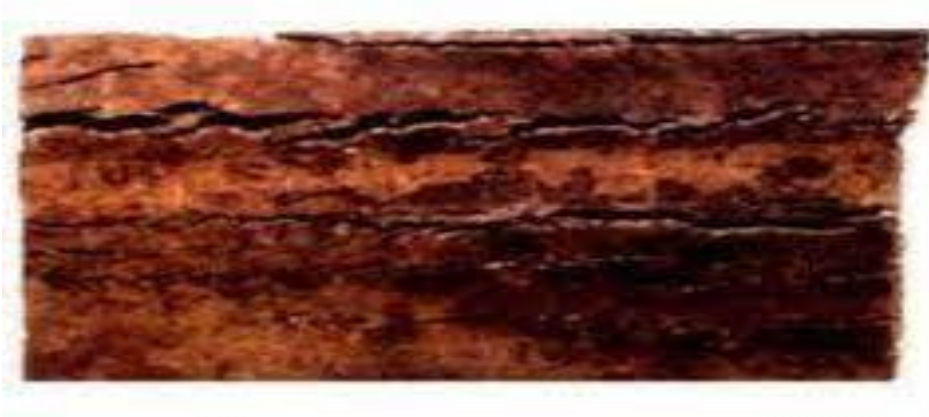


Figure. II.10. Fissures de CSC.

II.2.5 Les méthodes de protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action corrosif du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Aussi, dès la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien, la protection contre la corrosion doit être envisagée pour éviter de nombreux problèmes et augmenter leur durée de vie.

II.2.5.1 Protection cathodique

Les électrons étant mobiles au sein du métal et les ions étant mobiles au sein du milieu aqueux, les réactions anodiques et cathodiques peuvent se produire à des endroits différents. Ce processus constitue ce qu'on appelle une pile de corrosion dans laquelle [21]

Le courant dit anodique va du métal vers la phase aqueuse aux endroits où il se corrode (zones anodiques), et le courant dit cathodique entre dans le métal aux endroits où les espèces oxydantes se réduisent (zones cathodiques).

En l'absence de courant électrique extérieur les courants anodique et cathodique sont égaux et de sens opposés. La protection cathodique consiste à inverser la pile de corrosion de telle manière que l'équipement à protéger devienne le siège des réactions cathodiques.

II.2.5.2 Protection par courant imposé

Le métal à protéger est couplé à une anode auxiliaire dite "déversoir". Un générateur de courant impose son potentiel à l'équipement à protéger, en faisant circuler un courant entre celui-ci et l'anode auxiliaire.

Le courant peut être de 0,05 à 5A/m² pour des milieux faiblement corrosifs.

II.2.5.3 Protection par anode sacrificielle

Le métal à protéger est couplé à un métal moins noble ; pour protéger les équipements contenant du fer, il faudra choisir entre le magnésium, l'aluminium, ou le zinc.

Celui-ci devient alors l'anode et la structure à protéger la cathode du système. L'anode se corrode, et il faut la remplacer périodiquement.

Cette méthode, peu coûteuse, ne conviendra qu'aux équipements de faible surface et confrontés à un milieu faiblement résistif (sols très conducteurs).

II.2.5.4. Protection anodique

Cette méthode n'est applicable qu'aux métaux passivables.

A l'aide d'un générateur de courant, on provoque dans un premier temps la passivation du métal par un courant relativement intense (environ 5A/m²), puis on entretient cette passivation par un courant plus faible (<1A/m²).

Cette méthode n'est employée que pour les milieux très corrosifs, pour lesquels la protection cathodique nécessite des intensités trop élevées. [21]

II.2.5.5. Protection par revêtement

Un revêtement consiste à isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. Pour cela, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter, en excluant toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons. Par exemple, on trouve des revêtements métalliques comme l'application du chrome sur les robinets, et revêtements organiques comme les peintures et vernis. [22]

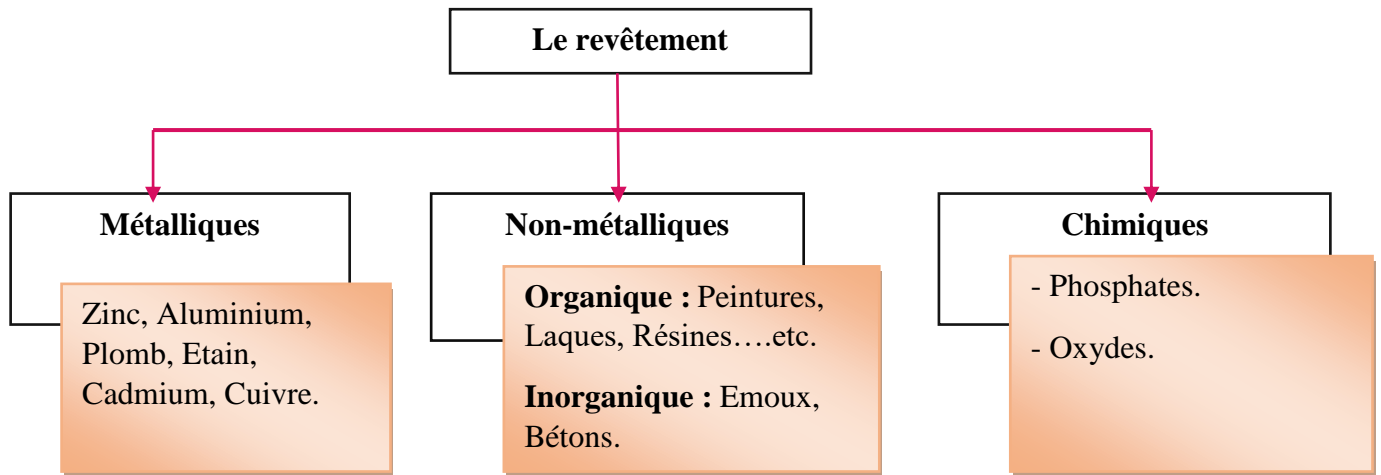


Figure. II.11. Représentation des différents types de revêtement.

II.2.5.6. Protection par la forme des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Ainsi annulant la conception des pièces contenant des angles pour éviter la concentration des contraintes telles que la tête d'un boulon. [23]

II.2.5.7. Protection d'inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux) et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. [24]

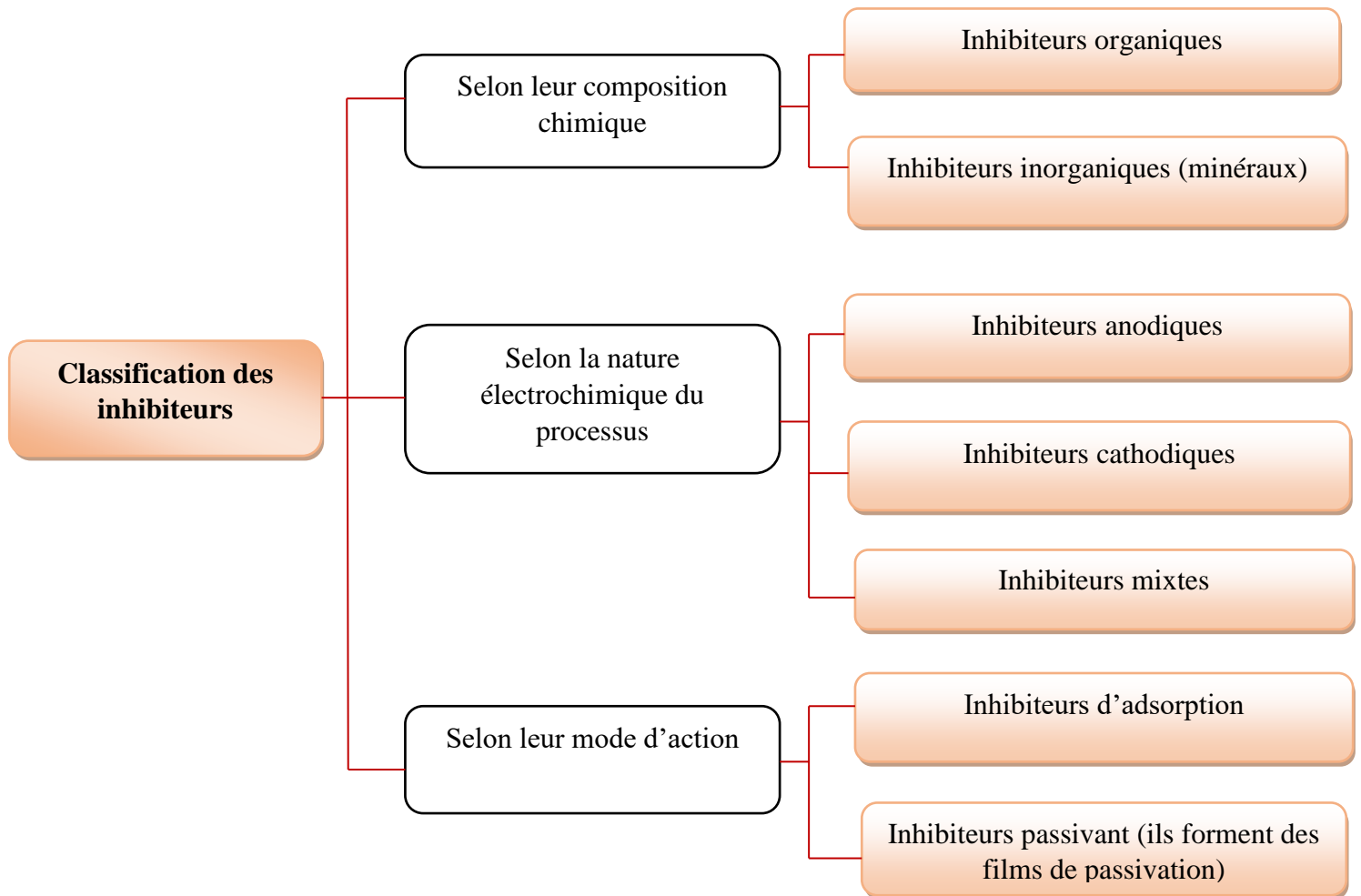


Figure. II.12. Classifications des inhibiteurs.

Liste des références

- [16] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux » presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne ,1993 .
- [17] F. Bentiss,« hétérocycles penta atomiques : synthèses organiques, études des propriétés inhibitrice de la corrosion et des propriétés complexantes », Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université de Lille, 2006.
- [18] AFNOR «Corrosion des métaux et alliages : terme principaux et définition »NF EN ISO8044, Paris, AFNOR(2000).
- [19] C.VARGEL «le comportement de l'aluminium et de ses alliages» DUNOD Technique,1979, 25-105.
- [20] N. Belhadj, Etude par voltamétrie cyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organiques bases de Schiff vis à vis de la corrosion d'un acier destiné à la construction dans un milieu simulant l'eau interstitielle du béton, Mémoire de magistère, Université Ferhat Abbas- Sétif 1, Algérie, 2018.
- [21] F.Boumegue, D.Iabbassen , Mémoire de fin d'études « Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie » Université A. MIRA – Bejaia, 2017.
- [22] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci. 45,2003, 33.
- [23] H. El Bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA.
- [24] O. Belahssen., mémoire de magister, Université de Annaba, (2008).
- [25] Commission exploitation., Corrosion et inhibition des puits et collectes, chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Edition Technip, Paris, 1981.
- [26] Ketcham, S.J., Shaffer, I.S. (1972). Exfoliation Corrosion of Aluminum Alloys, ASTM, STP 516, pp.3-16.
- [27] J. Lamoureux, "Précis de corrosion", Edition » ns MASSON, (1994).
- [28] J. Leconte, " Tuyauterie : protection contre la corrosion", Technique de l'ingénieur, Traité Génie mécanique, A830, (1981).

- [29] E. Nouicer, « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al14V. Effet des traitements de surface », Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2009.
- [30] Ketcham, S.J., Shaffer, I.S. (1972). Exfoliation Corrosion of Aluminum Alloys, ASTM, STP 516, pp.3-16.
- [31] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda,
- [32] Corrosion des métaux, ENSPM formation industrie - Formation IFP, France, 2005.
- [33] J.J. Lamoureux, "Précis de corrosion", Edition « ns MASSON, (1994).
- [34] R.D. Kane, S. Srinivasan, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX
- [35] AGGOUNE Fateh., évaluation de l'endommagement Des tubes dans leurs conditions D'exploitation, Magister.
- [36] Protection cathodique. (n.d.). Retrieved July 7, 2022, from <http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=9121>
- [37] NATACHA P.MALOU, Ecole supérieure Polytechnique, centre de THIES, étude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal, cas du dépôt de jetée Nord, 2003.
- [38] M. HÉLIE, Matériaux métalliques phénomènes de corrosion, Université d'Evry – Val d'Essonne Département Sciences des Matériaux,
- [39] HAIMER Siham, La synthèse d'un inhibiteur de corrosion et l'étude de son effet sur l'acier X42 dans un milieu aqueux, universiter de Biskra, domaine science et techniques, genie chimique, 2019.

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1. Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'une quantité terriblement importante de stratégies expérimentales pour estimer la vitesse de corrosion et donc la nature des mécanismes qui interviennent tout au long de la destruction d'un métal.

Le but c'est d'étudier l'inhibition d'un acier au carbone immergé dans une solution de l'acide sulfurique (H_2SO_4), par le dichromate de potassium.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Matériaux utilisés

Le matériau utilisé pour cette partie d'étude est l'acier au carbone de type ASTM A106 Gr-B.

III.2.1.1. Acier ASTM A106 Gr-B (pour pipeline)

C'est un acier conforme à la norme API 570 C3, qui transporte le condensat à pression et température élevées.

Sa composition chimique et ses propriétés mécaniques sont détaillées dans les tableaux (III.1) et (III.2).

Tableau III .1. Composition chimique de l'acier A106 Gr-B.

Composition%	
Carbone	0.30
Manganèse	0.29-1.06
Phosphore	0.035
Soufre	0.035
Silicium	0.10
Chrome	0.40
Cuivre	0.40
Molybdène	0.15
Nickel	0.40
vanadium	0.08

Tableau III.2. Propriétés mécaniques de l'acier A106 Gr-B.

Propriétés mécanique	Valeur
Résistance à la traction	≥ 415 Mpa
Point de rendement	≥ 240 Mpa
Elongation	20
Condition de livraison	Recuit

III.2.1.2. Préparation des échantillons

Après avoir coupé l'acier en forme des plaques rectangles, en lui applique un prétraitement qui consiste à polir les échantillons.

Le polissage mécanique des échantillons (figure III.1.a) est distribué avec une machine polisseuse (figure III.1.b) à base du papier abrasif. Une polisseuse rotative avec des vitesses, et un disque abrasif de différentes granulométries 150 ; 180 ; 320 ; 800 ; 1000 ; 1200 et 2000, rincer au (H_2O) à chaque modification du papier, afin d'obtenir une surface lisse plane et brillante et en supprimant les fissures, les aspérités et toute les impuretés.



Figure III.1. a) Microscope métallographique b) Un pied à coulisse

Ensuite, les échantillons sont été rincés avec l'eau distillée, puis l'acétone, puis séché. Par la suite les échantillons ont été examinés au moyen d'un microscope métallographique (figure III.2.a) qui permet l'observation des échantillons. Après l'observation ont été mesurés les échantillons à l'aide d'un pied à coulisse (figure III.2.b) et pesées avec une balance.

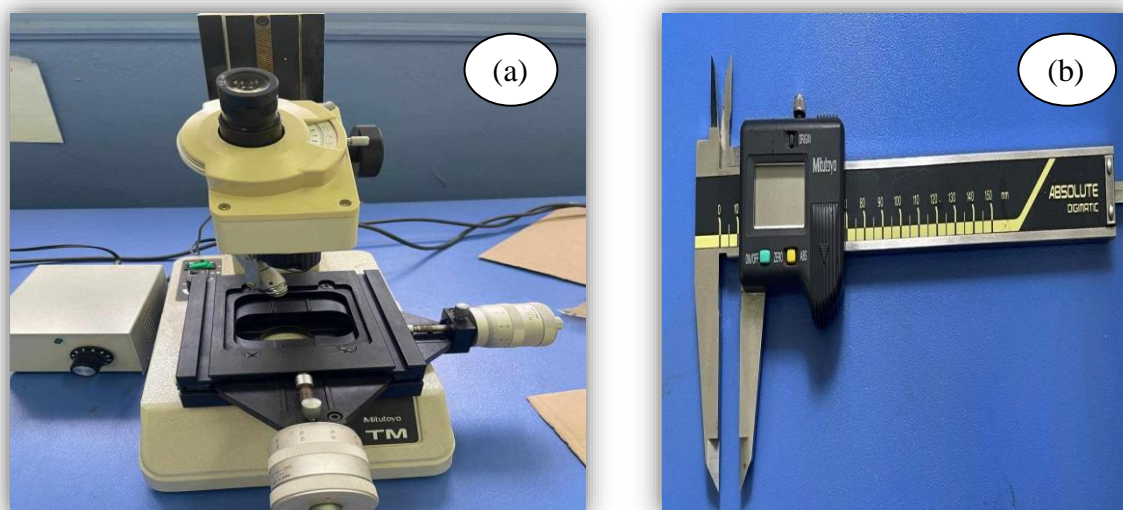


Figure III.2. a) Policeuse b) Préparation de la surface d'échantillons.

III.2.2. Préparation de la solution d'étude

Dans cette étude, nous avons utilisé un milieu corrosif d'acide sulfurique (H_2SO_4) de différentes concentrations (4; 1 ; 0.01) M, obtenu en diluant l'acide concentré commerciale avec l'eau distillée. Les essais ont été effectués dans un milieu naturellement aéré et sans agitation.

Une fois que les solutions corrosive sont été préparées, nous préparons des solutions contenant de (H_2SO_4 + inhibiteur) à des différents concentrations d'inhibiteur (100 ; 300 ; 500 ; 700 ; 900) ppm.

Tableau III.3. Les propriétés de l'acide sulfurique utilisé.

Forme brute	H_2SO_4
Densité	1.836
Masse molaire	98.08g / mol
pureté	95%

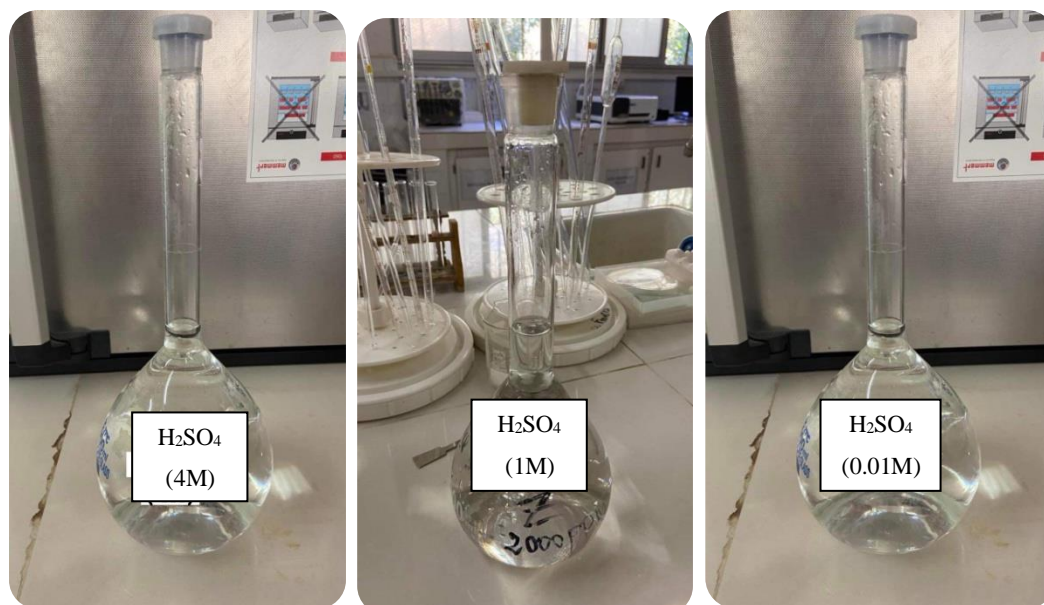


Figure III.3. Les solutions d'acide sulfurique préparées.

III.2.3. Préparation d'inhibiteur

L'inhibiteur est le dichromate de potassium, également connu sous le nom de dichromate de potassium, est utilisé comme un inhibiteur de corrosion. Il présente une structure solide d'un orange à un rouge, soluble dans l'eau, avec une formule ($K_2Cr_2O_7$).

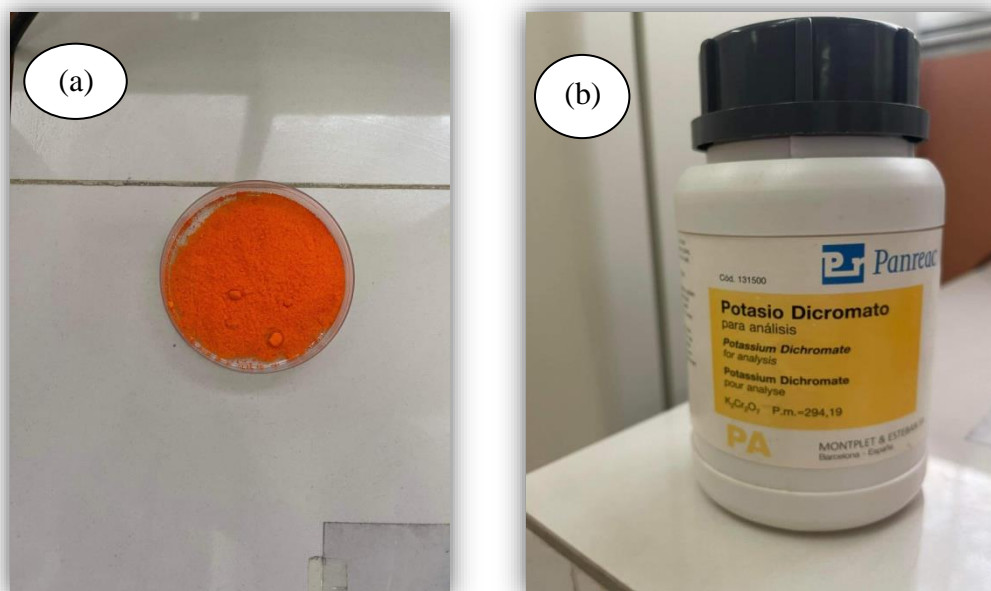


Figure III.4. a) Le dichromate de potassium poudre, b) Le $K_2Cr_2O_7$ commerciale.

- Les propriétés de dichromate de potassium sont présentées dans le tableau (III.4) :

Tableau III.4. Les propriétés de dichromate de potassium.

Propriété	Valeur
Formule chimique	$K_2Cr_2O_7$
Masse molaire	294.18 g / mol
Masse volumique	2.7 g / cm ³
Point de fusion	398 °C
Point d'ébullition	500 °C
Solubilité dans l'eau	4.3 % (0 °C) 11.7% (20 °C)
pH	>7

III.3. Technique gravimétrique

La méthode gravimétrique est une approche quantitative de l'analyse chimique. Afin d'évaluer la perte de masse, il est essentiel de procéder à un nettoyage approfondi de l'échantillon corrodé afin d'éliminer tous les résidus de corrosion avant de procéder à la pesée. L'échantillon est pesé avant et après l'essai.

Le principe est basé sur la perte de masse (Δm) qui subit un échantillon de surface (S), pendant un temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à une température constante. On évalue la vitesse de corrosion en se basant sur la formule (Eq.III.1):

$$V = \frac{\Delta m}{S.t} \dots\dots\dots (Eq.III.1)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

- **m₁** : La masse de l'échantillon avant teste en g.
- **m₂** : La masse de l'échantillon après teste en g.
- **S**: Surface de l'échantillon en cm².
- **t**: Temps d'immersion de l'échantillon dans la solution en heure.

❖ L'efficacité inhibitrice (EI %) est donné par la relations (Eq.III.2) :

$$EI (\%) = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100 \dots\dots\dots(Eq.III.2)$$

Où : V et V_{inh} sont la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

III.3.1. Les étapes de la méthode gravémetrique

III.3.1.1. Préparation de solution corrosive sans inhibiteur

Après le polissage des échantillons et le nettoyage des surfaces dans deux solution (acétone et l'eau distillé), les pièces sont pesés à l'aide d'une balance (figure III.5) avant d'immérés dans le milieu agressif.



Figure III.5. Balance électronique.

On immerge les échantillons dans des béchers contenant 100 ml d'acide sulfurique pour différents temps d'immersion à température ambiante.

Sans inhibiteur	
Série 1	Acide sulfurique 4M
Série 2	Acide sulfurique 1M
Série 3	Acide sulfurique 0,01M

On extrait les échantillons de la solution et on les rince avec de l'eau distillée. Utilisez une brosse à dent souple pour éliminer les produits de corrosion de la surface métallique, puis les échantillons sont séchés et pesés.

Les échantillons immergés dans la solution corrosive sont présentés dans la figure (III.6) :



Figure III.6. Les échantillons immergés dans la solution corrosive.

III.3.2. Préparation de solution inhibitrice

Après avoir préparé la surface des échantillons (polissage, nettoyage et séchage), les échantillons sont pesés.

Dans des béchers contenant 100 ml de solution (H_2SO_4) et une concentration croissante d'inhibiteur (0 ; 100 ; 300 ; 500 ; 700 ; 900)ppm, les échantillons sont immergés dans un milieu (H_2SO_4 + l'inhibiteur).

Avec inhibiteur	
Série 1	Acide sulfurique 4M + inhibiteur (3h)
Série 2	Acide sulfurique 1M + inhibiteur (3h)
Série 3	Acide sulfurique 0,01M + inhibiteur (3h)

A la fin, les échantillons sont prélevés et ainsi lavés avec l'eau distillé et repesés.

Les échantillons immergés en milieu (H_2SO_4 +inhibiteur) avant et après 3h sont présentés dans la figure (III.7) :

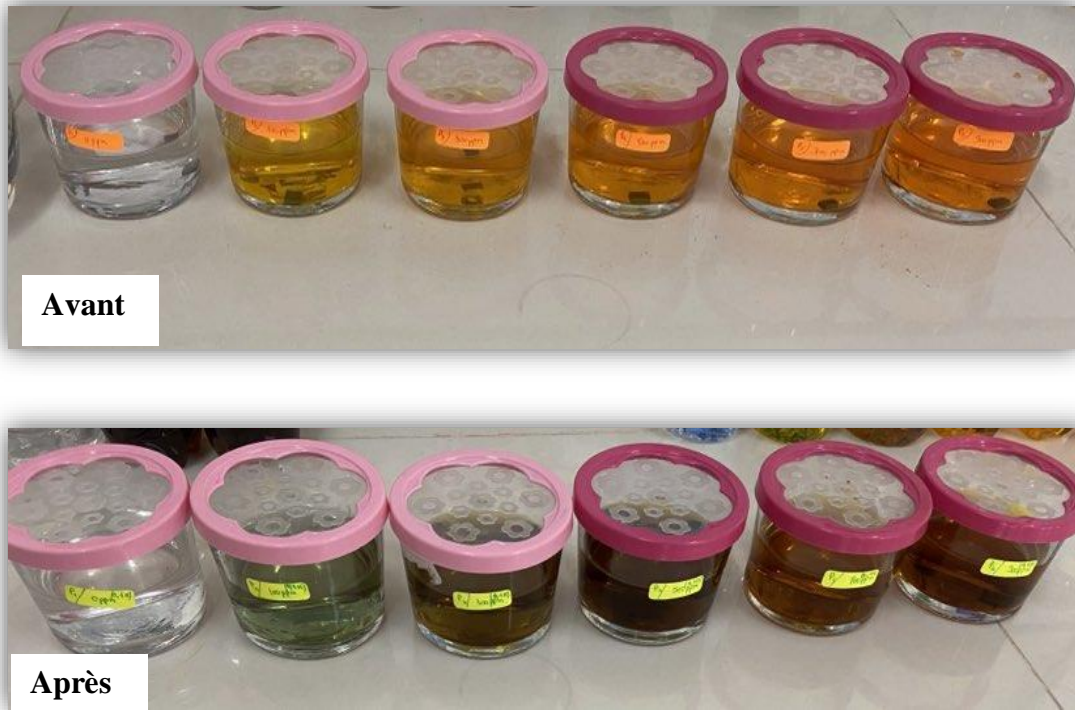


Figure III.7. Echantillons immergés en milieu (H₂SO₄+inhibiteur) avant et après 3h.

III.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle crucial dans l'identification du mode d'action de l'inhibiteur. Ainsi, la relation (Eq.III.3) définit le taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé à une température étudiée de 25°C :

$$\theta = \frac{V - V_{inh}}{V} \dots\dots\dots (Eq.III.3)$$

Où : V et V_{inh} sont respectivement la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

De cette façon, diverses isothermes, telles que Langmuir, Temkin et Freundlich, ont été testées pour déterminer l'isotherme d'adsorption appropriée. D'après ces isothermes, la concentration en inhibiteur est associée aux équations (Eq.III.4) ; (Eq.III.5) et (Eq.III.6) :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} C_i \dots\dots\dots (Eq.III.4)$$

$$\ln (-2a\theta) = K C_{inh} \dots\dots\dots (Eq.III.5)$$

$$\ln \theta = \ln(K_{ads}) + a \ln(C_{inh}) \text{ (Isotherme d'adsorption de Freundlich).....(Eq.III.6)}$$

Où :

K_{ads}: La constante de l'équilibre adsorption-désorption de l'inhibiteur sur la surface du métal.

C_{inh}: La concentration de l'inhibiteur ajouté en solution.

a: La constante d'interaction entre particules adsorbées.

La relation entre L'énergie libre standard d'adsorption et la constante d'équilibre du processus d'adsorption **K_{ads}** est donnée par la relation (Eq.III.7) :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp \frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT} \text{(Eq.III.7)}$$

Où R est la constante des gaz parfaits (8,314J .K⁻¹.mol⁻¹), T est la température en Kelvin. 55.5 représente la concentration molaire de l'eau dans la solution (mol/l).

III.5. Résultat et discussions

III.5.1. Influence du temps d'immersion dans le milieu (H₂SO₄) sans inhibiteur

L'effet du temps d'immersion a été examiné par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) à différent concentration (4 ; 1 ; 0.01) M en fonctions du temps.

III.5.1.1. Milieu (H₂SO₄) de concentration 4M

Tableau III.5. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106

Gr-B en fonctions du temps pour 4M de (H₂SO₄).

Temps (h)	m ₁ avant teste (g)	m ₂ après teste (g)	Δm (g)	v (g.cm ⁻² .h ⁻¹)
1	2.3600	2.3059	0.0541	0.068
3	2.4897	2.3217	0.1680	0.070
5	2.5106	2.2212	0.2904	0.073
48	2.2678	0.3920	1.8758	0.558
50	2.0221	0.2047	1.8174	0.363

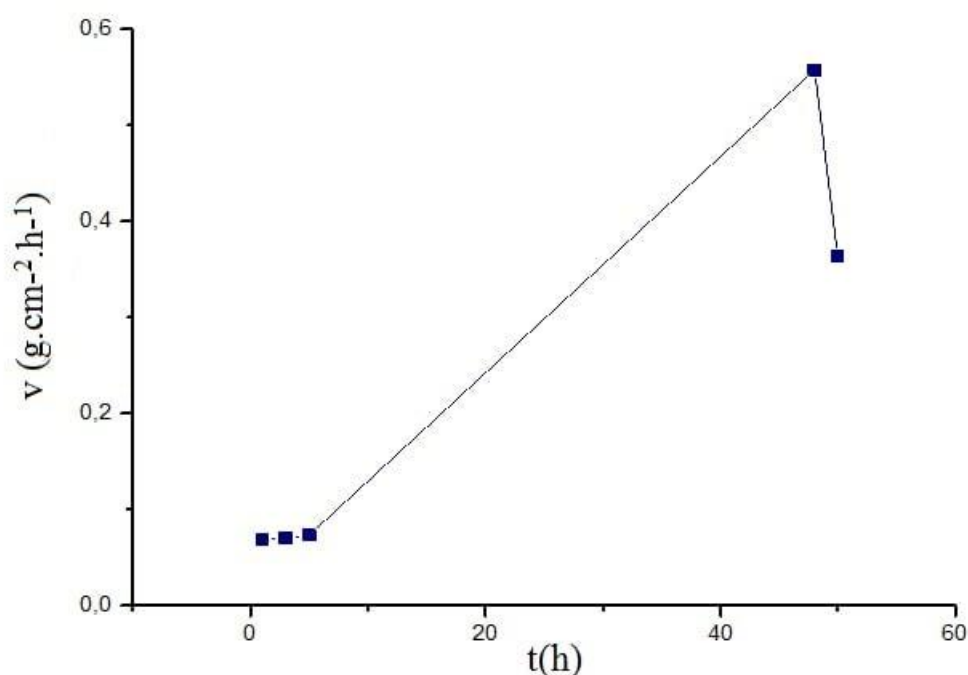


Figure III.8. Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions du temps d'immersions dans H_2SO_4 (4M).

Pour une concentration de (4M) en (H_2SO_4), on a tendance à remarquer sur le tableau (III.5) et la figure (III.8), que la vitesse de corrosion de l'acier augmente jusqu'à de 48h, puis diminue considérablement jusqu'à 50h. La diminution de la vitesse de corrosion peut être due à la formation du film passif qui a été façonné à la surface des échantillons.

III.5.1.2. Milieu (H_2SO_4) de concentration 1M

Tableau III.6. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en fonctions du temps pour 1M de (H_2SO_4).

Temps (h)	m_1 avant teste (g)	m_2 après teste (g)	Δm (g)	v ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
24	3.0299	2.8667	0.1632	0.0068
25	2.9243	2.6811	0.2432	0.0097
26	3.1210	2.7180	0.4030	0.0155
27	2.7970	2.3218	0.4752	0.0176
28	2.4509	1.9217	0.5292	0.0189

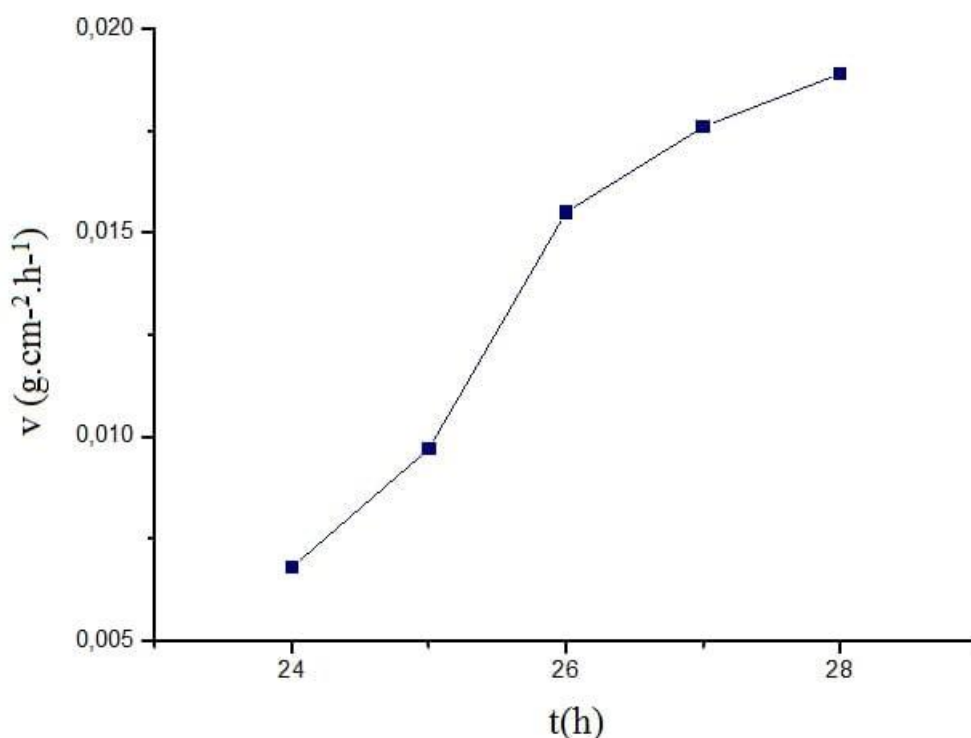


Figure III.9. Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions du temps d'immersions dans H_2SO_4 (1M).

D'après le tableau (III.6) et la figure (III.9) pour une concentration de 1M, on voit que la vitesse de corrosion augmente en fonction du temps.

III.5.1.3. Milieu (H_2SO_4) de concentration 0.01M

Tableau III.7. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en fonctions du temps pour 0.01M de (H_2SO_4).

Temps (h)	m_1 avant teste (g)	m_2 après teste (g)	Δm (g)	v ($\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
3	2.8667	2.8605	0.0062	0.0026
6	2.6811	2.6628	0.0182	0.0038
24	2.7180	2.5740	0.1440	0.0075
48	2.3218	1.9824	0.3393	0.0101
50	1.9217	1.4737	0.4480	0.0112

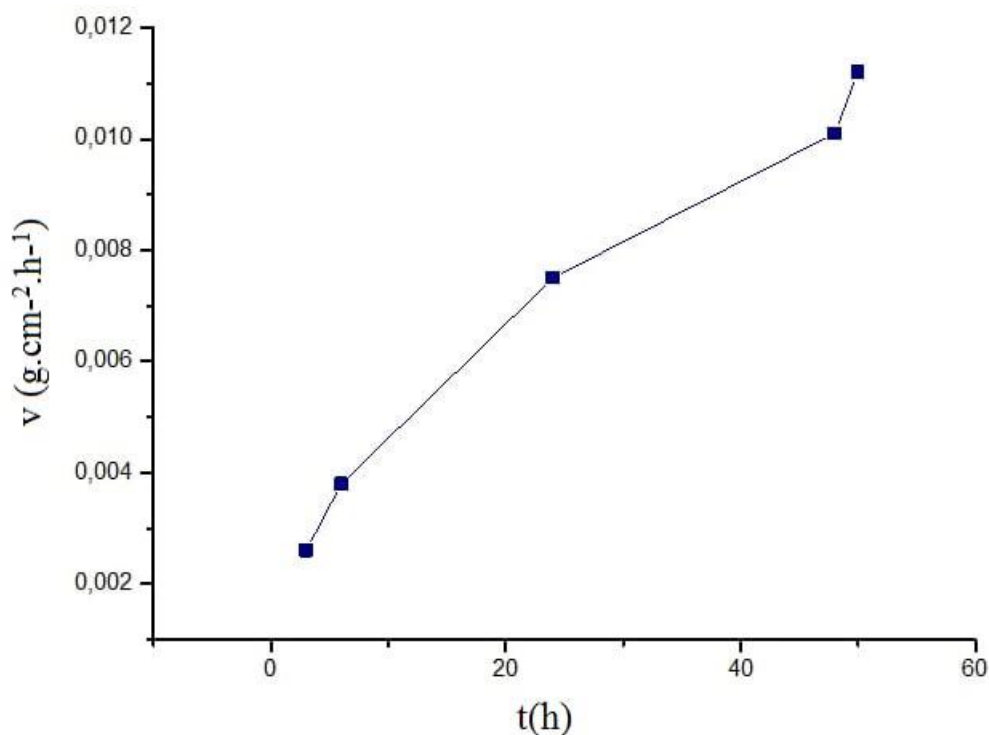


Figure III.10. Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions du temps d'immersions dans H_2SO_4 (0.01M).

D'après le tableau (III.7) et la figure (III.10) pour une concentration de 0.01M, on voit que la vitesse de corrosion augmente en fonction du temps.

III.5.2. Influence de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité et la vitesse de corrosion dans le milieu (H_2SO_4)

L'effet de la concentration a été testé par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à différent concentration et avec différent temps d'immersion qui ont été déjà examinés précédemment en présence de l'inhibiteur dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à un gradient de concentration croissant (0 ;100 ;300 ; 500 ;700 ;900) ppm .

III.5.2.1. Milieu (H_2SO_4) de concentration 4M en présence d'inhibiteur ($K_2Cr_2O_7$) pendant 3h

Tableau III.8. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en milieu 4M de (H_2SO_4) en fonction de la concentration d'inhibiteur. ($K_2Cr_2O_7$).

Concentration d'inhibiteur (ppm)	m_1 avant teste (g)	m_2 après teste (g)	Δm (g)	v ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)
100	2.2220	2.0539	0.1681	0.0778
300	2.0681	1.8890	0.1791	0.0829
500	1.8443	1.6372	0.2071	0.0958
700	2.3594	2.1203	0.2391	0.1172
900	1.6796	1.3195	0.3601	0.1334

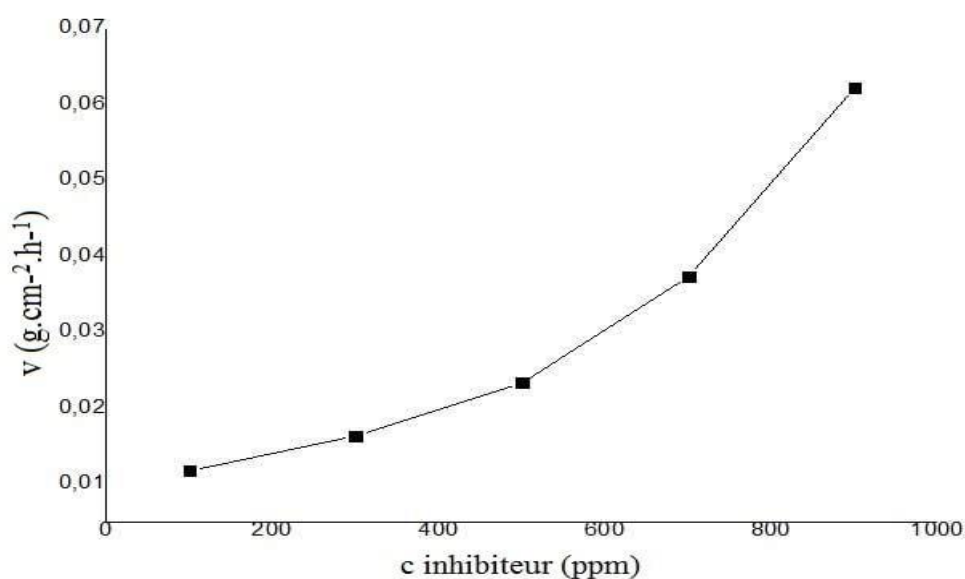


Figure III.11. Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions de la concentration d'inhibiteur dans H_2SO_4 (4M).

On parcourant le tableau (III.8) et la figure (III.11), on remarque que la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) pendant 3h, cela est dû à la forte concentration de (H_2SO_4).

III.5.2.2. Milieu (H_2SO_4) de concentration 1M en présence d'inhibiteur ($K_2Cr_2O_7$) pendant 3h

Tableau III.9. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en milieu 1M de (H_2SO_4) en fonction de la concentration d'inhibiteur ($K_2Cr_2O_7$).

Concentration d'inhibiteur (ppm)	m_1 avant teste (g)	m_2 après teste (g)	Δm (g)	v ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)
0	1.8761	1.8508	0.0253	0.0117
100	1.7730	1.7377	0.0353	0.0163
300	1.5252	1.4748	0.0503	0.0233
500	2.0121	1.9682	0.0438	0.0203
700	1.3844	1.3533	0.0310	0.0152
900	1.7242	1.6977	0.0264	0.0098

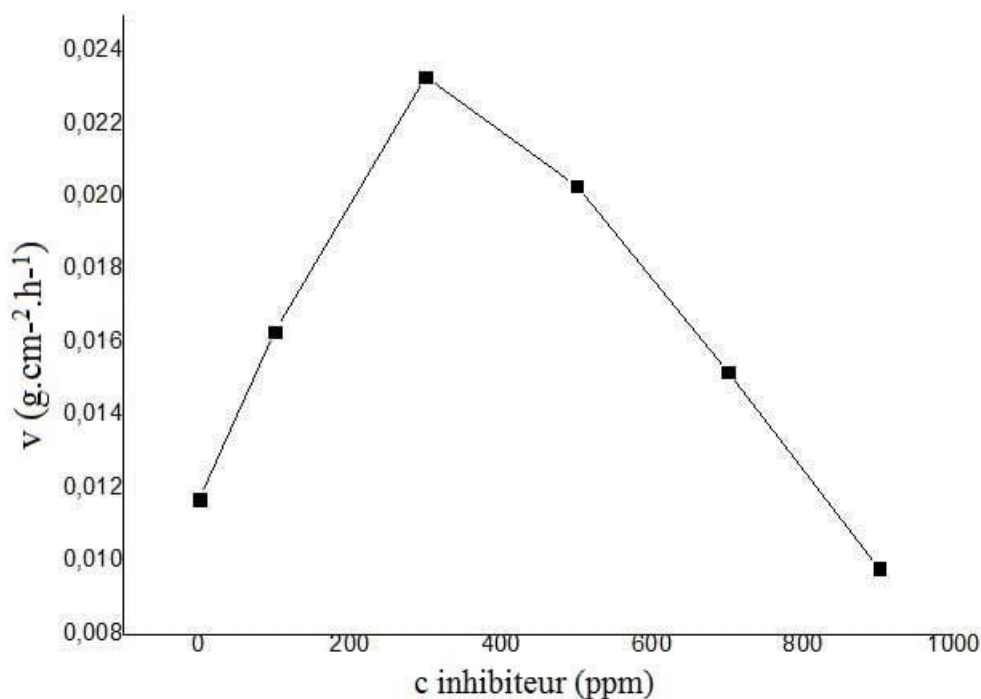


Figure III.12. Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions de la concentration d'inhibiteur dans H_2SO_4 (1M).

On voit dans le tableau (III.9) et la figure (III.12) pendant 3h et dans une concentration de 0.1M de (H_2SO_4) que la vitesse de corrosion de l'acier diminue que avec les concentrations d'inhibiteur dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) plus élevée (500 ; 700 ; 900) qui donné un effet d'inhibiteur.

III.5.2.3. Milieu (H_2SO_4) de concentration 0.01M en présence d'inhibiteur ($K_2Cr_2O_7$) pendant 3h

Tableau III.10. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B en milieu 0.01M de (H_2SO_4) en fonction de la concentration d'inhibiteur $K_2Cr_2O_7$

Concentration d'inhibiteur (ppm)	m_1 avant teste (g)	m_2 après teste (g)	Δm (g)	v ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)	EI %
0	0.9974	0.9872	0.0102	0.0141	3.54
100	0.7706	0.7608	0.0098	0.0136	12.76
300	0.7415	0.7338	0.0077	0.0116	17.73
500	0.3384	0.3330	0.0054	0.0112	20.65
700	0.4702	0.4664	0.0038	0.0063	55.31

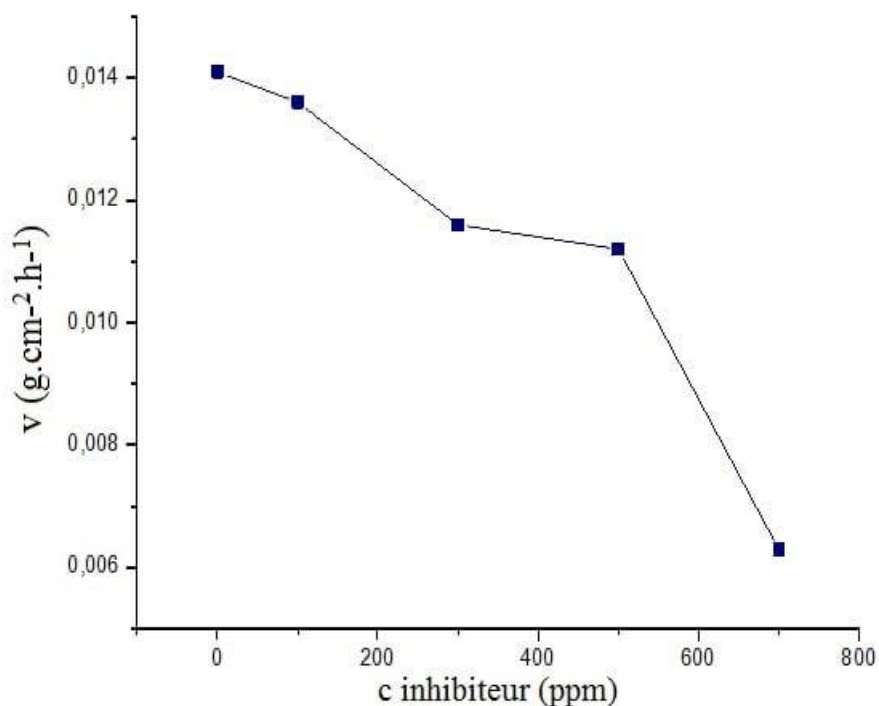


Figure III.13. Evolution de la vitesse de corrosion en fonctions de la concentration d'inhibiteur dans H_2SO_4 (0.01M).

Dans le tableau (III.10) et la figure (III.13) nous avons observé que lorsque la quantité de dichromate de potassium augmente, la perte de masse diminuée donc la vitesse de corrosion diminuée remarquablement, ce qui indique que le ($K_2Cr_2O_7$) utilisé est efficace dans ces condition (0.01M pendant 3h).

➤ **Efficacité inhibitrice :**

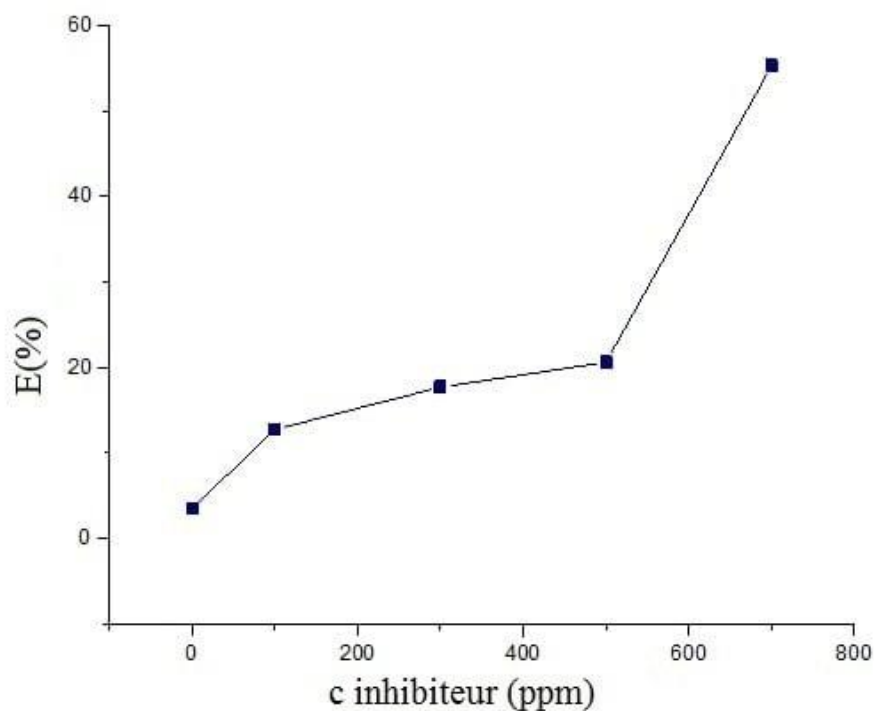


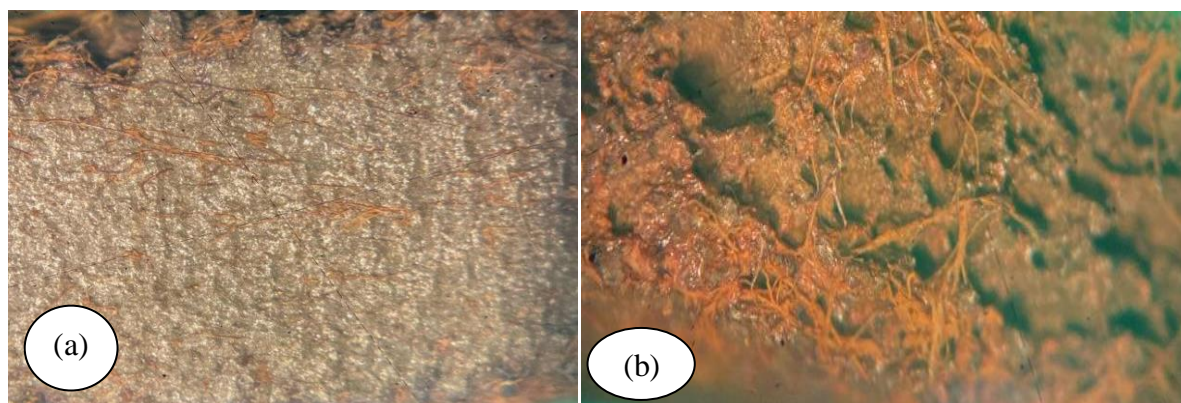
Figure III.14. Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration d'inhibiteur dans H_2SO_4 (0.01M).

- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

III.6. Observations au microscope optique

Nous avons étudié l'évolution de la surface de l'acier A106 Gr-B, immergées dans les solutions (sans et avec inhibiteur) par le microscope optique :

III.6.1. Milieu (H_2SO_4) de concentration 4M



*Figure III.15.a) La surface de l'acier en absence d'inhibiteur pendant 3h
b) la surface de l'acier en présence d'inhibiteur pendant 3h.*

- D'après la figure (III.15), la forme de corrosion de (a) est : sélective, et de (b) : par piqure.

III.6.2. Milieu (H_2SO_4) de concentration 1M

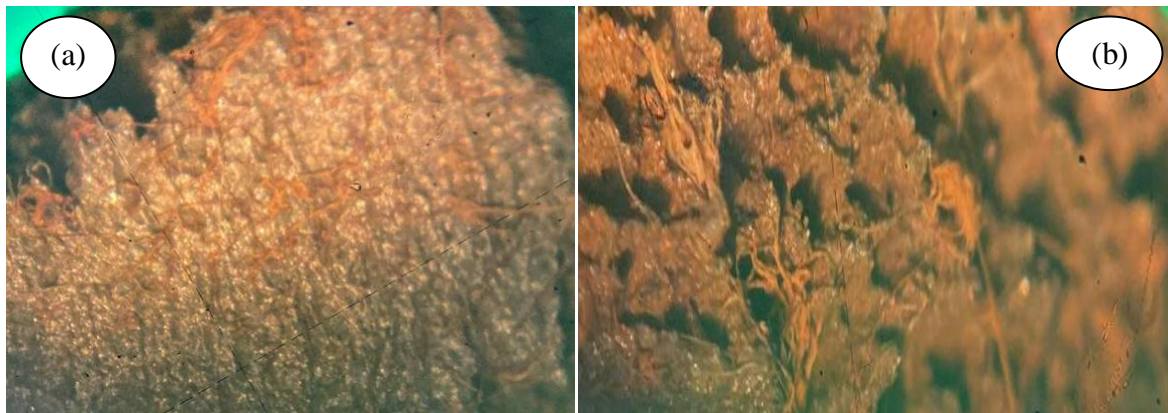


Figure III.16.a) La surface de l'acier en absence d'inhibiteur b) La surface de l'acier en présence d'inhibiteur pendant 3h.

- D'après la figure (III.16), la forme de corrosion de (a) est : sélective, et de (b) : par piqure.

III.6.3. Milieu (H_2SO_4) de concentration 0.01M

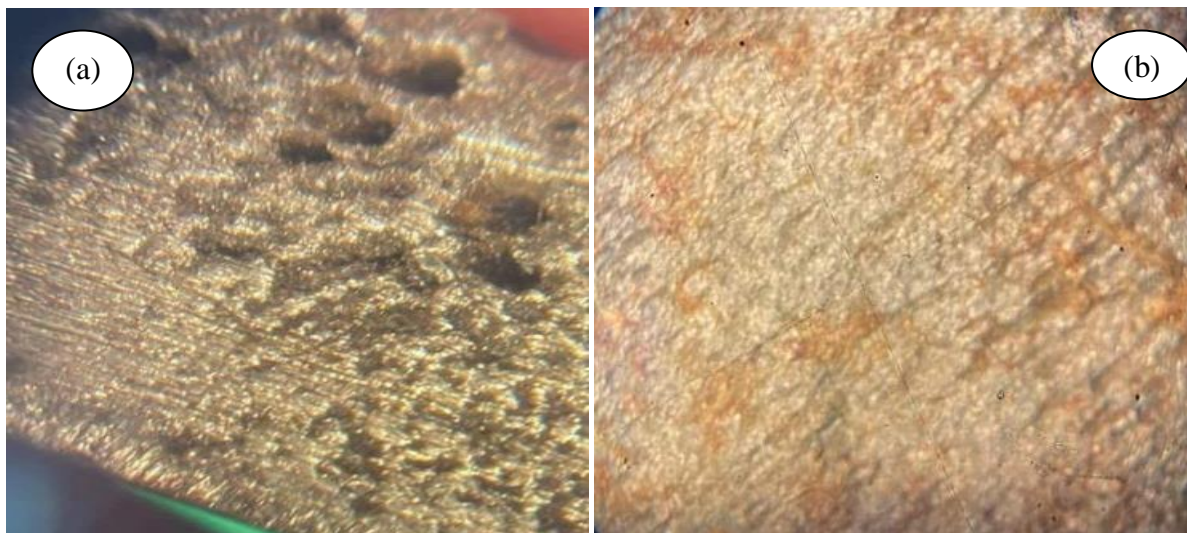
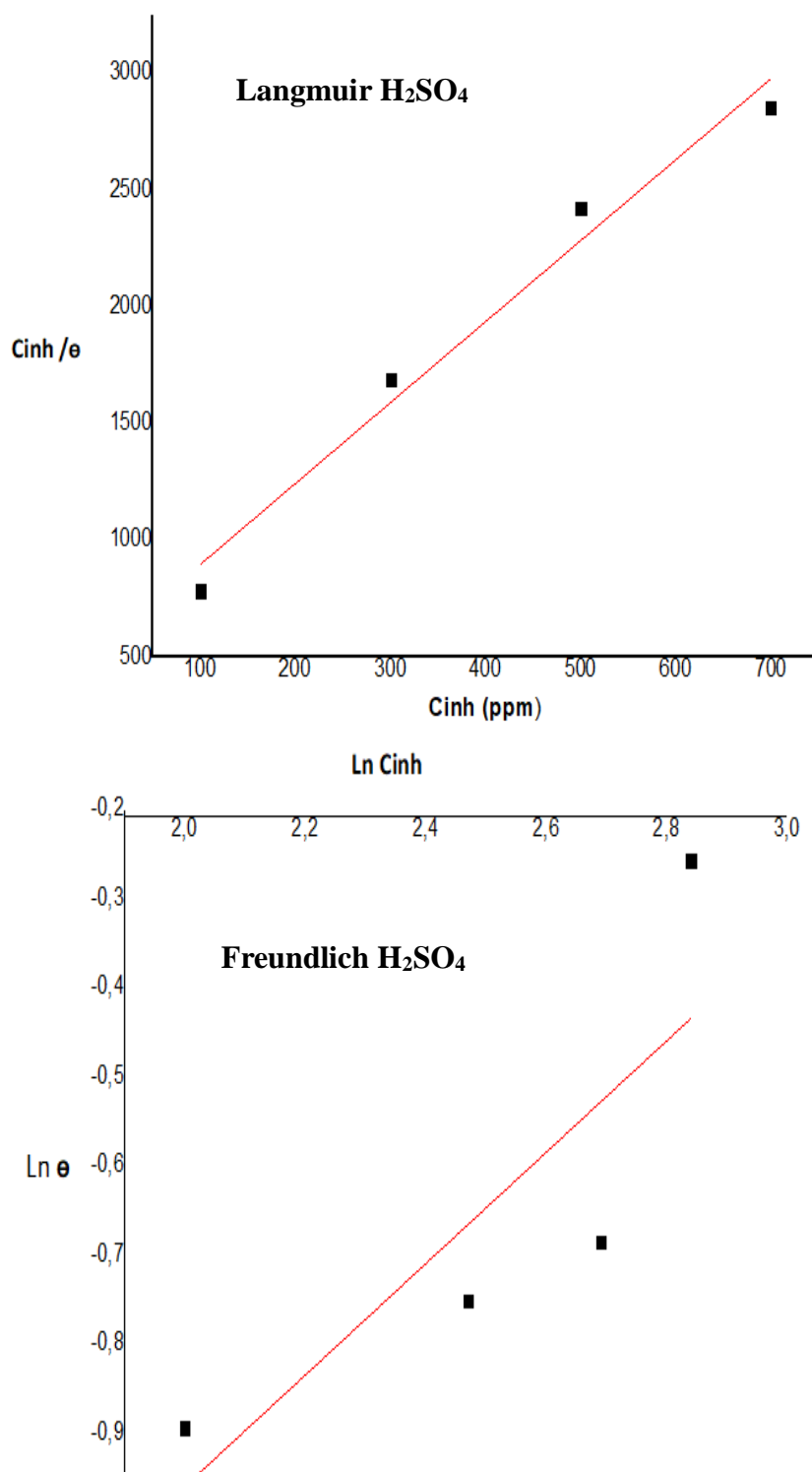


Figure III.17.a) La surface de l'acier en absence d'inhibiteur b) La surface de l'acier en présence d'inhibiteur.

- D'après la figure (III.17), la forme de corrosion de (a) est : par piqure, et de (b) : sélective.

III.7. Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier

Pour trouver l'isotherme d'adsorption convenable, nous avons testée trois types d'isothermes (Langmuir, Temkin et Freundlich), selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration en inhibiteur par l'équation (Eq.III.8) :



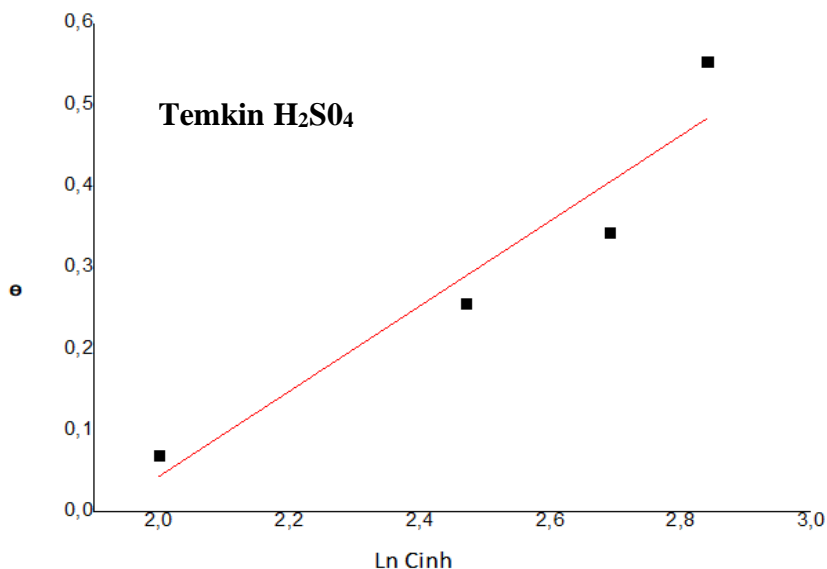


Figure III.18. Les isothermes d'adsorption dans (H_2SO_4) 0.01M (Langmuir, Temkin, Freundlich).

Les coefficients de corrélation des trois types d'isothermes d'adsorption sont présentés dans le tableau (III.11) :

Tableau III.11. Coefficient de corrélation des trois types d'isothermes d'adsorption.

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation (R^2)
Langmuir	0.9652
Freundlich	0.8698
Temkin	0.5499

D'après l'analyse de figure(III.18) et le tableau (III.11) On constate que :

- Seule la courbe (C_{inh} / θ) en fonction de la concentration est linéaires. Les coefficients de corrélation (R^2) sont proches de 1.
- Le type d'adsorption sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 (0.01M) obéit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle d'adsorption suppose l'existence d'un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée.

III.8. L'énergie standard d'adsorption

L'énergie standard d'adsorption et la constante d'adsorption (K_{ads} et ΔG°_{ads}) sont des grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier et reliés par la relation (Eq.III.8) :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (C_{solvant} \cdot k_{ads}) \dots \dots \dots \text{(Eq.III.8)}$$

ΔG°_{ads} : Energie standard d'adsorption.

R : Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

T : Température en Kelvin.

C_{solvant}: Concentration de l'eau dans la solution $C = 55.5 \text{ M}$.

K_{ads} : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

- On résume les résultats obtenus dans le tableau (III.12) :

Tableau III.12. Paramètres thermodynamiques.

R²	K_{ads} (L.g⁻¹)	ΔG° (KJ.mol⁻¹)
0.9652	535.3892	-25.5174

- D'après le tableau (III.12) on indique que l'adsorption des molécules de l'inhibiteurs ce fait par des interactions physique.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'action inhibitrice de dichromate de potassium sur la corrosion de l'acier au carbone A106 Gr-B dans un milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 .

Cette étude a été réalisée dans différentes concentrations de l'inhibiteur afin d'examiner l'influence de ce paramètre sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice.

Nous avons débuté notre manuscrit par un bref rappel sur les différents types de corrosion qui peuvent affecter les aciers, ainsi que les méthodes et les outils existants pour évaluer l'endommagement par corrosion.

Pour déterminer la cinétique du phénomène de corrosion, des méthodes basées essentiellement sur l'étude gravimétrique. En premier temps les résultats obtenus ont montré que :

- La vitesse de corrosion de l'acier A106 Gr-B augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ dans une concentration 4M de H_2SO_4 , il nous a donné une influence négatif.
- Dans une concentration de 0.1M de (H_2SO_4), la vitesse de corrosion de l'acier diminue que avec les concentrations d'inhibiteur dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) plus élevée (500 ; 700 ; 900) qui donné un effet d'inhibiteur. Donc il une influence négatif par rapport à la concentration 0.01M.
- L'augmentation de la concentration de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ dans l'acide sulfurique 0.01M conduit à la diminution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et à un accroissement de l'efficacité inhibitrice indiquant une bonne propriété inhibitrice contre la corrosion.
- Le dichromate de potassium est un inhibiteur vis à vis de la corrosion de l'acier A106 Gr-B dans H_2SO_4 .
- Son efficacité inhibitrice atteint 55.31 % est obtenu pour une concentration de 700 ppm d'inhibiteur, 3h d'immersion (milieu H_2SO_4 de 0.01M) à température ambiante.
- Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin, Freundlich) a montré que L'adsorption de dichromate de potassium sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, ce qui confirme la formation d'une monocouche à l'interface métal/solution.

Résumé

Les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. L'emploi de ces derniers est conditionné par certains paramètres comme l'efficacité à faible concentration. Dans ce travail nous avons étudié l'effet de la concentration de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) sur le comportement des aciers A106Gr-B (pipeline) dans l'acide sulfurique (0,01 ; 1 ; 4) M. Cette étude a été réalisée au moyen la méthode gravimétrique (influence du temps d'immersion, influence de la concentration de l'inhibiteur), Les résultats obtenus d'après l'étude satisfaisants donc on peut considérer le dichromate de potassium comme un inhibiteur de corrosion.

Abstract

Inhibitors constitute an original means of combating corrosion. The use of these latter is conditioned by certain parameters such as low concentration efficiency. In this work we studied the effect of the concentration of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) on the behavior of A106Gr-B steels (pipeline) in sulfuric acid (0.01 ; 1 ; 4) M. This study was carried out using gravimetric method (influence of time immersion, influence of the concentration of the inhibitor), The results obtained according to the study were satisfactory so we can consider the Potassium dichromate as a corrosion inhibitor.

ملخص

تشكل المثبطات وسيلة أصلية لمكافحة التآكل، استخدام هذه الأخير مشروط بمعايير معينة مثل الفعالية عند التركيز المنخفض، في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير تركيز ثنائي كرومات البوتاسيوم ($k_2Cr_2O_7$) على سلوك الفولاذ A106Gr-B (خط الأنابيب) في الحمض الكبريتيك (0.01، 1، 4) مولية، أجريت هذه الدراسة باستخدام الطرق الوزنية (تأثير الزمن الغمر، تأثير تركيز المانع) النتائج التي تم الحصول عليها لـ A106 مرضية حتى تتمكن من أخذها بعين الاعتبار ثنائي كرومات البوتاسيوم كمثبط للتآكل.