

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 – SKIKDA



Faculté de Technologie  
Département de Pétrochimie

### **Mémoire de Master**

Filière : Industrie pétrochimique - Spécialité : Génie pétrochimique

Présenté par :

**KATIT Ahlem**

**GHACEB Nour el Houda**

**Étude de l'efficacité inhibitrice de dichromate de potassium contre la corrosion des aciers A283 Gr-C et X70 dans un milieu d'acide sulfurique 3M**

**Soutenu le : 02/07/2023**

Devant le jury :

Dr. N. BOUGUDEH	MCA Université de Skikda	Président
Dr. Z. MARSA	MCA Université de Skikda	Encadreur
Dr. Z. HOUIENE	MCA Université de Skikda	Encadreur
Dr. S. CHELGHAM	MAA Université de Skikda	Examinatrice

**Année universitaire : 2022/2023**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 – SKIKDA



Faculté de Technologie  
Département de Pétrochimie

### **Mémoire de Master**

Filière : Industrie pétrochimique - Spécialité : Génie pétrochimique

Présenté par :

**KATIT Ahlem**

**GHACEB Nour el Houda**

**Étude de l'efficacité inhibitrice de dichromate de potassium contre la corrosion des aciers A283 Gr-C et X70 dans un milieu d'acide sulfurique 3M**

**Soutenu le : 02/07/2023**

Devant le jury :

Dr. N. BOUGUDEH	MCA Université de Skikda	Président
Dr. Z. MARSA	MCA Université de Skikda	Encadreur
Dr. Z. HOUIENE	MCA Université de Skikda	Encadreur
Dr. S. CHELGHAM	MAA Université de Skikda	Examinatrice

**Année universitaire : 2022/2023**

# *Dédicace*

*Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ma remise de diplôme et ma joie*

*A mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et mon bonheur, ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin, ma moitié, **maman**.*

*A celui qui m'a fait une femme, à mon support qui était toujours à mes côtés, à l'homme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui était le précieux cadeau du Dieu, à mon roi **papa AISSA** que ton âme repose en paix.*

*A mon frère **SADEK**.*

*A mes petites sœurs **Manel** et **Sirine**.*

*A ma meilleure amie, ma sœur **Kenza**.*

*A tous les membres de ma famille.*

*Sans oublier mon binôme **Nour** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*A tous mes collègues, mes amis.*

*A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation du présent rapport.*

*Ahlem*

# *Dédicace*

*C'est avec un grand honneur et une grande reconnaissance que je dédiais ce mémoire le fruit de mes années d'études et de combat.*

*A ma mère, la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse*

*A la mémoire de mon défunt père qui est décédé trop tôt et que j'aurais aimé qu'il soit témoin de ma réussite*

*À ma grand-mère la source de la tendresse et de la générosité, grâce à ses prières, que je suis arrivé là où je suis maintenant*

*À mon grand-père, dieu le guérit et prolonge sa vie.*

*A la personne la plus proche de mon cœur ma tante **Samira** qui avait toujours été mon soutien et le destin avait l'intention qu'elle meurt avant de voir cette œuvre*

*À mes tantes **Noura, Dalila et Nadira** qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études*

*À mon petit frère **Mehdi***

*À ma tante **Soraya***

*À mes grandes sœurs **Mounira et Meriem** pour leur soutien*

*Sans oublier mon binôme **Ahlem** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

**Nour**

# *Remerciement*

C'est grâce à dieu puis à grâce à votre soutien que nous sommes la Aujourd'hui.

Dire merci s'avère peu, pour montrer notre gratitude et notre reconnaissance envers ces personnes qui nous ont tellement aidés et conseillé pour faire aboutir notre projet de mémoire, leurs efforts et leurs soutiens étaient le moteur qui nous a poussés à aller toujours en avant et avoir confiance dans nos facultés et surmonter toutes les difficultés.

À toutes ces personnes, chacun par son nom on leur dit merci du fond du cœur, merci votre aide était précieuse, votre présence nous rassurée, vous honoré notre mémoire.

On tient à remercier beaucoup Mme Z.Marsa et Mme Z.Houine nos encadreurs pour leur dévouement

***Merci.***

## 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, la stabilité en présence des autres constituants du milieu à la température d'utilisation. Dans ce travail nous avons étudié l'effet de la concentration de dichromate de potassium sur le comportement des aciers A283 Gr-C (bac de stockage) et X70 (pipeline) dans l'acide sulfurique 3M.

Cette étude a été réalisée au moyen des méthodes gravimétriques (influence du temps d'immersion, influence de la concentration de l'inhibiteur, influence de la température), méthodes électrochimiques (tracé des courbes de polarisation, tracé droite de Tafel).

Les résultats obtenus pour les A283 et X70 sont satisfaisants donc on peut considérer le dichromate de potassium comme un inhibiteur de corrosion.

## Summary

Inhibitors are an original means of combating corrosion. Their use is conditioned by certain parameters, such as their effectiveness at low concentration, and their stability in the presence of other constituents of the medium at the temperature of use. In this work, we studied the effect of potassium dichromate concentration on the behavior of A283 Gr-C (storage tank) and X70 (pipeline) steels in 3M sulfuric acid.

This study was carried out using gravimetric methods (influence of immersion time, influence of inhibitor concentration, influence of temperature), electrochemical methods (polarization curve plot, Tafel straight line plot).

The results obtained for A283 and X70 are satisfactory, so potassium dichromate can be considered a corrosion inhibitor.

## ملخص.

المثبطات هي طريقة أصلية لمحاربة التآكل. إن استخدام هذا الأخير مشروط بمعايير معينة مثل الكفاءة عند التركيز المنخفض والثبات في وجود مكونات أخرى للوسط عند درجة حرارة الاستخدام. درسنا في هذا العمل تأثير تركيز ثنائي كرومات البوتاسيوم M.(خط أنابيب) في حامض الكبريتيك 3X70(خزان تخزين) و A283 Gr-C على سلوك فولاذ أجريت هذه الدراسة باستخدام طرق قياس الجاذبية (تأثير زمن الغمر ، تأثير تركيز المثبط ، تأثير درجة الحرارة) ، الطرق الكهروكيميائية (رسم منحنيات الاستقطاب ، الخط المستقيم للتافل). مرضية ، لذلك يمكن اعتبار ثنائي كرومات البوتاسيوم كمثبط للتآكل X70 و A283 النتائج التي تم الحصول عليها لـ

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>P</b>
<b>I.1</b>	Les différents modes de transport des hydrocarbures	04
<b>I.2</b>	Historique pipeline	04
<b>I.3</b>	Un oléoduc aérien	05
<b>I.4</b>	Des gazoducs aériens	05
<b>I.5</b>	Type de bac de stockage	07
<b>I.6</b>	Réservoir à toit fixe.	08
<b>I.7</b>	Réservoir à toi flottant	09
<b>I.8</b>	Réservoir cylindrique horizontal	09
<b>I.9</b>	Réservoir sphérique	10
<b>I.10</b>	Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température	14
<b>I.11</b>	La corrosion chimique.	14
<b>I.12</b>	Schéma de corrosion accélérer du fer par couplage électrochimique fer-cuivre	16
<b>I.13</b>	Corrosion bactérienne bio- corrosion dans l'eau	16
<b>I.14</b>	Schéma de la corrosion bactérienne	17
<b>I.15</b>	Classification des différent types de corrosion	17
<b>I.16</b>	Exemple de corrosion généralisé	18
<b>I.17</b>	Corrosion uniforme d'une chicane en acier	
<b>I.18</b>	La corrosion par piquûre	19
<b>I.19</b>	Schéma de la corrosion galvanique survenue autour d'un boulon fait d'un alliage de cuivre posé sur une plaque en aluminium	20
<b>I.20</b>	Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé	20
<b>I.21</b>	La corrosion caverneuse	21
<b>I.22</b>	Schéma du mécanisme de corrosion caverneuse	22
<b>I.23</b>	Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	22
<b>I.24</b>	Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).	23
<b>I.25</b>	Corrosion sous contrainte d'un alliage cuivreux	23
<b>I.26</b>	Processus de la corrosion sous contrainte	24
<b>I.27</b>	Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion	24

<b>I.28</b>	Photo de corrosion par érosion	25
<b>I.29</b>	Défaillance du roulement à billes à contact oblique	25
<b>I.30</b>	Exemple de Corrosion par frottement	26
<b>I.31</b>	Scénario d'amorçage des fissures en fatigue corrosion de l'acier inoxydable	26
<b>I.32</b>	Exemple de Corrosion par fatigue	27
<b>I.33</b>	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible	28
<b>I.34</b>	Exemple de corrosion par hydrogène	
<b>I.35</b>	Exemple de la corrosion exfoliante.	29
<b>I.36</b>	Influence de la morphologie (ratio des grains) sur la sensibilité à l'exfoliation	29
<b>I.37</b>	Représentation schématique de corrosion filiforme sur support Al recouvert d'une peinture.	30
<b>I.38</b>	Corrosion filiforme.	30
<b>II.1</b>	a : vidange incomplète ; b : vidange complète	32
<b>II.2</b>	a : forme non arrondie ; b : forme arrondi	32
<b>II.3</b>	Exemple de formes correct et incorrect de tubes	33
<b>II.4</b>	a-Contact de métaux séparés par un isolant	34
<b>II.5</b>	B de métaux séparés par pièces sacrificielle.	34
<b>II.6</b>	Schéma des types de revêtement métalliques	36
<b>II.7</b>	Schéma de protection par anode sacrificielle	40
<b>II.8</b>	Schéma de protection cathodique par courant imposé	40
<b>II.9</b>	Principe de la protection anodique d'un métal passivables	41
<b>II.10</b>	Classification des inhibiteurs	43
<b>II.11</b>	Schéma explicatif de l'adsorption et de l'absorption	46
<b>II.12</b>	La Physisorption	46
<b>II.13</b>	Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques et leurs mécanismes d'action (Dariva et Galio, 2014).	48
<b>II.14</b>	Diagramme de Pourbaix du fer	51
<b>III.1</b>	Préparation de la surface d'échantillons	53
<b>III.2</b>	Préparation de la solution corrosive H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54
<b>III.3</b>	Inhibiteur utilisé	55
<b>III.4</b>	Mesure de perte de masse dans le milieu corrosif en absence	57

	d'inhibiteur.	
<b>III.5</b>	Mesure de perte de masse dans le milieu corrosif en présence d'inhibiteur à différentes concentrations.	58
<b>III.6</b>	Courbes types potentiel/temps d'immersion : $E=f(t)$ .	61
<b>III.7</b>	Courbe de polarisation $i=f(E)$	63
<b>III.8</b>	Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel	63
<b>IV.1</b>	Vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C en fonction du temps pour 3M de $H_2SO_4$ .	69
<b>IV.2</b>	Vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C sans et avec inhibiteur en fonction du temps d'immersion et en concentration d'inhibiteur.	70
<b>IV.3</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur à différents temps d'immersion	71
<b>IV.4</b>	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C en fonction de la température en présence et en absence de l'inhibiteur après une heure d'immersion.	74
<b>IV.5</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier X70 en fonction de la température pendant une heure d'immersion dans l'acide $H_2SO_4$	75
<b>IV.6</b>	L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A283 Gr-C dans $H_2SO_4$ (3M en présence de l'inhibiteur)	76
<b>IV.7</b>	L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier A283 Gr-C dans $H_2SO_4$ (3M en présence de l'inhibiteur)	77
<b>IV.8</b>	L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A283 Gr-C dans $H_2SO_4$ (3M en présence de l'inhibiteur)	77
<b>IV.9</b>	La vitesse de corrosion de l'acier X70 en fonction du temps pour 3M de $H_2SO_4$	82
<b>IV.10</b>	Vitesse de corrosion de l'acier X70 sans et avec inhibiteur en fonction du temps d'immersion et en concentration d'inhibiteur.	84
<b>IV.11</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur à différents temps d'immersion	85
<b>IV.12</b>	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X70 en fonction de la température en présence et en absence de l'inhibiteur après une	87

	heure d'immersion.	
<b>IV.13</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier X70 en fonction de la température pendant une heure d'immersion dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	87
<b>IV.14</b>	L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3M en présence de l'inhibiteur)	88
<b>IV.15</b>	L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3M en présence de l'inhibiteur)	89
<b>IV.16</b>	L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3M en présence de l'inhibiteur)	89

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>P</b>
<b>III.1</b>	Composition chimique de l'acier A283 Gr-C	51
<b>III.2</b>	Propriétés mécaniques de l'acier A283 Gr-C	51
<b>III.3</b>	Composition chimique de l'acier X70	52
<b>III.4</b>	Propriétés mécaniques de l'acier X70	52
<b>III.5</b>	Les propriétés d'acide sulfurique	54
<b>III.6</b>	Les propriétés physicochimiques de dichromate de potassium	55
<b>IV.1</b>	Vitesse de corrosion de l'acier A283 Gr-C en fonction du temps pour 3M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	68
<b>IV.2</b>	Vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C sans et avec inhibiteur en fonction du temps d'immersion et en concentration d'inhibiteur.	70
<b>IV.3</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur à différents temps d'immersion	71
<b>IV.4</b>	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température en présence et en absence de l'inhibiteur après une heure d'immersion	73
<b>IV.5</b>	Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption	78
<b>IV.6</b>	Paramètres thermodynamiques	79
<b>IV.7</b>	Variation de la concentration de l'inhibiteur en fonction de la résistance et l'efficacité d'inhibition.	81
<b>IV.8</b>	Vitesse de corrosion de l'acier X70 en fonction du temps pour 3M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82
<b>IV.9</b>	Vitesse de corrosion de l'acier X70 sans et avec inhibiteur en fonction du temps d'immersion et en concentration d'inhibiteur	83
<b>IV.10</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur à différents temps d'immersion	84
<b>IV.11</b>	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X70 et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température en présence et en absence de l'inhibiteur après une heure d'immersion	86

<b>IV.12</b>	Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption	90
<b>IV.13</b>	Paramètres thermodynamiques	90
<b>IV.14</b>	Variation de la concentration d'inhibiteur en fonction de la résistance de l'acier X70 et l'efficacité inhibitrice.	91

## Sommaire

Introduction générale .....	01
-----------------------------	----

## Chapitre I : Corrosion des bacs de stockage et des pipelines de la RTE

I.1.Introduction .....	3
I.2. Le transport des hydrocarbures .....	3
I.3 Les pipelines .....	4
I.3.3 Type des pipelines.....	5
a .Les oléoducs .....	5
b .Les gazoducs .....	5
I.3.4 Caractéristiques des pipelines.....	6
I.4 stockage des hydrocarbures .....	6
I.4.1 historique des réservoirs de stockage .....	6
I.4.2 les réservoirs de stockage.....	7
I.4.3 Types de réservoir de stockage .....	7
I.4.3.1 Réservoir à toit fixe .....	8
I.4.3.2 Les réservoirs à toit flottant .....	8
I.4.3.3 Réservoirs cylindriques horizontaux .....	9
I.4.3.4 Réservoirs sphériques.....	10
I.4.4 Equipements des bacs .....	10
I.5 La corrosion des bacs et des pipelines .....	10
a) La corrosion externe .....	11
b) La corrosion interne .....	11
I.5.1 Définition de la corrosion.....	11
I.5.2 Mécanisme de la corrosion .....	
I.5.3 Les facteurs de corrosion .....	
I.5.3.1 Les facteurs chimiques .....	12
a) La teneur en oxygène.....	12
b) La salinité.....	12
c) L'acidité.....	12
I.5.3.2 Les paramètres physico-chimiques.....	12
a) Effet du PH.....	13
b) Effet de la température.....	13
c) Les facteurs définissant le mode d'emploi.....	13
d) Les facteurs dépendants du temps.....	13
e) Les facteurs métallurgiques.....	13
I.5.4 Différents types de la corrosion.....	13
I.5.4.1 Corrosion chimique (sèche).....	13

I.5.4.2 Corrosion électrochimique (humide).....	15
I.5.4.3 Corrosion biochimique (bactérienne).....	16
I.5.5 Les différentes formes de la corrosion.....	17
I.5.5.1 La corrosion généralisée.....	18
I.5.5.2 La corrosion localisée.....	18
a) La corrosion par piqûre.....	19
b) La corrosion galvanique .....	20
c) La corrosion caverneuse .....	21
d) La corrosion intergranulaire.....	22
e) La corrosion sélective .....	23
f) La corrosion sous contrainte.....	23
g) La corrosion par érosion.....	24
h) Corrosion par frottement .....	25
i) La corrosion par fatigue .....	26
j) La fragilisation par l'hydrogène .....	27
k) L'exfoliation.....	28
L) Corrosion filiforme.....	29
I.6 Conclusion.....	30

## **Chapitre II : Méthodes de protection contre la corrosion des bacs et des pipelines**

II.1 introduction .....	
II.2 Méthode de protection contre la corrosion .....	31
II.2.1 Le choix des matériaux .....	31
II.2.2 Prévention par une forme adaptée des pièces .....	32
a. Zone humide .....	32
b. Contrainte.....	32
c. Écoulement des fluides .....	33
d. Endroit inaccessible .....	33
e. Contact entre matériaux différents .....	33
II.2.3 Protection par revêtements.....	34
II.2.3.1 Le décapage .....	35
a) Décapage Mécanique.....	35
b) Décapage chimique.....	36
II.2.3.2 Les revêtements métalliques .....	36
II.2.3.3 Revêtement non métallique .....	37
II.2.3.3.1 inorganique .....	37
a) Émail .....	37
b) Ciment et béton .....	37

II.2.3.3.2 organique .....	37
a) Peinture .....	37
b) matière plastique.....	38
II.2.3.4 Revêtement chimique .....	38
II.2.4 Protection électrochimique .....	39
II.2.4.1 Protection cathodiques .....	39
II.2.4.1.1 Protection par anode réactive ou sacrificielle.....	39
II.2.4.1.2 Protection par courant imposé.....	40
II.2.4.2 Protection moins noble anodiques ou sacrificiels .....	41
II.5 Protection par inhibiteur .....	41
II.5.1 Classification des inhibiteurs .....	43
II.5.1.1 Selon la composition chimique .....	44
a) Les inhibiteurs organiques .....	44
b) Les inhibiteurs inorganiques.....	44
II.5.1.2 Selon le mode d'action .....	45
a) Inhibiteur passivant .....	45
b) Inhibiteur d'adsorption.....	45
c) Les inhibiteurs verts.....	47
II.5.1.2 Selon la nature électrochimique du processus .....	
a) Inhibiteur anodique.....	
b) Inhibiteur cathodique.....	
c) Les inhibiteurs mixtes.....	
II.5.2 Le mécanisme d'action des inhibiteurs .....	
II.5.3 Domaine d'application des inhibiteurs .....	
II.6 Conclusions .....	

### **Chapitre III : Techniques d'étude et conditions expérimentales**

III.1. Introduction .....	51
III.2. Matériels et méthodes.....	51
III.2.1. Matériaux utilisés.....	51
III.2.1.1. Acier ASTM A283 Gr-C (bac de stockage).....	51
III.2.1.2. Acier X70 (pipeline).....	52
III.2.1.3. Préparation des échantillons.....	52
III.2.1.4. Préparation du milieu corrosif .....	54
III.2.1.5. Préparation d'inhibiteur.....	55
III.2.1.5.1 Le dichromate de potassium .....	55
III.2.2. Méthodes expérimentales .....	56
III.2.2.1 Observations visuelles des surfaces.....	56

III.2.2.2 Méthode par perte de masse.....	56
III.2.2.3 Isothermes d'adsorption .....	58
1. Isotherme de Langmuir.....	58
2. Isotherme de Freundlich.....	59
3. Isotherme de Temkin.....	60
III.2.2.4 Méthode électrochimique.....	61
III.2.2.4.1 Les méthodes électrochimiques stationnaires.....	62
1- Méthode à potentiel libre (d'abandon), courbe $E=f(t)$ .....	62
2- Courbes de polarisation intensité- potentiel.....	63
3 - Détermination de la vitesse de corrosion (Droites de Tafel).....	64
III.2.2.4.2 Méthodes transitoires.....	66
1- La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E).....	66
III.2.2.5 Mesure de la perte de masse avec l'effet de température.....	66
III.2.2.6 Techniques d'analyses et caractérisation .....	67
1- Spectroscopie Infra Rouge .....	67
2- Spectrophotomètre UV-visible .....	67
3- La microscopie électronique à balayage (MEB).....	67

## Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	68
IV.2 Acier ASTM A283 Gr-C (BAC DE STOCKAGE).....	68
IV.2.1 Méthode de la masse perdue.....	68
IV.2.1.1 Influence du temps d'immersion dans le milieu $H_2SO_4$ .....	68
IV.2.1.2 Influence de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité et la vitesse de corrosion dans le milieu $H_2SO_4$ .....	69
IV.2.1.3 L'effet de la température sur la vitesse de corrosion.....	72
IV.2.1.4 Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier.....	76
IV.2.2 Méthode électrochimique.....	79
IV.2.2.1 Préparation de l'électrode de travail .....	79
IV.2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	79
IV.2.2.3 Courbe de polarisation de Tafel .....	81
IV.3 Acier X70 (Pipeline).....	82
IV.3.1 Méthode de la masse perdue.....	82
IV.3.1.1 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion dans le milieu $H_2SO_4$ .....	82
IV.3.1.2 Influence de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion dans le milieu $H_2SO_4$ .....	83
IV.3.1.3 L'effet de la température sur la vitesse de corrosion.....	85

IV.3.1.4 Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier .....	88
IV.3.2 Méthode électrochimique.....	90
IV.3.2.1 Préparation de l'électrode de travail .....	91
IV.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	92
IV.3.2.3 Courbe de polarisation de Tafel.....	93
Conclusion général .....	94

**A** : Absorbance

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : acide sulfurique

**ASTM** : American Society for Testing and Materials

**K<sub>f</sub>** : capacité d'adsorption (L. g<sup>-1</sup>)

**q<sub>max</sub>** : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

**°C** : Celsius

**R<sup>2</sup>** : coefficient de corrélation

**ε** : coefficient d'extinction molaire

**C** : concentration molaire

**C<sub>e</sub>** : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l)

**C<sub>solvant</sub>** : Concentration de l'eau dans la solution C = 55.5 M

**b** : constante d'équilibre (L/mg)

**R** : constante universelle des gaz parfaits (J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)

**K<sub>T</sub>** : constante d'équilibre (L. mg<sup>-1</sup>)

**K<sub>ads</sub>** : La constante d'équilibre du processus d'adsorption

**K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** : dichromate de potassium

**i<sub>corr</sub>** : densité du courant de corrosion (A/cm<sup>2</sup>)

**E%** : Efficacité en pourcentage.

**ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup>** : énergie d'adsorption libre.

**ΔH<sub>ads</sub><sup>°</sup>** : enthalpie standard d'adsorption.

**ΔS<sub>ads</sub><sup>°</sup>** : entropie standard d'adsorption.

**h** : heure

**n** : intensité d'adsorption.

**Gr** : grade

**l** : longueur du trajet d'absorption

**m** : la masse.

**m<sub>1</sub>** : la masse avant l'essai

**m<sub>2</sub>** : la masse après l'essai

**M** : masse atomique (g/mole)

**M** : molarité.

**F** : nombre de Faraday (96500 coulombs/mole)

**n** : nombre d'électrons (valence)

**Ppm** : partie par million

**Δm** : perte de masse

**$\theta$**  : taux de recouvrement

**T** : température

**T** : température absolue (K)

**t** : temps

**t** : temps d'immersion du métal dans la solution (seconde)

**$b_T$**  : variation de l'énergie d'adsorption ( $J \cdot mol^{-1} \cdot g \cdot mg^{-1}$ )

**$V_{corr}$**  : la vitesse de corrosion ( $g/sec \cdot cm^2$ )

**$V_{sans}$**  : la vitesse de corrosion de l'acier sans inhibiteur

**$V_{avec}$**  : la vitesse de corrosion de l'acier avec inhibiteur

**$q_e$**  : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**$q_e$**  : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**$q_e$**  : la quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g)

# ***Introduction générale***

Si l'on se réfère aux premiers temps de l'humanité sur terre, on s'aperçoit que les premiers matériaux utilisés sont ceux que l'on trouve à l'état naturel, ou ceux qui ne nécessitent que de simples transformations. L'or, l'argent, le bronze sont utilisés depuis les temps les plus reculés, tandis que le fer de météore était utilisé au début de l'âge du bronze. Cependant, comme le bronze a été utilisé presque exclusivement par la suite, il a dû se corroder très rapidement. La corrosion était donc connue de longue date, mais son investigation scientifique dut attendre les essais d'Auguste De La Rive à l'Université de Grenoble en 1830 et les essais de Faraday sur l'électricité et les cellules de puissance.

Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux est un phénomène électrochimique. Cependant, cette description ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion. La corrosion sèche, dans laquelle des réactions chimiques dans l'environnement extérieur sont directement impliquées dans le matériau, est typique de la corrosion induite par les gaz et se produit à des températures élevées.

L'importance économique de la corrosion dans notre vie quotidienne, qu'elle soit domestique ou industrielle, est bien connue. Les dommages causés par ce phénomène entraînent des milliards de dollars de pertes dans le monde, et sans mesures de prévention et de protection, ces chiffres pourraient être encore plus élevés[1].

Dans notre travail nous allons nous pencher sur les effets de la corrosion et les méthodes de prévention et de protection surtout dans les domaines industriels et spécialement le domaine de l'industrie pétrochimique.

Les produits pétroliers sont acheminés par canalisation depuis les gisements jusqu'à leurs zones de raffinage, stockage et distribution. En Algérie, l'activité Transport par Canalisation exploité par la société SONATRACH assure l'acheminement des hydrocarbures (pétrole brut, condensat, gaz naturel et GPL) sur un réseau estimé à 18512 km.

Tous ce réseau ainsi que les parcs stockages sont sujet au phénomène de corrosion a traves ce mémoire nous allons s'attarder sur la corrosion des bacs de stockage ainsi que celle des pipelines

Les canalisations de transport et les bacs de stockage sont protégés contre la corrosion par des différents traitements, telles que la protection cathodique, les traitements de surfaces ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Plus de 95% des canalisations en aciers sont sollicitées par le phénomène de corrosion qui se produit sur

les surfaces extérieures des pipelines par suite des interactions du matériau avec l'environnement corrosif du sol engendrent des pertes économiques colossales.

Comprendre le phénomène de corrosion, ses propriétés et ses répercussions sur le rendement des industries pétrochimique est le moyen le plus efficace de la combattre et de trouver les solutions les plus adéquates[2].

L'objectif de ce travail est l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de dichromate de potassium contre la corrosion de l'acier A283 Gr-C (bac de stockage) et l'acier X70 (pipeline) dans un milieu d'acide sulfurique de 3M, à l'aide de la méthode gravimétrique qui se base sur la perte de masse et méthodes électrochimiques différentes telles que l'extrapolation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est reparti en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la corrosion des bacs de stockage et des pipelines de la RTE. Le deuxième chapitre abordera les méthodes de protection. Le troisième chapitre présente la description des matériels, méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition et le quatrième chapitre rassemble les résultats obtenus et leurs interprétations en fin nous terminons par une conclusion générale.

### **Références**

[1] : A. Hache, La corrosion des métaux, 3 édition 1977.

[2] : F. ROPITAL, Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière, 2017.

# ***Chapitre I***

***Corrosion des bacs de stockage  
et des pipelines de la RTE***

## **Introduction**

La direction régionale de transport par canalisation EST (RTE) est l'une des neuf (9) régions de la division exploitation de la branche transport par canalisation de l'entreprise national SONATRACH.

Son siège est implanté au sein de la zone industrielle situées à l'est de la ville de SKIKDA.

La RTE a pour objectif le stockage et le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation à partir des centres de dispatching de HAOUUD EL HAMRA (CDHL) et HASSI R'MEL (CNDG) vers les centres de transformations (GNL, Raffineries et les centrales électrique) et les ports pétroliers de Skikda.

La mission de la R.T.E est :

- Le transport et le stockage et la livraison des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation et par bateau aux marchés national et international.
- Exploitation des canalisations, stations de pompage et de compression, terminaux et port pétroliers.
- Maintenance, protection et sécurité de ces infrastructures.

Et pour effectuer sa mission, la RTE se base sur deux grands axes qui sont les pipelines pour le transport les bacs pour le stockage.

### **I. Le transport des hydrocarbures**

Le transport des hydrocarbures des champs d'exploitations vers leurs destination intermédiaires ou final ce fait par divers moyens parmi eux :

- Pipeline (oléoduc, gazoduc)
- Transports routiers (camions citernes)
- Wagons de trains
- Transport maritime
- Pipeline sous-marin



**Figure 1** : Les différents modes de transport des hydrocarbures.

Le transport par canalisation reste le mode le plus utilisé à travers le monde [1].

### I.1. Les pipelines

L'histoire du transport par pipeline est intimement liée à celle de l'industrie du pétrole. Lorsque le pétrole jaillit pour la première fois en abondance, les moyens de transport classiques se révélèrent vite insuffisants pour assurer son évacuation. Lorsqu'il est extrait dans des régions dont les conditions géo- graphiques ou climatiques sont hostiles.



**Figure 2** : Historique pipeline

### I.2. Type des pipelines

Le type et le nom d'un pipeline dépend des caractéristiques physiques et des conditions du transport du produit.

**a. Les oléoducs :**

Un oléoduc (du latin oléo-, « huile », et ducere « conduire ») est un pipeline de transport de pétrole et de ses dérivés. Il on existe sous différentes formes, épaisseurs, longueurs et diamètres



**Figure 3 :** Un oléoduc aérien

**b. Les gazoducs :**

Il existe trois types

- Gazoducs de collecte, ramenant le gaz sorti des gisements ou des stockages souterrains vers des sites de traitement
- Gazoduc de transport ou de transit, acheminant sous haute pression le gaz traité (déshydraté, désulfuré,) aux portes des zones urbaines ou des sites industriels de consommation.
- Gazoducs de distribution, répartissant le gaz à basse pression au plus près des consommateurs domestiques ou des petites industries.



**Figure 4 :** Des gazoducs aériens

c. **Pour l'eau industrielle** (conduite). Le terme d'aqueduc est plutôt réservé aux ouvrages maçonnés, avec écoulement libre d'eau.

d. **Pour l'eau salée**, on utilise le mot saumoduc

e. **Pour l'oxygène**, on utilise le terme d'oxygénoduc ou d'oxyduc

f. **Pour l'hydrogène**, on utilise le terme d'hydrogénoduc [2].

### I.3. Caractéristiques des pipelines

Les principales caractéristiques d'un pipeline sont :

- Un grand diamètre qui peut atteindre 64 pouces
- La capacité maximale de transport
- La pression de service élevée (jusqu'à 100 bars)
- Une grande longueur
- L'épaisseur (variant de 6.35 mm à 23 mm)
- Le mode de pose (aérien ou souterrain)[3].

## II. Le stockage des hydrocarbures

Stocker du pétrole et du gaz revient à immobiliser temporairement certains volumes de pétrole ou de gaz dans des capacités de stockage appelées appareils à pression ou réservoirs selon, que le produit stocké, est ou n'est pas, sous pression. L'industrie pétrolière a pour principale caractéristique la production de tonnage très important d'hydrocarbure. Sous forme liquide ou gazeuse, elle se trouve obligés de prévoir d'énormes capacités de stockage. À ce titre on utilise des réservoirs de stockage de 30000 à 50000m<sup>3</sup> voire même 100000m<sup>3</sup>. Compte-tenu du taux élevé de ces réservoirs, les activités de stockage sont considérées dans la plupart des cas comme des activités commerciales générant des ressources à travers des droits d'enlèvement pour rentabiliser les investisseurs de départ. Pour l'exploitation des réservoirs de stockage, il faut également prendre des précautions pour éviter l'évaporation des produits ou pour maintenir la fluidité de certains produits par réchauffage [4].

### II.1. Historique des réservoirs de stockage

L'historique des bacs de stockage des hydrocarbures est lié au premier usine de raffinage et de traitement de ce dernier leurs missions est nécessaire à l'exploitation des champs pétroliers pour que la production ne soit pas interrompue.

Le stockage joue le rôle de régulation des systèmes de transport des hydrocarbures par canalisation ou autres moyens de transport et en plus du traitement pour décantation qui consiste à éliminer l'eau et comptabiliser la quantité du pétrole brut à expédier

## II.2. Les réservoirs de stockage

Le réservoir de stockage, à pression atmosphérique, est construit pour le stockage en vrac des hydrocarbures liquides. Il est utilisé pour le mesurage des volumes (quantités) de produit stocké. Lorsqu'il est utilisé dans un cadre transactionnel, il doit être soumis au contrôle métrologique et doit satisfaire aux normes et prescriptions générales édictées de l'Office National de Métrologie Légale (ONML) [5].

## II.3. Types de réservoir de stockage

Pour répondre à la grande variété des produits liquides industriels à stocker, les constructeurs ont recours à des réservoirs de formes diverses et de conceptions différentes, étudiés pour s'adapter le plus rationnellement et le plus économiquement possible aux caractéristiques du produit à traiter. La configuration d'un réservoir dépend de deux impératifs essentiels qui sont :

- La conservation du produit en limitant ou en interdisant les évaporations.
- La tenue de la structure à la pression interne développée par le produit ou maintenue à un certain niveau pour faciliter l'exploitation [6].

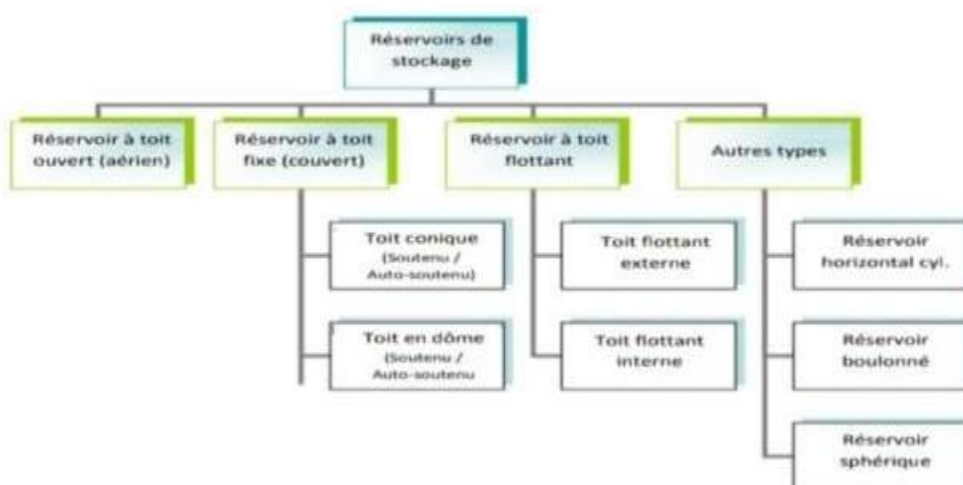


Figure 5 : Type de bac de stockage



flotte. Pratiquement aucun espace vapeur n'existe, ce qui permet de réduire considérablement les pertes par évaporation et les risques d'incendie.

- Bacs à toit flottant interne : Ce sont des bacs à toit fixe dans lesquels est installé un toit flottant simplifié également appelé écran flottant.

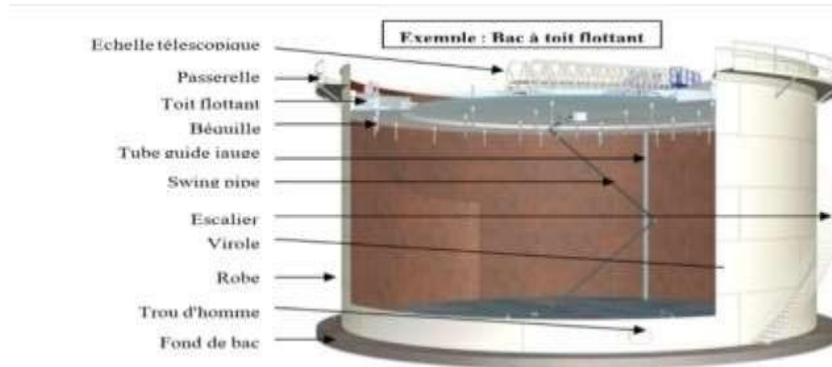


Figure 7 : Réservoir à toit flottant

### c. Réservoirs cylindriques horizontaux :

Souvent, ils sont installés au-dessus du sol sur des berceaux supports. Leurs extrémités sont terminées par des fonds emboutis hémisphériques ou elliptiques. Ces récipients sont destinés aux stockages sous forte pression, mais leur emploi est limité en général à de faibles capacités.

Les réservoirs horizontaux sont principalement utilisés dans les cas où la consommation de fluide est faible et où le poids spécifique du fluide en question est faible.



Figure 8 : Réservoir cylindrique horizontal

#### d. Réservoirs sphériques

Appelés aussi sphère, ils sont généralement supportés par des poteaux disposés au niveau de l'Equateur ou, quelquefois, par une jupe métallique ou un massif de béton placé sous l'hémisphère inférieur. Ces ouvrages sont parfaitement adaptés au stockage sous forte pression et permettent la réalisation économique de grandes capacités [7].



Figure 9 : Réservoir sphérique

#### II.4. Equipements des bacs

- La robe : C'est une paroi verticale constituée de tôles cintrées au diamètre du réservoir.
- La virole : C'est un anneau constitué de tôles dont la succession donne la robe.
- La cuvette : C'est un compartiment construit autour d'un bac ou d'un ensemble debacs destiné à recevoir le contenu du bac ou de l'ensemble de bacs en cas de fuite accidentelle.
- Le fond : C'est la base du réservoir, il est fait également d'un ensemble de tôles.
- L'assise : C'est la fondation sur laquelle repose le réservoir. Le toit : C'est la partie supérieure du réservoir, il est fait d'un assemblage [8].

#### III. La corrosion des bacs et des pipelines

La corrosion des pipelines et des bacs de stockage du pétrole et de gaz est la dégradation de ceci ou de leurs propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides... Il existe plusieurs formes de ce phénomène :

## 1. La corrosion externe

La corrosion externe des bacs et les pipelines est due aux phénomènes électrochimique et/ ou chimique de la surface externe de ces derniers.

Ce type de corrosion est provoqué par :

- Les défauts de revêtement
- Les insuffisances des systèmes de protection
- L'agressivité du sol (sol de faible résistivité électrique).

## 2. La corrosion interne

Pour les pipelines est principalement causée par une attaque chimique sur la surface interne du tube. Ce type de corrosion est entraîné par la présence de sulfure d'hydrogène  $H_2S$  et de dioxyde de carbone  $CO_2$  dans le gaz et la présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR) dans les oléoducs.

Pour les bacs ce type de corrosion concerne essentiellement les produits stockés susceptibles de contenir de l'eau chargée en produits corrosifs. Cette corrosion affecte principalement les points bas où l'eau peut s'accumuler.

Les zones de soudure sont des points sensibles du fait de leur hétérogénéité géométrique et électrochimique. Le risque augmente en cas de développement de bactéries sulfato-réductrices[9].

### III.1. Définition de la corrosion

Le terme corrosion vient du mot latin « corroder », qui signifie ronger, attaquer. C'est la dégradation d'un matériau sous l'action du milieu ambiant et par un processus autre que mécanique.

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. C'est le processus électrochimique d'altération d'un métal, d'une roche ou d'autres matériaux, en raison de l'oxydation. La corrosion commence lorsqu'un métal raffiné est naturellement converti en une forme plus stable telle que son état d'oxyde, d'hydroxyde ou de sulfure, ce qui entraîne une détérioration du matériau [10].

## III.2. Les facteurs de corrosion

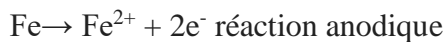
Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés comme suivant :

### 1. Les facteurs chimiques

La corrosion de l'acier dans le sol est réduite à des phénomènes électrochimiques. Elle dépend d'une part de l'agressivité spécifique du sol sur lequel le bac est posé et d'autre part de la présence de phénomènes d'électrolyse liée au type de bac. Un problème majeur de corrosion dans les réservoirs et les bacs de stockage en acier est causé par les produits chimiques acidifiant l'eau dans le pétrole brut et le gaz naturel. Les principaux facteurs qui rendent l'eau agressive sont :

#### 1.1 La teneur en oxygène

La teneur en oxygène est un paramètre important dans les processus de corrosion de l'acier. Cependant, compte tenu de la complexité des phénomènes de corrosion, le procédé est fortement dépendant de l'environnement dans lequel il se produit. La corrosion électrochimique de l'acier en présence d'oxygène se déroule selon la réaction :



L'oxygène est introduit dans les canalisations lors des opérations d'arrêt, de vidanges des équipements.

#### 1.2 La salinité

Le chlorure est un ion agressif, qui provoque souvent une corrosion locale, et lorsqu'il est présent dans les solutions, sa concentration locale provoque d'une part une acidification du milieu, et le sel d'autre part a pour effet supplémentaire d'affecter la conductivité du milieu.

#### 1.3 L'acidité

La présence d'acides dans le milieu augmente l'agressivité de l'effet de ce dernier sur les métaux.

Parmi les plus courants :

- Acide chlorhydrique HCl
- Acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 2. Les paramètres physico-chimiques

Les milieux agressifs sont caractérisés par un certain nombre de paramètres physiques et chimiques :

**2.1. Effet du pH**

La sensibilité d'un matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration de protons dans une solution augmente l'agressivité du milieu, modifiant l'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques.

**2.2 Effet de la température**

En général, lorsque la température augmente, le phénomène de corrosion s'accélère car la surface de résistance du métal diminue et la vitesse de réaction et la migration s'accroissent.

**3. Les facteurs définissant le mode d'emploi**

- a. L'état de la surface
- b. La forme des pièces
- c. Emploi d'inhibiteur
- d. Procédé d'assemblage

**4. Les facteurs dépendants du temps**

- a. Vieillessement
- b. Tension mécanique
- c. Modification des revêtements protecteurs

**5. Les facteurs métallurgiques**

- a. Composition de l'alliage
- b. Procédé d'élaboration
- c. Impuretés
- d. Traitement thermique
- e. Traitement mécanique [11].

**III.3. Différents types de la corrosion**

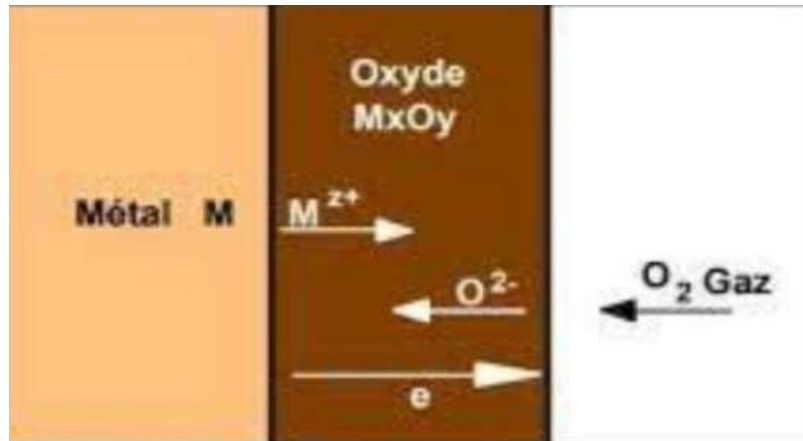
La corrosion peut prendre différentes formes et se développer à des rythmes différents, selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal. Il en résulte diverses formes de corrosion.

**1. Corrosion chimique (sèche)**

C'est la dégradation des métaux par l'environnement à de très haute température.

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs ( $O_2$ ,  $S_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ ). Au cours de cette corrosion, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte. L'action de l'oxygène reste l'exemple typique de la corrosion chimique.

Exemple :  $2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$



**Figure 10** : Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température

La corrosion chimique peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité, anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie) ; elle consiste généralement à la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles.



**Figure 11** : La corrosion chimique

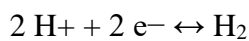
## 2. Corrosion électrochimique (humide)

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux. Caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes :

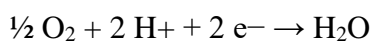
Réaction d'oxydation :  $M \leftrightarrow M^{n+} + n e^{-}$

Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

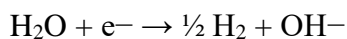
- En milieu acide et désaéré :



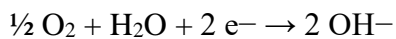
- En milieu acide et aéré :



- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



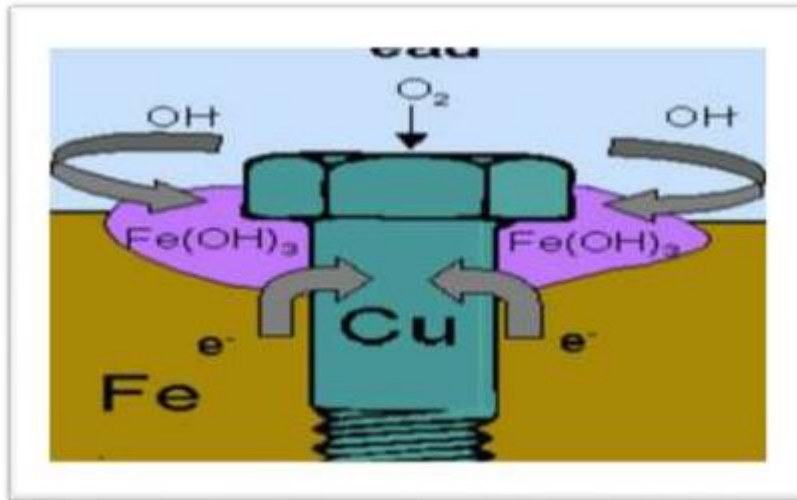
La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



La corrosion électrochimique doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher :

- ✓ **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux,
- ✓ **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions  $H^{+}$ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions  $OH^{-}$  par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...),
- ✓ **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même

✓ **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même



**Figure 12** : Schéma de corrosion accélérée du fer par couplage électrochimique fer-cuivre

### 3. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement.



**Figure 13** : Corrosion bactérienne bio-corrosion dans l'eau

Dans ce type d'attaque les micro-organismes peuvent intervenir dans la corrosion d'une ou de plusieurs façons :

- Action directe sur les taux de réaction anodique ou cathodique.

- Modification de la résistance des films métalliques par leur métabolisme ou leurs produits.
- Création de milieux corrosifs [12].

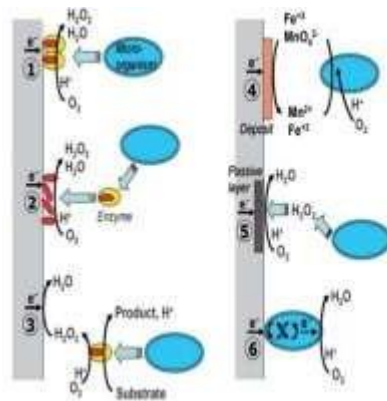


Figure 14 : Schéma de la corrosion bactérienne

### III.4. Les différentes formes de la corrosion

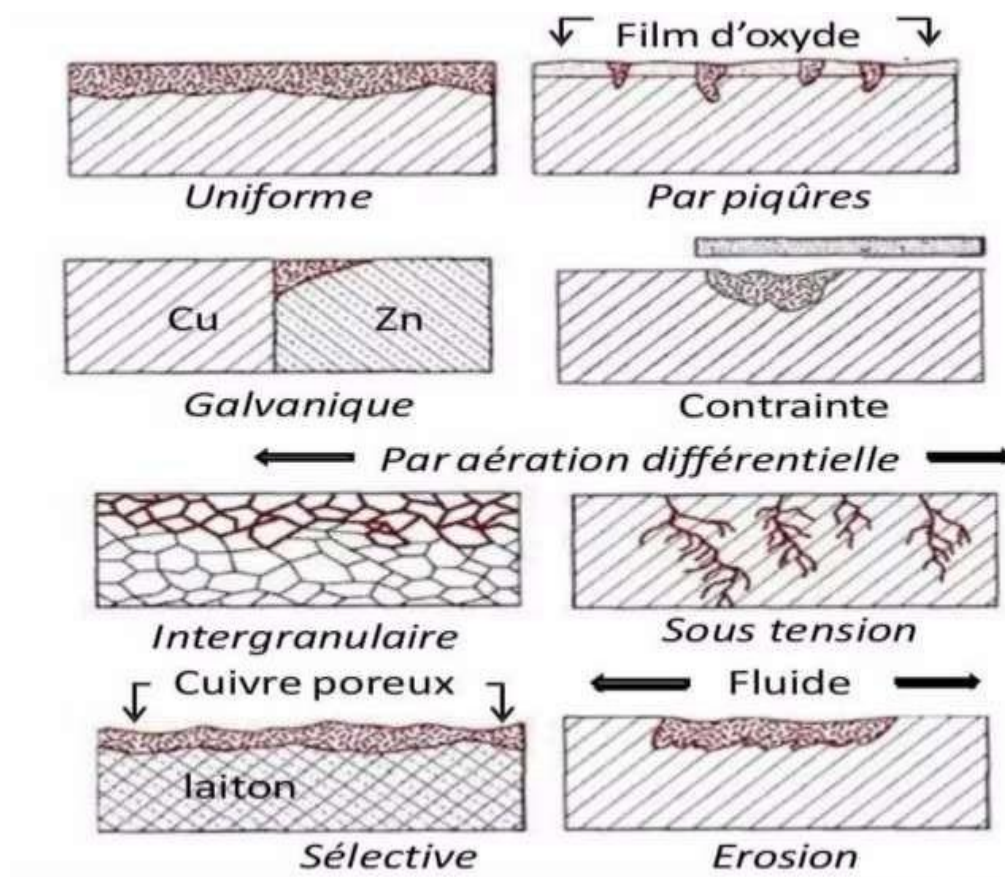


Figure 15 : Classification des différentes formes de corrosion.

## 1. La corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme résulte de l'oxydation sous forme ionique de tous les atomes constitutifs d'une surface de matériau exposée à un environnement corrosif sensiblement à la même vitesse. À une échelle macro, cela se traduit par un amincissement régulier du métal plutôt qu'une corrosion localisée.



**Figure 16 :** Exemple de corrosion généralisée.

C'est la forme de corrosion la plus classique, mais pas toujours la plus importante d'un point de vue économique ou de sécurité.

Elle se caractérise par la présence de plusieurs processus électrochimiques individuels se produisant uniformément sur toute la surface considérée.

La corrosion uniforme peut être réduite ou empêchée grâce à une sélection appropriée des matériaux, une modification ou une protection

Exemples de la corrosion uniforme :

- Corrosion des composants électroniques.
- Corrosion des conduites souterraines (composite revêtu d'asphalte).
- Corrosion des carrosseries automobiles.
- Corrosion des tubes des échangeurs de chaleur [13].

## 2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est l'attaque accélérée d'un métal passif dans un environnement corrosif sur des sites discrets où le film passif autrement protecteur s'est décomposé. Les formes courantes de corrosion localisée comprennent les piqûres sur une surface

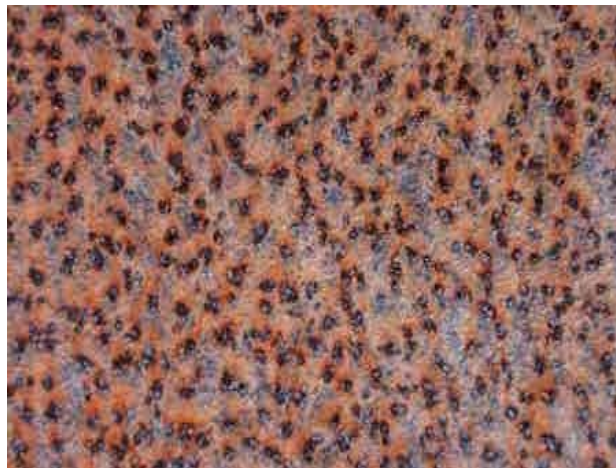
audacieusement exposée, la corrosion dans une région crevassée, protégée de l'environnement en vrac, la corrosion intergranulaire d'un alliage avec une région limite de grain sensible et la corrosion par exfoliation, qui est une forme de corrosion intergranulaire impliquant la séparation indiscrète de grains allongés par un produit volumineux de corrosion de l'enveloppe de grain.

Le processus de corrosion localisée peut être divisé en une séquence d'étapes :

- 1) initiation par décomposition du film passif.
- 2) croissance métastable de petites fosses au bord de la stabilité (métastable dans ce contexte indique que de nombreuses fosses cessent de croître à ce stade).
- 3) croissance stable de sites de corrosion localisés qui peuvent devenir assez grands.
- 4) et enfin, si les conditions le permettent, la repassivation ou la cessation de l'attaque [14].

## 2.1. La corrosion par piqûre

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. Les attaques se limitent aux crevaisons, elles sont très localisées, et peuvent aller très vite, laissant intact le reste de la surface. Les installations peuvent être percées en quelques jours sans perte de poids notable de la structure. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, des bromures et des hypochlorites. L'iode et le fluor sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d'hydrogène sulfuré aggrave le problème de piqûres en raison de la réduction systématique des normes de résistance. La présence de cations oxydants ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ , etc.) peut former des piqûres même en l'absence d'oxygène [15].

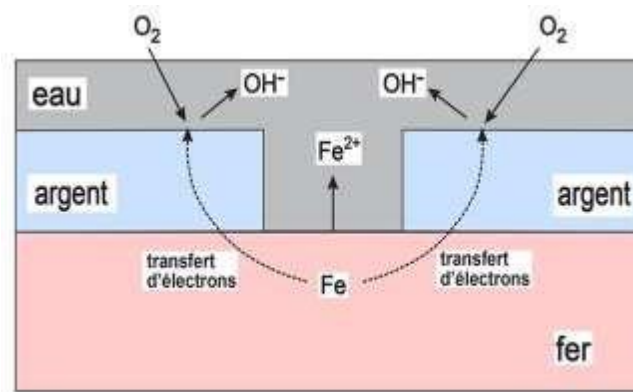


**Figure 17 :** La corrosion par piqûre

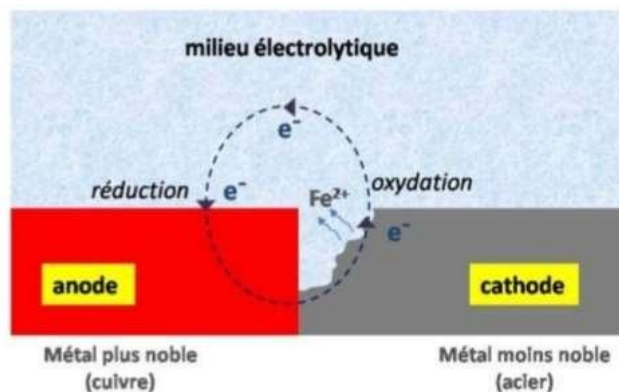
## 2.2. La corrosion galvanique

La corrosion résulte des différents potentiels de deux métaux, quand l'un est plus noble que l'autre. Cette corrosion du métal se manifeste par le développement d'un électrolyte, qui peut se produire en présence d'humidité. La présence de cet électrolyte va provoquer une corrosion galvanique et la dégradation du métal le moins noble.

Lorsqu'un métal se corrodé dans un électrolyte, les atomes du métal se séparent en ions et électrons, les ions se dissolvant dans l'électrolyte. Les charges électriques des ions et des électrons amènent le métal à acquérir un potentiel électrique. Le nombre total de réactions qui se produisent à la surface du métal détermine le potentiel de corrosion ; par conséquent, la quantité d'oxygène dispersé et la composition de l'électrolyte sont des facteurs importants [16].



**Figure 18 :** Schéma de la corrosion galvanique survenue autour d'un boulon fait d'un alliage de cuivre posé sur une plaque en aluminium.



**Figure 19 :** Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

### 2.3. La corrosion caverneuse

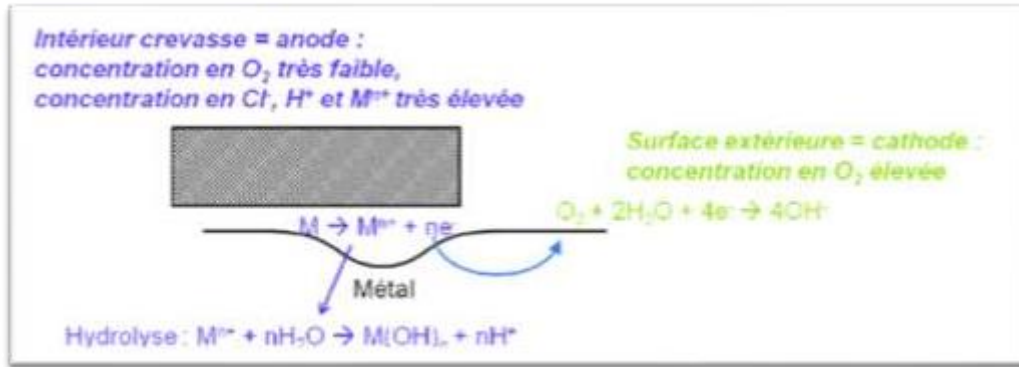
La corrosion caverneuse fait référence à la corrosion localisée qui se produit au niveau de la crevasse ou de l'espace entre deux ou plusieurs métaux d'assemblage. La corrosion caverneuse est un type de corrosion par piqûres qui se produit spécifiquement dans la région à faible débit d'une crevasse. Ce type d'attaque est généralement associé à de petits volumes de solution stagnante causés par des trous, la surface des joints, des joints à recouvrement, des dépôts de surface et des crevasses sous les têtes de boulons et de rivets. Les dommages ont lieu en raison de la différence de concentration des constituants, principalement l'oxygène, dans les surfaces concernées. La corrosion caverneuse peut progresser très rapidement (des dizaines à des centaines de fois plus vite que le taux normal de corrosion générale dans la même solution donnée).



**Figure 20 :** La corrosion caverneuse.

La corrosion caverneuse est minimisée par :

- La corrosion caverneuse peut être évitée en utilisant des joints soudés au lieu de joints rivetés ou boulonnés.
- Utiliser les bons métaux et alliages qui sont moins sensibles à la corrosion.
- Éviter les agents dans le milieu qui provoquent des piqûres concevoir le système et les composants de sorte qu'aucune crevasse ne soit présente.

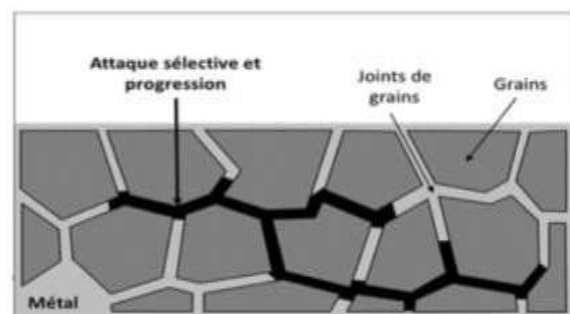


**Figure 21** : Schéma du mécanisme de corrosion cavernueuse.

- Au départ, il n'y a aucune différence entre la cavité et la surface dans son ensemble.
- Les choses changent lorsque la cavité se trouve appauvrie en oxygène.
- Un ensemble de réaction électrochimique se produit dans la caverne causant une augmentation de la concentration en  $Cl^-$  et la diminution de pH local, jusqu'à ce que la passivation ne puisse plus se produire.
- Alors le métal dans la caverne subit une corrosion uniforme [17].

#### 2.4. La corrosion intergranulaire

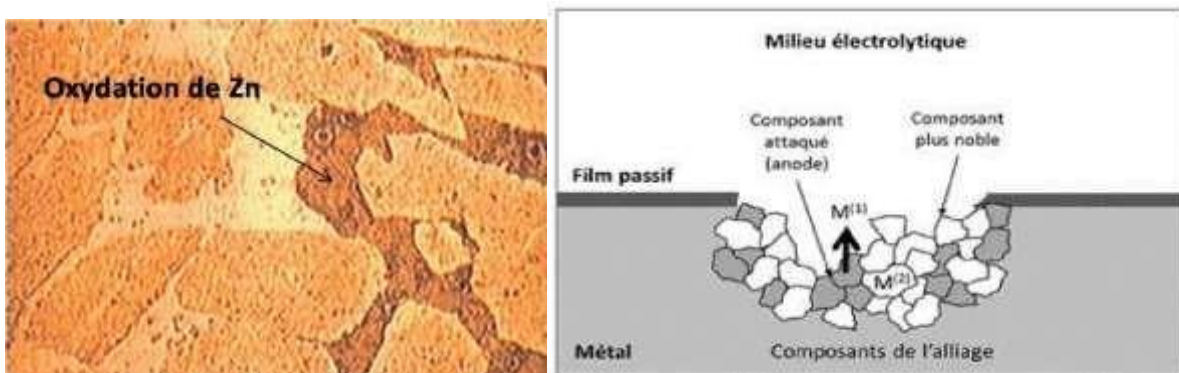
La corrosion intergranulaire (IGC), également connue sous le nom d'attaque intergranulaire (IGA), est une forme de corrosion où les limites des cristallites du matériau sont plus sensibles à la corrosion que leur intérieur. C'est une corrosion sélective le long des joints de grains d'un matériau. Dans certains alliages et dans certains environnements. Ce type de corrosion est particulièrement courant dans certains aciers inoxydables [18].



**Figure 22** : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique

## 2.5. La corrosion sélective

La corrosion sélective est l'élimination d'éléments d'alliages solides par des processus de corrosion. L'exemple le plus connu est la dézincification du laiton, où le zinc est lixivié sélectivement à partir d'un alliage cuivre-zinc-laiton. Ce processus crée une structure de cuivre poreuse fragile. L'élimination sélective du zinc peut être effectuée de manière uniforme ou topique[19].



**Figure 23:** Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

## 2.6. La corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte (flexion, traction, résiduelle à la suite d'un traitement thermique), et d'un environnement corrosif. Chacun des paramètres pris isolément (contrainte ou milieu corrosif) n'aurait pas d'effet aussi important.

La propagation des fissures dues à la corrosion sous contrainte se produit toujours le long des joints de grain. Cette corrosion se caractérise par des fissures qui se propagent dans la direction perpendiculaire à la contrainte.



**Figure 24 :** Corrosion sous contrainte d'un alliage cuivreux

Les fissures sont initiées, la plupart du temps, par des défauts de surfaces (souvent des piqûres de corrosion)[20].

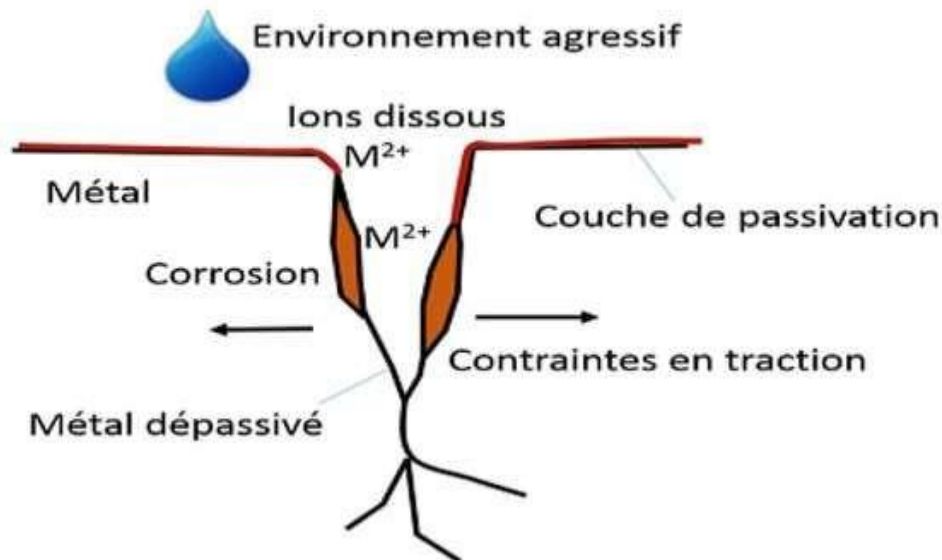


Figure 25 : Processus de la corrosion sous contrainte.

## 2.7. La corrosion par érosion

La corrosion par érosion est l'effet combiné qui se produit en raison de la corrosion et de l'érosion et est causée par l'écoulement rapide de tout fluide turbulent sur une surface métallique. Les piqûres, que l'on trouve souvent sur les surfaces intérieures des tuyaux, sont la principale cause de turbulence.

Le taux d'érosion augmente dans des conditions turbulentes et peut entraîner des fuites dans les tubes et les tuyaux.

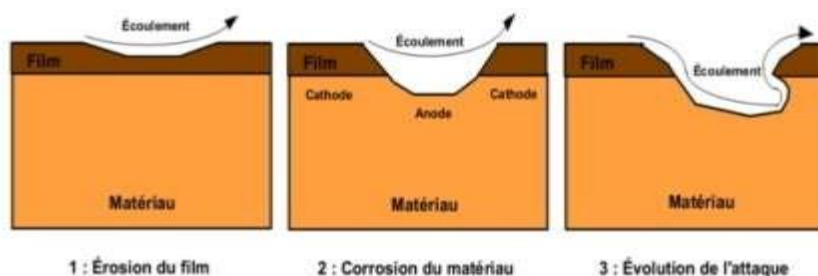


Figure 26 : Représentation schématisée du phénomène de corrosion-érosion.

La corrosion par érosion peut également résulter d'une mauvaise fabrication. Lorsque les bavures dans les tubes ne sont pas retirées lors de l'installation, ces bavures internes provoquent des turbulences localisées et entravent l'écoulement régulier du fluide.

L'érosion-corrosion frappe de nombreux équipements : pompes centrifuges, tuyères de navires, cuves de mélange etc. et finit par les mettre hors d'usage alors qu'ils sont essentiels à de nombreux processus comme par exemple le refroidissement, la propulsion et le mélange [21].



Figure 27 : Photo de corrosion par érosion.

## 2.8. Corrosion par frottement

La corrosion par frottement peut être définie comme une transformation irréversible d'un matériau résultant d'une interaction de surface physico-chimique et mécanique simultanée se produisant dans un contact tribologique. Pour que la corrosion par frottement se produise, il est nécessaire que le contact entre les surfaces de deux matériaux soit soumis à une certaine charge et à un déplacement cyclique de faible amplitude.

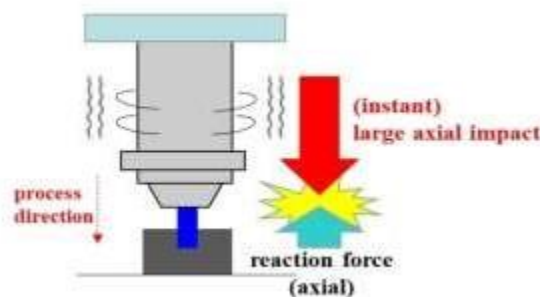


Figure 28 : Défaillance du roulement à billes à contact oblique

En raison de la rupture du matériau et de la formation de débris, la surface fraîche est exposée à l'air et est ensuite sujette à l'oxydation. Dans le cas de l'acier, l'oxyde de fer est très dur et agit donc comme un abrasif. Comme les particules ne peuvent pas échapper au contact, elles initient l'usure abrasive et l'oxydation subséquente et le processus se poursuit. Cela peut entraîner des volumes d'usure élevés, par rapport aux modes d'usure abrasifs ou adhésifs indépendamment [22].



Figure 29 : Corrosion par frottement

## 2.9. La corrosion par fatigue

Ce phénomène se produit sous l'action conjuguée de l'environnement et d'une sollicitation cyclique. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau à la fatigue. Elle est généralement transgranulaire et ne présente pas de ramification.

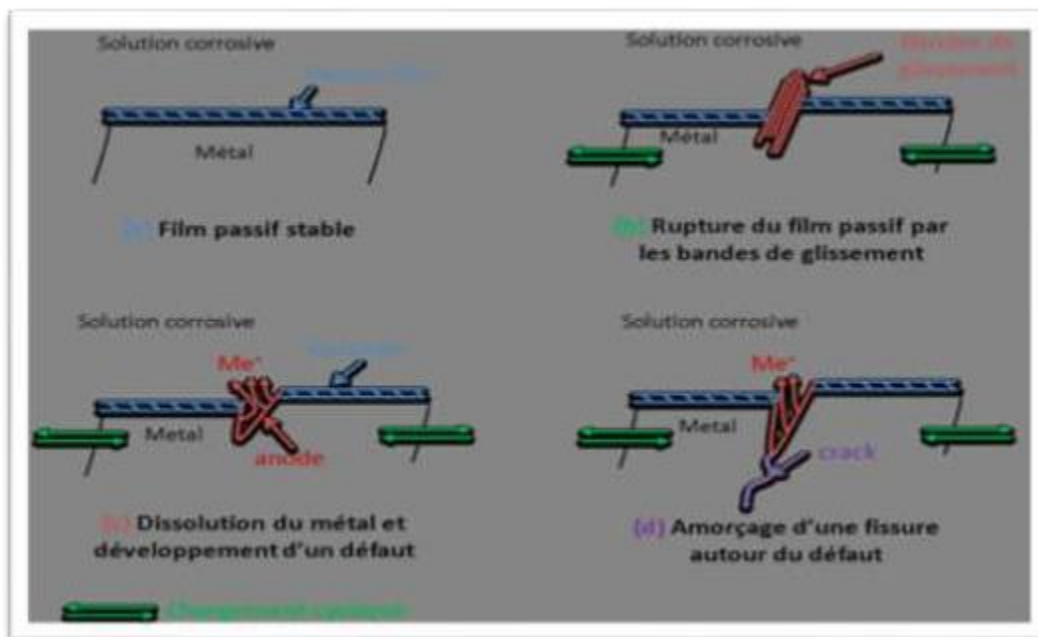


Figure 30 : Scénario d'amorçage des fissures en fatigue corrosion de l'acier inoxydable.

La corrosion par fatigue peut être évitée :

- En minimisant les vibrations et les fluctuations de pression
- En utilisant des alliages performants résistants à la fatigue corrosion
- En utilisant des revêtements et des inhibiteurs pour retarder l'initiation des fissures de fatigue par corrosion [23].



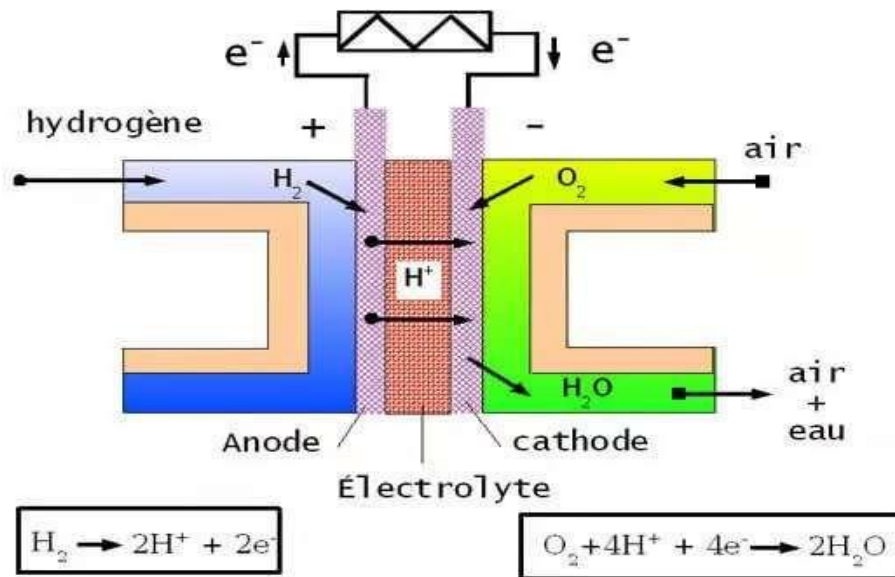
Figure 31 : Corrosion par fatigue

### 2.10. La fragilisation par l'hydrogène

C'est la fragilisation d'un matériau sous l'influence de l'hydrogène. La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau, l'atome d'hydrogène peut provoquer plusieurs types de dégâts :

- précipitation sous forme d'hydrides : c'est le cas du titane et d'autres métaux très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène (Ta, Zr, V, PCI...).
- recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y recombinaison. On peut alors atteindre des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursouffures, des cohésions en « marches d'escalier » ou même des éclatements (hydrogène blistering).

- fragilisation (hydrogen embrittlement) : par interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation plastique du métal qui devient fragile. La rupture différée des aciers en est l'exemple le plus classique[24].



**Figure 32 :** Principe de fonctionnement d'une pile à combustible



**Figure 33 :** Exemple de corrosion par hydrogène.

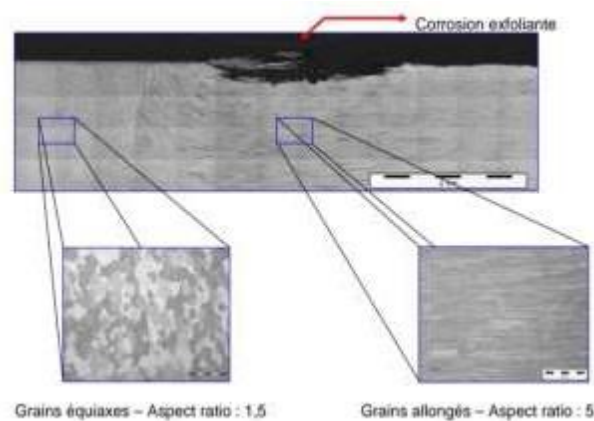
### 2.11. L'exfoliation

La corrosion par exfoliation est un type d'attaque souterraine que l'on trouve généralement dans les matériaux minces et fortement travaillés.



**Figure 34 :** Exemple de la corrosion exfoliante

Lorsque la corrosion intergranulaire a lieu dans un métal avec une structure granulaire, il se propage à l'intérieur, parallèlement à la surface du métal. Le produit de corrosion formé est environ cinq fois plus volumineux que le métal consommé, et il est piégé sous la surface. En conséquence, une contrainte interne est produite qui sépare les couches de métal sus-jacentes, d'où le nom d'exfoliation. Il s'agit d'une forme dangereuse de corrosion car la séparation du métal non corrodé réduit rapidement la capacité de charge. L'action de division expose continuellement le métal sans film, de sorte que le taux de corrosion n'est pas autolimitant [25].



**Figure 35 :** Influence de la morphologie (ratio des grains) sur la sensibilité à l'exfoliation.

## 2.12 Corrosion filiforme

Les métaux avec des revêtements ou des films semi-perméables peuvent subir un type de corrosion entraînant de nombreux filaments filiformes sinueux de corrosion sous les revêtements ou les films. Les conditions essentielles pour cette forme de corrosion à développer sont généralement une humidité élevée (65 à 95% d'humidité relative à température ambiante), perméabilité à l'eau suffisante du film, stimulation par des impuretés,

et la présence de défauts de film (dommages mécaniques, pores, couverture insuffisante des zones localisées, des bulles d'air, des cristaux de sel ou de la poussière particules).

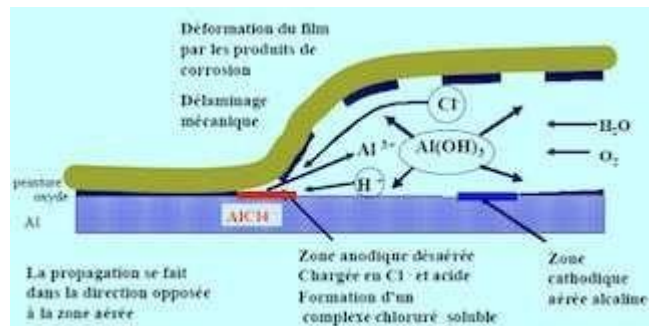


Figure 36 : Représentation schématique de corrosion filiforme sur support Al recouvert d'une peinture

Les filaments filiformes de corrosion se propagent en zigzag. Les filaments mesurent de 0,1 à 0,5 mm de large et grandissent régulièrement, mais ne se croisent pas. Chaque filament a une tête active et une queue inactive. Si une tête qui avance rencontre un autre filament, il est détourné et commence à se développer dans une autre direction.

Sur l'acier, la queue est généralement brun-rouge et la tête est bleu [26]



Figure 37 : Corrosion filiforme.

## Conclusions

La corrosion est un problème qui peut toucher les bacs de stockage et les pipelines utilisés dans l'industrie pétrolière. Ces structures sont souvent exposées à des environnements corrosifs tels que les produits chimiques agressifs, l'eau salée ou même les constituants du produit acheminer ou stocker.

## Références

- [1] : M. KARDACHE & A. LOUNIS, Exploitation d'une Station de pompage, Département mécanique Pétrolière et Transport des HC, Ecole d'Arzew, IAP, Novembre 2015.
- [2] : G. Gantier et E. Gambart Delignière, Les pipelines, 1977.
- [3] : Référentiel matière liquide de la division exploitation.
- [4] : F. ROPITAL, Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière, 2017.
- [5] : Cours Technologie des parcs de stockage, Département Génie des Transports U.M. Constantine
- [6] : R. CHAMAYOU, Réservoirs métalliques : stockage des liquides à température ambiante
- [7]: M. KARDACHE & A. LOUNIS, Stockage .
- [8] : M. INERIS. Etude sur les équipements de réservoirs de stockages de liquides et de gaz liquéfiés.
- [9] : Étude de l'agressivité des sols et des eaux de la ville de Cayenne. Institut français d'Amérique tropicale. Département de la Guyane.
- [10] : M. HÉLIE. Université d'Evry – Val d'Essonne département Sciences des Matériaux Cours Matériaux métalliques phénomènes de corrosion.
- [11]: A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion, 2010.
- [12] : Cours « corrosion et protection, Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var. L. Selwyn
- [13]: A. Groysman 2010 édition. Corrosion for Everybody.
- [14]: H. Kaesche, Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems», Springer, 2003.
- [15] : Multimedia corrosion guide. INSA Lyon laboratoire <https://www.cdcorrosion.com>
- [16] : L.Selwyn, comprendre la corrosion galvanique,<https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/formations-apprentissage/ateliers-en-personne/corrosion-galvanique.html> Comprendre la corrosion galvanique
- [ 17]: D. Callister, Jr. G. Rethwisch , materials science and engineering
- [18] : M. HÉLIE. Université d'Evry – Val d'Essonne département Sciences des Matériaux. Cours, Matériaux métalliques phénomènes de corrosion
- [19] : Qu'est-ce que la lixiviation sélective ? <https://material-properties.org/fr/quest-ce-que-la-lixiviation-selective-corrosion-selective-definition/>
- [20] :M. HÉLIE. Université d'Evry – Val d'Essonne département Sciences des Matériaux
- [21] : Cours, Matériaux métalliques phénomènes de corrosion.
- [22] : Pierre R. Roberge. Érosion corrosion 2004
- [23]: Christian Vargel in Corrosion of Aluminium .(Second Edition), 2020

**[24]** : Dr. Lyes BIDI Cours Mécanique de la rupture fatigue – Expertise

Multimedia corrosion, INSA Lyon laboratoire <https://www.cdcorrosion.com>

**[25]**: Exfoliation Corrosion Mechanism: Interplay between Intergranular Corrosion and Stress Corrosion Cracking during Exfoliation Corrosion of <https://www.scientific.net/MSF.519-521.693>

**[26]** : A. Even. Compréhension des mécanismes d'inhibition de la Corrosion dans le cadre de revêtements hybrides pour Pièces aéronautiques, 2020.

# ***Chapitre II***

***Méthode de protection  
contre la corrosion***

***Des bacs et des pipelines***

## **I. La protection contre la corrosion**

La tâche principale de la protection contre la corrosion est de minimiser les dommages causés au composant par l'action de celle-ci. Étant donné que la résistance absolue à la corrosion ne peut jamais être atteinte, le défi consiste à assurer une protection adéquate pendant la durée de vie du composant à protéger. La force motrice de la corrosion (c'est-à-dire le type et l'intensité) dépend toujours de l'oxydabilité du métal respectif. Cette force motrice est généralement décrite par le potentiel électrochimique du métal. Cela signifie que pour prévenir la corrosion, les processus électrochimiques qui la favorisent doivent être efficacement évités. En pratique, il y a deux façons de le faire :

- 1) Protection active du métal en augmentant la stabilité électrochimique : Cela peut être réalisé, par exemple, par certains inhibiteurs de corrosion. Ces additifs spéciaux offrent la possibilité de lier chimiquement des milieux corrosifs tels que l'oxygène, l'eau et le sel et de ralentir ainsi le processus de corrosion.
- 2) Protection passive du métal à travers des revêtements et des revêtements non métalliques (couches de conversion) : Le blocage dit physique – c'est-à-dire la séparation entre le métal et l'environnement par une couche appliquée sur le composant offre une protection contre les milieux corrosifs.

## **II. Méthode de protection contre la corrosion**

### **1. Le choix des matériaux**

Pour empêcher la corrosion de la façon la plus simple est de choisir le métal adéquat, et parmi ces métaux on a l'acier inoxydable ou l'aluminium. Les innovations constantes et le développement de nouveaux alliages de nickel, d'acier et de titane rehaussent les niveaux de protection contre la corrosion.

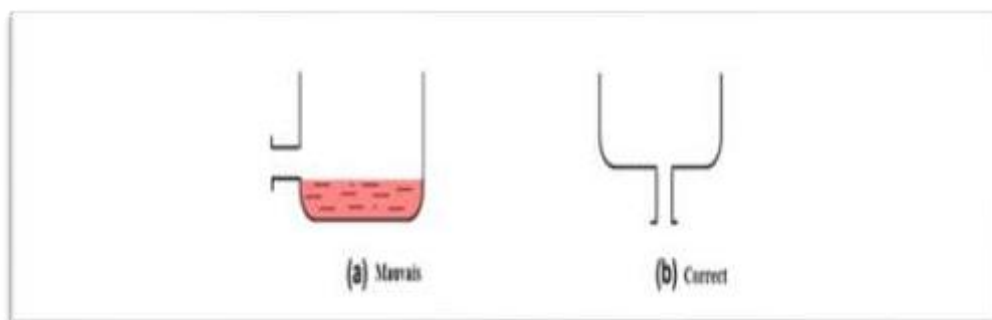
La protection devient plus performante et ces métaux peuvent être utilisés pour réduire l'utilisation de moyens de protection supplémentaire

## 2. Prévention par une forme adaptée des pièces

Une bonne mise en forme de la pièce peut réduire le risque de corrosion car la forme de celle-ci peut avoir une importante influence sur sa durée de vie, ci-dessous des exemples vont nous le montrer

### a. Zone humide

Dans l'industrie chimique, les récipients doivent être complètement vides lorsqu'ils ne sont pas utilisés. La réduction du risque de corrosion des réacteurs chimiques lors des arrêts est illustrée par une vidange incomplète (Fig. 38.a), qui favorise la corrosion, et une vidange complète (Fig. 38.b), qui réduit le risque de corrosion.

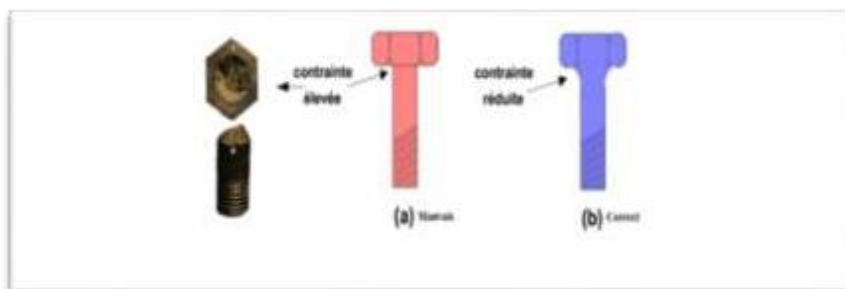


**Figure 38** : a : vidange incomplète ; b : vidange complète

### b. Contrainte

Dans une pièce, la susceptibilité à la corrosion sous contrainte est influencée par la répartition de ces contraintes.

Le choix d'une forme arrondie (39.b) près de la tête d'une vis peut éviter la concentration des contraintes.



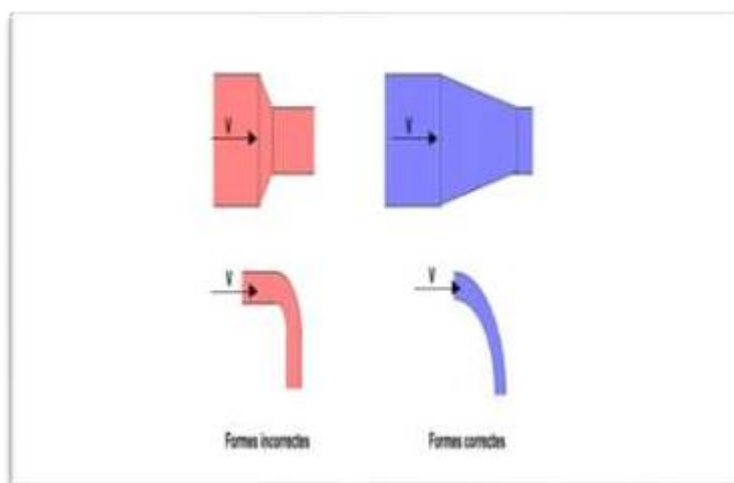
**Figure 39** : a : Forme non arrondie ; b : Forme arrondi

Cependant des contraintes résiduelles sont souvent introduites dans les pièces à la suite de l'usinage, un traitement thermique approprié peut les réduire quelle que soit la géométrie.

### **C. Écoulement des fluides**

Le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation peut être réduit par une conception juste soignée de l'écoulement des fluides.

Le changement brusque de direction doit être évité. Le rayon de courbure de tube doit être supérieur à trois fois son diamètre.



**Figure 40** : Exemple de formes correct et incorrect de tubes

### **E. Endroit inaccessible**

Les fentes et autres endroits inaccessibles permettent la formation de piles d'aération et amènent la corrosion cavernueuse. Une fente due à un joint mal dimensionné par exemple employer des pièces soudées, est souvent préférable à celui d'assemblages vissés.

### **C. Contact entre matériaux différents**

Le contact électrique et électrolytique entre des métaux dissemblables forme une pile galvanique, accélérant la corrosion du métal le moins noble. Ce type de corrosion peut être évité en choisissant les bons matériaux et en séparant les différents métaux avec des isolants (figure 40.a).

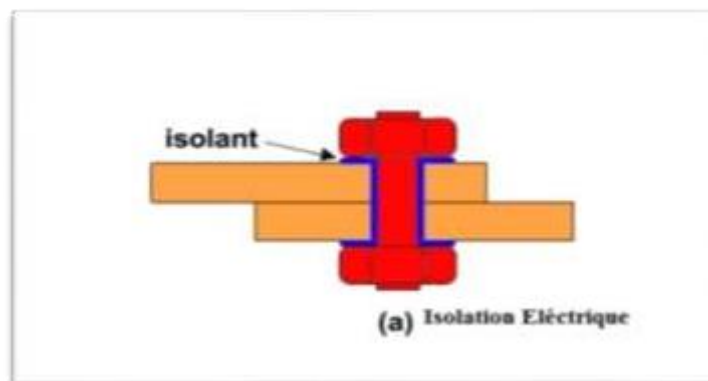


Figure 41.a : Contact de métaux séparés par un isolant.

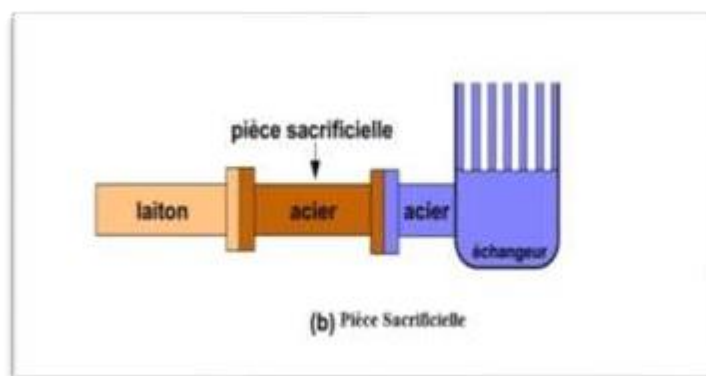


Figure 41.b : Contact de métaux séparés par pièces sacrificielle.

Dans les grands systèmes industriels, les différents métaux ne peuvent pas être toujours séparés électriquement.

Le problème dans certains cas peut être résolu par l'emploi des pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables.

Exemple, la figure (40.b) représente une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un échangeur de chaleur en acier [1].

### 3. Protection par revêtements

Les revêtements représentent une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif, de leur qualité ainsi que de l'intégrité du revêtement.

Les principales qualités d'un revêtement anticorrosion sont :

- Une bonne résistance aux acides, aux bases et aux sels.
- Une bonne résistance à l'humidité et aux U.V.
- Une bonne adhérence sur support.
- Une application facile.
- Une épaisseur suffisante (au moins 40 µm).
- Un séchage rapide pour éviter la détérioration par les agents chimiques.

Pour assurer une bonne adhérence et une bonne efficacité, il est nécessaire de préparer les surfaces par décapage [2].

### **3.1. Le décapage**

On entend par décapage la méthode par laquelle on élimine les couches de certaines matières sur les surfaces métalliques comme le zinc, laiton, le fer, acier et autres.

Il permet de mettre la surface à nu pour la rénover, mais aussi pour l'amélioration de l'adhésion des produits sur les surfaces à décapé.

Pour le décapage des supports métalliques on utilise deux techniques :

#### **a. Décapage mécanique**

Le décapage mécanique est utilisé pour éliminer les couches chimiques, adhérentes à la surface comme les oxydes, produits de corrosion revêtements de protection anciens...

Le décapage mécanique peut se faire par des différentes méthodes telles que grattage, grenaille, microbillage, brossage, sablage... Ces opérations peuvent être sèches comme le grenailage, ou humide comme le sablage humide.

Il existe de nombreux types d'abrasif parmi eux : grenaille métallique, abrasifs minéraux naturels (sable, silex), abrasif synthétique (verre, nylon).

### b. Décapage chimique

Le décapage chimique est une technique permettant d'enlever des substances indésirables sur une surface métallique en utilisant des produits chimiques spécifiques. Cette technique est couramment utilisée dans l'industrie pour enlever la peinture, la rouille, les résidus de soudure, les taches et les couches d'oxydation sur des pièces métalliques.

Il existe 2 types de revêtement :

- Les revêtements métalliques
- Les revêtements non métalliques [3].

#### - Les revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont les plus utilisés pour protéger l'acier, spécialement contre la corrosion atmosphérique et ceci en déposant une couche d'un autre métal de potentiel électrochimique inférieur au métal qu'il doit protéger. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques

- Revêtements nobles ou cathodiques.
- Revêtements moins noble anodiques ou sacrificiels [4].

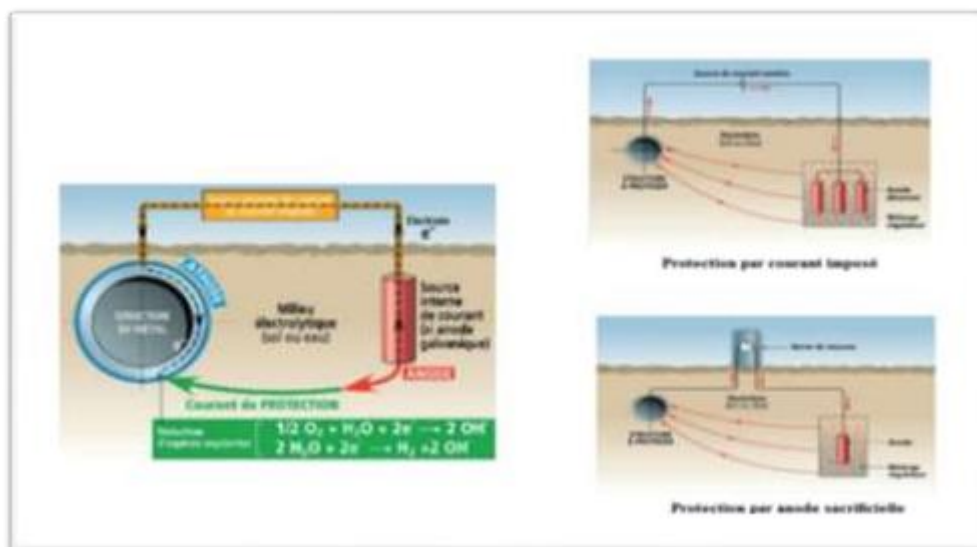


Figure 42 : Schéma des types de revêtement métalliques.

## **- Revêtement non métallique**

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre l'oxygène de l'air, et doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et aux gaz, grande adhérence et stabilité chimique.

Le revêtement non métallique est divisé en 3 parties

### **1.1-Inorganique**

#### **➤ Email :**

En plus de son intérêt décoratif, l'émaillage protège les métaux contre la corrosion dans de nombreux milieux en raison de son imperméabilité à l'eau et à l'oxygène.

#### **➤ Ciment et béton :**

Il agit comme un isolant entre l'élément ou la structure à protéger et l'extérieur .sa faible porosité assurant la protection des pièces métalliques contre la corrosion [5].

### **1.2-Organique**

#### **➤ Peinture**

La peinture est le moyen le moins cher et le plus simple de prévenir la corrosion. L'importance de la peinture va bien au-delà des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des articles en acier et de nombreux articles faits d'autres matériaux sont protégés par de la peinture. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches de peinture un primaire, permet un accrochage au substrat métallique et assure donc la résistance à la corrosion et une couche de finition sert à protéger la couche primaire de l'humide et des gaz et assure l'esthétique (couleur, aspect, ...) [6].

#### **a. Le liant**

C'est le produit principal de la peinture il est constitué de produits macromoléculaires (résines synthétiques) qui assurent la cohésion du film et son adhérence au substrat

**b. Le solvant**

Le solvant est l'élément volatile de la peinture c'est un liquide organique ou aqueux qui permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. Son évaporation assure le séchage de la peinture sur métal [7].

**c. Les pigments**

Sont des composés que l'on ajoute aux peintures pour donner de la couleur, ils agissent comme inhibiteurs de corrosion. Se composent généralement des oxydes métalliques [8].

**d. Les additifs et les charges**

Sont destinées à modifier certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de superficielle. Elles peuvent également améliorer certaines propriétés de films tels que la résistance à l'abrasion [7].

➤ **Matière plastique**

L'utilisation des revêtements plastique, s'accommode bien pour la protection contre la corrosion des métaux

Ces matières (généralement du PVC) appelé aussi gainage est effectué par bain ou par projection et permet de protéger des pièces en acier (fil pour clôtures), en cuivre (tuyaux de plomberie) [9]

**1.3- Revêtements Chimique**

Les revêtements chimiques sont utilisés pour améliorer la durabilité et les performances de l'acier, du béton et d'autres matériaux de construction au niveau industriel ou commercial.

Ils font appel à une réaction chimique pour créer à la surface de la pièce une couche de sel neutre imperméable et parfaitement adhérente. Cette protection réalise une excellente base pour une finition ultérieure [10].

#### **4. Protection électrochimique**

La protection électrochimique est une technique de protection contre la corrosion obtenue par contrôle électrique du potentiel de corrosion.

Elle consiste à réduire la vitesse de corrosion. Quand elle est appliquée industriellement, cette méthode peut être coûteuse mais efficace sur une longue durée [11].

##### **1-Protection cathodiques :**

La première utilisation de la protection cathodique remonte à l'année 1824, lorsque Humphry Davy a obtenu la permission de commencer des expériences pratiques sur le revêtement en cuivre des navires de guerre. Ces expériences ont été menées à base navale de Portsmouth. Davy a attaché des plaques de zinc et de fonte aux navires gainés de cuivre pour le protéger contre la corrosion.

La protection cathodique est une technique de « protection active » contre la corrosion d'un matériau métallique au contact d'un électrolyte (milieu aqueux conducteur ionique comme les eaux, Les sols, le béton). Il s'agit d'un système de prévention électrochimique basé sur la diminution du potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative.

Le courant de protection cathodique peut être appliqué par l'un des deux systèmes :

##### **a. Protection par anode réactive ou sacrificielle**

L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique entre deux métaux de noblesse différente, le premier est le métal à protéger qui joue alors le rôle de la cathode et le deuxième est l'anode réactive ou sacrificielle. L'anode sacrificielle doit donc posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut préserver. Pour protéger l'acier, par exemple on utilise le magnésium, le zinc et l'aluminium, ainsi que leurs alliages [12].

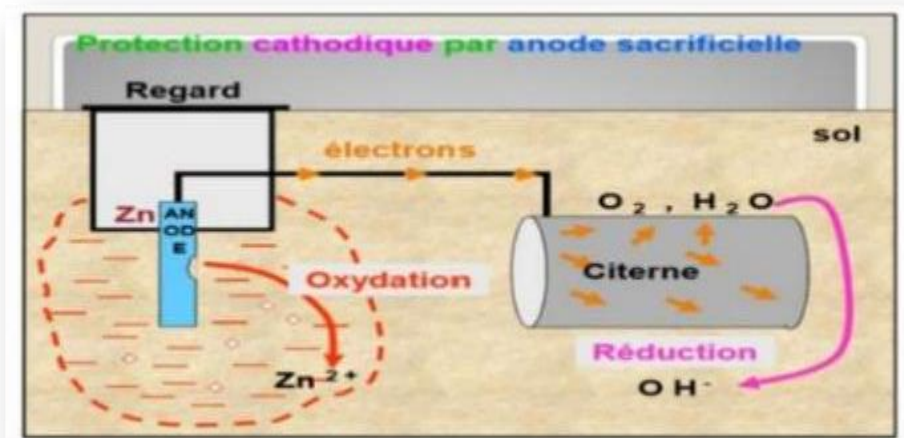


Figure 43 : Schéma de protection par anode sacrificielle.

### b. Protection par courant imposé

Dans les installations de protection cathodique par courant imposé, l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir ».

Cette méthode offre l'avantage de pouvoir Régler la tension (ou le courant) en fonction des besoins. Ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. En revanche, la protection par courant imposé nécessite une ligne électrique et demande un entretien continu. Pour protéger selon cette méthode des structures enterrées (conduites de gaz, câbles à haute tension) [13].

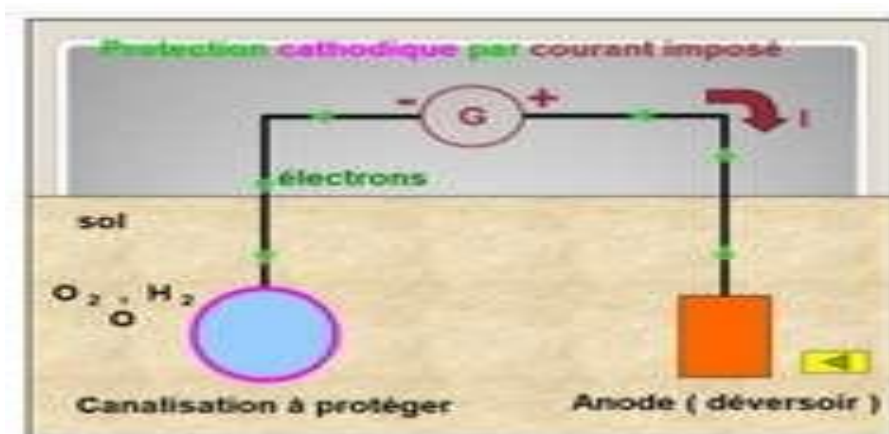


Figure 44 : Schéma de protection cathodique par courant imposé.

## 2. Protection moins noble anodiques ou sacrificiels

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique.

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivalent à la densité de courant passif, qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant, même en l'absence de revêtement organique. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [14].

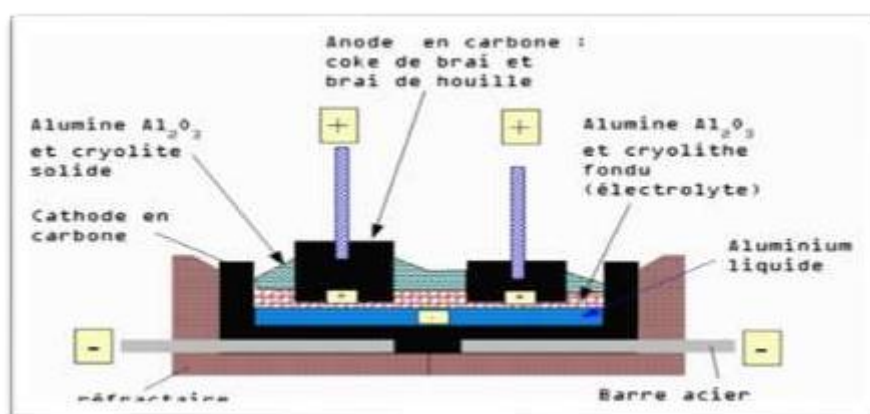


Figure 45: Principe de la protection anodique d'un métal passivables.

## 3. Protection par inhibiteur

Selon et conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration".

Les inhibiteurs sont des produits chimiques ajoutés en petites quantités au milieu pour réduire la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger en formant directement ou indirectement une couche sur la surface métallique. Par conséquent, cela ne change pas réellement la nature ou la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et les réactifs.

Les inhibiteurs sont utilisés dans les usines de décapage, l'industrie mécanique et électronique (inhibiteurs volatils), l'industrie pétrolière (huiles et carburants), la tuyauterie, l'industrie alimentaire, etc.

L'inhibiteur doit satisfaire à un certain nombre de critères :

- 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 primordiale du dispositif) 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, forage, Filetage [15].

### 3.1. Classification des inhibiteurs :

La figure (46) présente la différente classe d'inhibiteurs.

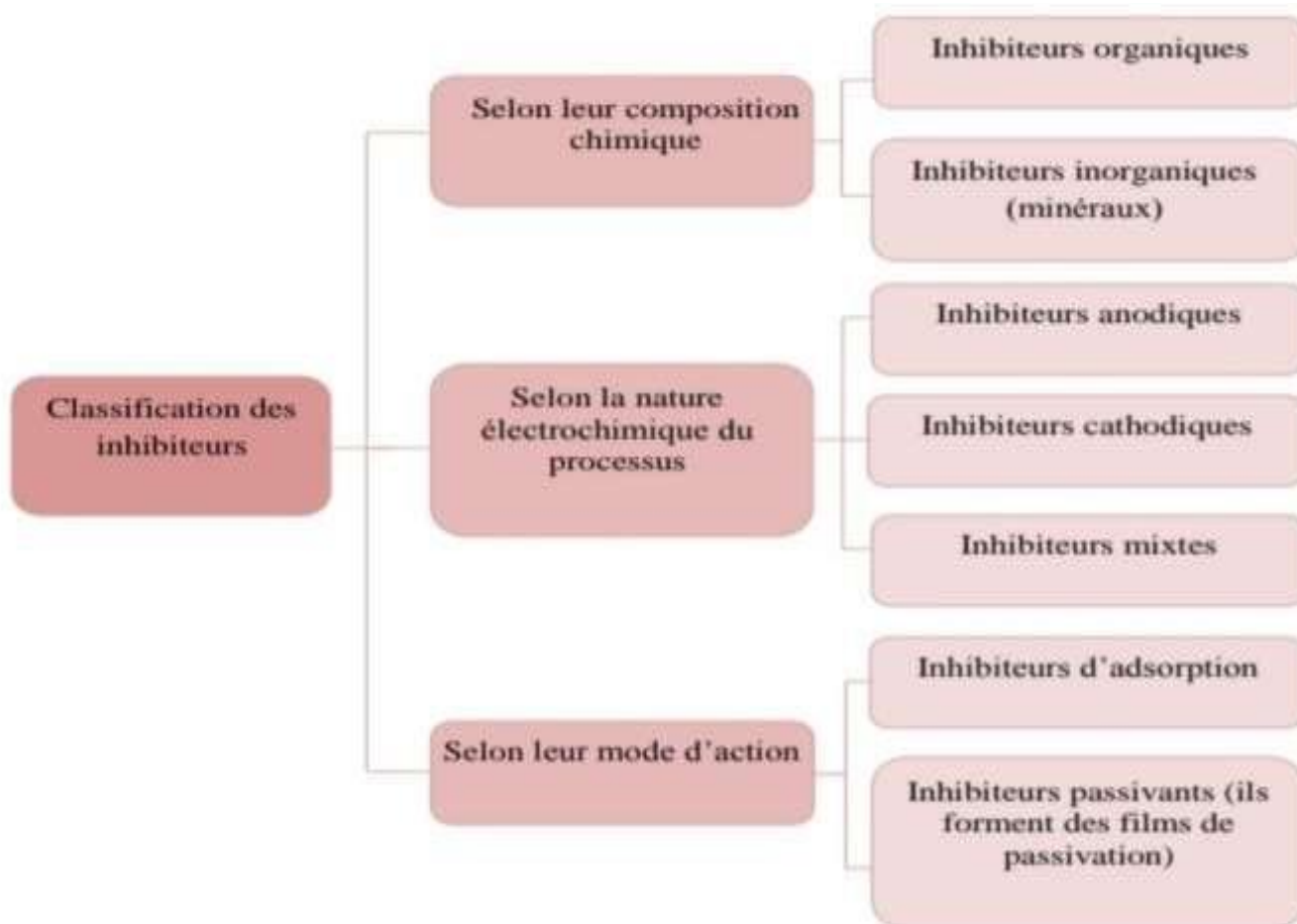


Figure 46 : Classification des inhibiteurs

**-Selon la composition chimique**

**a. Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques sont très importants par rapport aux autres inhibiteurs leurs efficacités dépendent de la structure, de la concentration et des propriétés chimiques de la couche formée dans des conditions spécifiées.

De nombreux composés organiques ont la faculté ou peuvent être utilisés comme inhibiteurs, et ceci à partir d'une molécule mère ayant un certain pouvoir inhibiteur, on a toujours la possibilité de synthétiser d'autres composés afin d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou quelques un de leurs propriétés physiques comme : solubilité, pouvoir mouillant, densité ou température d'ébullition etc. Selon la nature d'hétéroatome, représentant le centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal [16].

**b. Les inhibiteurs inorganiques**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en Milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont Leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les Principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^-$  tels les chromates, molybdates, Phosphates, silicates, Les cations sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et ceux qui forment des sels Insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$  [17].

**-Selon le mode d'action**

**a. Inhibiteur passivant**

Les inhibiteurs passivant ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal ou la pièce corrodée et les molécules de l'inhibiteur.

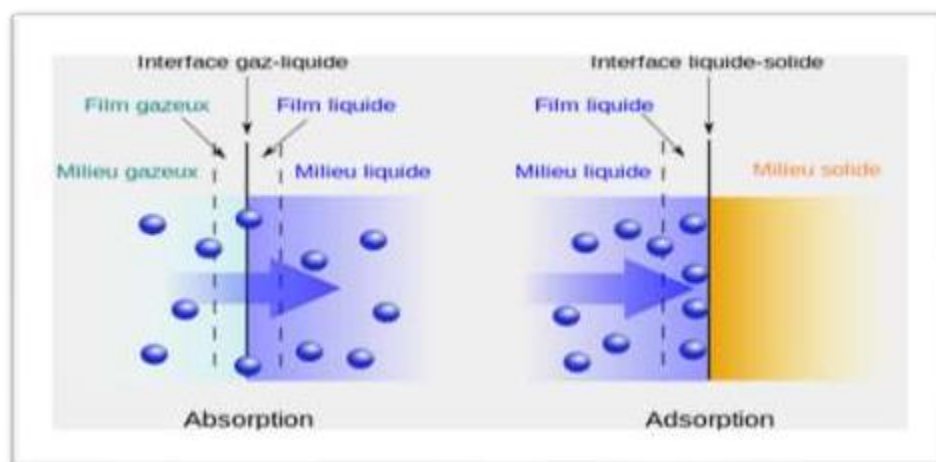
Ce genre d'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant

- Les ions oxydants comme  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

**b. Inhibiteur d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à

Proximité, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte donc à la description de sa porosité.



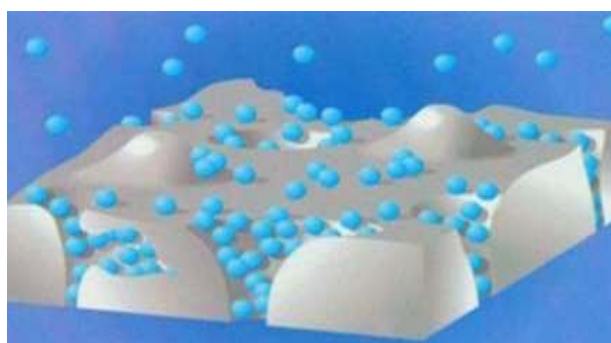
**Figure 47** : Schéma explicatif de l'adsorption et de l'absorption

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption

(Formation de liaisons faibles) et la chimisorption [18].

### **b.1. L'adsorption physique ou physisorption**

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement adsorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [19].



**Figure 48** : La Physisorption

## **b.2. Chimisorption**

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination. Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se reproduire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons [20].

## **b.3. Les inhibiteurs verts**

Les inhibiteurs verts de corrosion ont un grand intérêt, car la prise de conscience environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les Inhibiteurs de corrosion habituels à cause de leur toxicité. Les produits naturels sont une bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contenant les éléments nécessaires tels que O, C, N et S, qui sont actifs dans les composés organiques, facilitant l'adsorption de ces composés sur des métaux ou des alliages pour former un film qui protège la surface et empêche la corrosion. Le développement de la chimie verte et des technologies de la chimie verte offre de nouvelles méthodes de synthèse différentes substances (polymère, extrait de plante, acide aminé, liquide, Ionique...), considérées comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion [21].

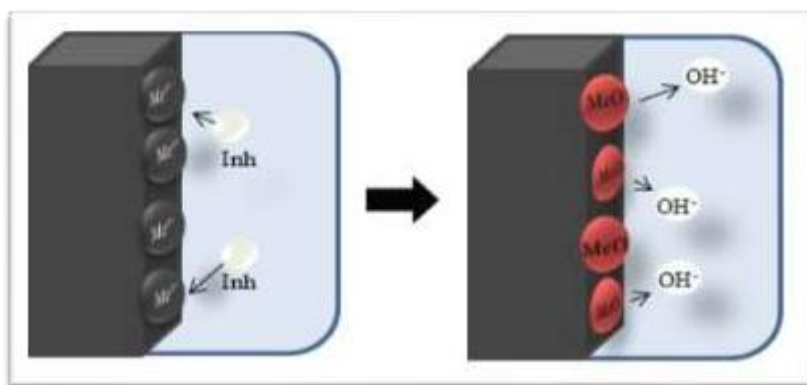
**- Selon la nature électrochimique du processus :**

### **a. Inhibiteur anodique**

Les inhibiteurs anodiques sont ceux qui interfèrent avec la réaction anodique de semi-dissolution du métal, grâce à un agent qui peut favoriser et stabiliser la

Formation d'une couche passive des oxydes de métaux de base. De tels agents peuvent être des ions fortement oxydants, tels que les chromates, les nitrates et les nitrites (habituellement sous la forme de sels de sodium ou de potassium) ou d'autres agents qui, en présence d'oxygène de l'air comme agent oxydant, de promouvoir, dans des conditions appropriées, la formation de oxydes passifs (silicates solubles de potassium, les molybdates alcalins). Dans l'eau utilisée dans les générateurs de vapeur est parfois utilisé de peroxyde d'hydrogène (le peroxyde d'hydrogène commun) a été ajouté en tant qu'agent oxydant, à des doses contrôlées, après l'élimination complète de l'oxygène dissous. (Le film passif est coloration mince, brillant, souvent caractéristique et il est renouvelé en permanence).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode par piqûre profonde.



**Figure 49 :** Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques et leur Mécanisme d'action (Dariva et Galio, 2014).

### **b. Inhibiteur cathodique**

L'action de ces inhibiteurs ralentit la réaction cathodique et par conséquent déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs inférieures. Ce sont généralement des cations qui migrent vers la surface de la cathode et précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques

Comprennent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, de phosphates alcalins et d'arsenic.

Leur mécanisme d'action indique qu'ils sont utiles dans des environnements très acides. Trois catégories d'inhibiteurs peuvent être distinguées.

- Les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions  $H^+$ )
- Les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice)
- Les désoxygénant ou les fixateurs d'oxygène (sulfites ( $Na_2SO_3$ ) ou l'hydrazine ( $N_2H_4$ ) ce ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs.

### **c. Les inhibiteurs mixtes**

Ce sont des inhibiteurs qui influencent à la fois sur les deux vitesses de réaction anodique et cathodique, avec une légère variation de potentiel.

Ces inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [21].

#### **❖ Le mécanisme d'action des inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion ont plus d'un mécanisme d'action. Un même composé peut avoir des mécanismes d'action différents. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et de la nature du métal à protégé.

Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif et Celle-ci peut être préexistante : couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface.

Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur le deux.

L'inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps [23].

### **3.2. Domaine d'application des inhibiteurs**

Les domaines d'application des inhibiteurs sont nombreux et leur classification est

Selon le type d'inhibiteur utilisé

- En milieu aqueux : utiliser les inhibiteurs pour milieux acides, entre autre, Pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage.
- Dans l'industrie pétrolière : on les ajoute aux fluides de forage.
- La protection des circuits d'eau de refroidissement : employer les inhibiteurs
- pour milieux neutres.
- La protection anti corrosion des métaux : on utilise les peintures où les inhibiteurs de corrosion [24].

#### 4. Diagramme de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix, également connu sous le nom de diagramme potentiel/pH, décrit les phases d'équilibre possibles d'un système électrochimique aqueux. Les lignes du diagramme de Pourbaix décrivent l'état d'équilibre des différentes espèces d'un même élément. Dans les zones situées entre les lignes, l'espèce représentée est prédominante. Outre le potentiel et la valeur du pH, les concentrations d'équilibre dépendent également de facteurs tels que la température, la pression et la concentration de l'élément.. La modification de l'un de ces paramètres produit un diagramme différent.

Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer.

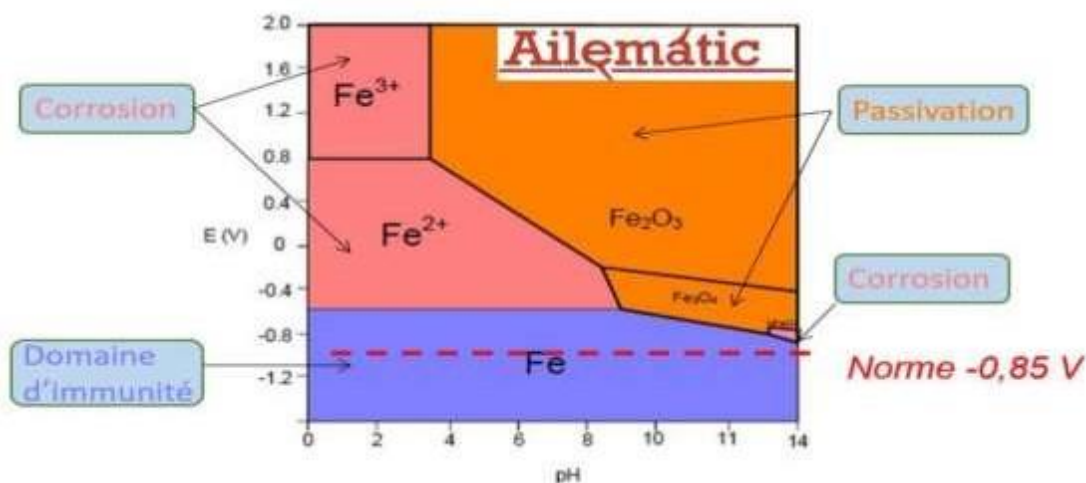


Figure 50 : Diagramme de Pourbaix

Dans le diagramme de Pourbaix on peut distinguer trois domaines

- Corrosion : le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble.
- Passivité : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.
- Immunité : le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement Possible). [25].

## **Conclusions**

Pour prévenir la corrosion dans les bacs et les pipelines, différentes mesures peuvent être prises, telles que les revêtements, les inhibiteurs... Il est également important d'effectuer une inspection régulière des bacs et des pipelines pour détecter tout signe de début de corrosion.

Enfin, des mesures de maintenance telles que le nettoyage régulier des surfaces métalliques, l'élimination des dépôts corrosifs et l'application de revêtements de protection supplémentaires peuvent également contribuer à prévenir la corrosion dans les bacs et les pipelines.

- [1] : Matériaux métalliques – corrosion industrielle appareils à pression. Formation Industrie
- [2] :Mr. A. FOUROU. Département de Métallurgie. 2013
- [3] :Décapage chimique des surfaces métalliques, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-traitement-des-metaux-tiamd/archive-1/decapage-chimique-des-surfices-metalliques-m1456/> .
- [4] : G. Laala . Avril 2018, Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier.
- [5] : Métal I Protection des ouvrages métalliques. FAME 2. Décembre 2020
- [6] :Dr K. BOUHRI Cours CORROSION ET PROTECTIONS DES METAUX.
- [7] :M.Horgnies. Adhésion et adhérence entre les peintures automobiles et des adhésifs sensibles à la pression : influence du nettoyage sur la physico-chimie et la tenue mécanique des interfaces, 31 Dec 2009.
- [8] : Peintures en Solvants : Composition, Risques Toxicologiques, Mesures de Prévention <https://fr.scribd.com/document/636965498/Untitled> .
- [9] :Dr M. Lyamine CHELAGHMIA. 2018. Polycopie de cours vieillissement et dégradation des matériaux .
- [10] :D. Lozach , BET Les bétons : formulation, fabrication et mise en œuvre. Janvier 2013
- [11] :M.Roche. L'essentiel sur la protection cathodique. Protection par courant imposé, 2015.
- [12] : Dr L. CHELAGHMI, 2018 polycopie de cours vieillissement et dégradation des matériaux .
- [13] :G. Laala ,Elec Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier , 2018.
- [14] :Etude de la corrosion des bacs de stockage de GNL.
- [15] : E. VERNACK. inhibition de la corrosion d'alliages d'aluminium par des Molécules organiques : approches théorique et expérimentale, 2019.
- [16] :H. FAIZ, Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des Aciers : nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine Culturel ,2012.
- [17] :F. CONSTANTIN, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Institut national des sciences appliquées de Lyon France. 2011.
- [18] :P. BOMMERSBACH.2005. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques.
- [19] :A. ZARROUK3, B. LAKHRISSI Synthesis, inhibition effects and thermodynamic studies of

novel substituted quinolines on the corrosion of mild, <http://www.jmaterenvirosci.com/>

[20] :A. KARIMA, Département de chimie. 2017 Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de L'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux

[21] :A. OULABBAS Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides, Département de Chimie. 2019.

[22] :B SAKKI. Département de chimie.2022, Expérimentation d'inhibition de la corrosion des dérivés de sels de pyridinium et études des propriétés optiques non linéaires de composés  $\pi$ -conjugués.

[23] :Z. KHIATI Cours Corrosion et protection des métaux.

[24] : Cours Revêtements électrolytiques et corrosion, Université de M'sila Département de chimie.

# ***Chapitre III***

***Techniques d'étude et  
conditions expérimentales***

## I. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter et de décrire les différents dispositifs, matériaux, solutions d'étude, méthodes expérimentales, électrochimiques et gravimétriques utilisées qui nous permettent d'étudier et de suivre l'évolution corrosion.

### I.2. Matériels et méthodes

#### I.2.1- Matériaux utilisé

Les matériaux choisis pour cette partie d'étude sont l'acier au carbone de type ASTM A283 Gr-C et un acier de type X70.

##### I.2.1.1- Acier ASTM A283 Gr-C (pour bac de stockage)

C'est un acier employé dans des nombreux secteurs industriels tels que l'industrie pétrolière et pétrochimique pour la construction de réservoirs de stockage de grand volume. Il est de bon marché et implique peu d'investissement, mais il présente de faible résistance à la corrosion. Sa composition chimique et ses propriétés mécaniques sont détaillées dans les tableaux 1 et 2.

**Tableau 1 :** Composition chimique de l'acier A283 Gr-C

Elément	C	Mn	Si	P	S	Cu	Fe
%	0.23	0.85	0.4	0.024	0.030	0.20	Le reste

- Ses propriétés mécaniques sont :

**Tableau 2 :** Propriétés mécaniques de l'acier A283 Gr-C

Propriété mécanique	Valeur
Limite d'élasticité	380-5150 MPa
Limite de rupture	205 MPa
Allongement à la rupture	22% min
Réduction de la zone	25% min

### I.2.1.2- Acier X70 (pipeline)

C'est un acier conforme à la norme API 5L. En raison de sa résistance élevée et de sa ténacité, il est principalement utilisé dans la construction de pipeline pour le transport de pétrole, de gaz naturel et d'autres fluides à haute pression et aussi dans l'industrie offshore pour les pipelines sous-marins. Sa composition chimique et ses propriétés mécaniques sont détaillées dans les tableaux 3 et 4 [2].

**Tableau 3** : Composition chimique de l'acier X70

Elément	C	Mn	P	S	Si	Nb	V
%	0.17- 0.24	1.10- 1.40	0.025	0.015	0.45	0.06	0.06

- Ses propriétés mécaniques sont :

**Tableau 4** : propriétés mécaniques de l'acier X70

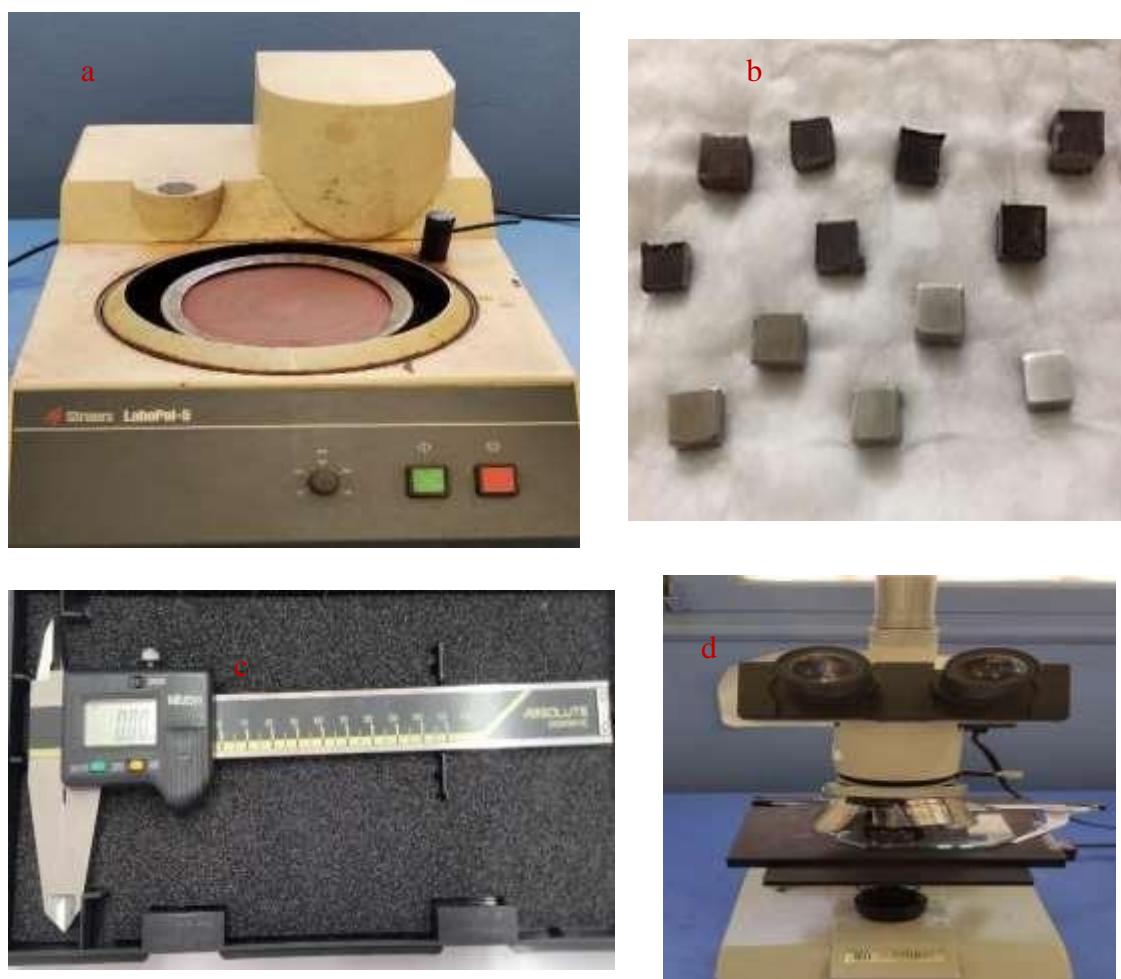
Propriété mécanique	Valeur
Limite d'élasticité	485 MPa
Allongement à la rupture	18-30%
Résistance à la traction	570-700 MPa
Dureté	170-190 HB
Module d'élasticité	200 GPa

### I.2.1.3- Préparation des échantillons

Après avoir coupé l'acier en forme de rectangle, on lui applique un prétraitement qui consiste à polir les échantillons. Cette opération de polissage a été effectuée à l'aide

d'une polisseuse tournant à une vitesse d'environ 300 tr/min. en utilisant des papiers abrasifs de granulométrie croissante (80, 150, 220, 400, 600, 800, 1200, 1500 et 2000) afin d'obtenir une surface lisses planes et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toute les impuretés (produits de corrosion).

Ensuite, les échantillons ont été rincés avec l'eau distillée, puis séché. Par la suite, les échantillons ont été examinés au moyen d'un microscope métallographique de la marque euro max qui permet l'observation des échantillons, avec différents agrandissements. Les échantillons ont été mesurés à l'aide d'un pied à coulisse.



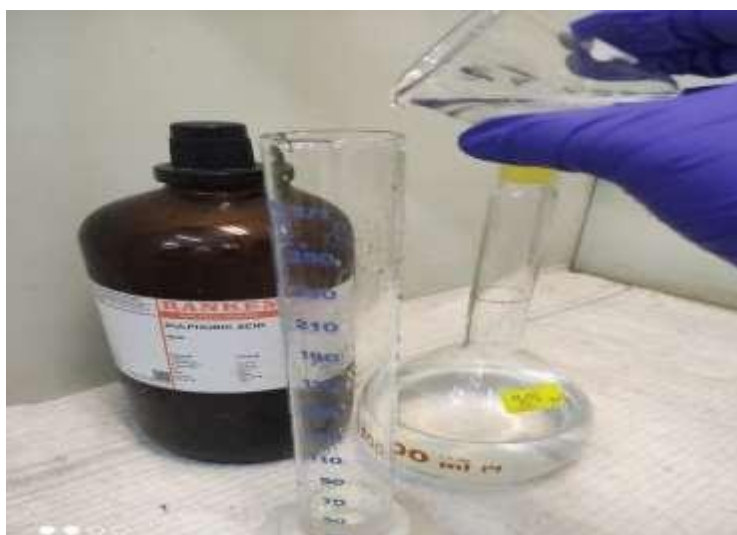
**Figure 51** : préparation de la surface d'échantillons. (a) : polisseuse, (b) : acier avant et après le nettoyage, (c) : un pied à coulisse, (d) : microscope métallographique

### I.2.1.4- Préparation du milieu corrosif

Dans ce travail nous avons utilisé un milieu corrosif d'acide sulfurique de concentration 3M, obtenu par dilution de l'acide concentré commerciale ( $H_2SO_4$ ) avec l'eau distillée. Les essais ont été effectués dans un milieu aéré normal, sans agitation, dans une solution d'acide 3M en présence et en absence de l'inhibiteur à différentes concentrations. La gamme de concentration utilisée dans cette étude est décroissante comme suite : 2ppm, 4ppm, 6ppm, 8ppm, 10ppm cette gamme de concentration a été déterminée après étude de la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif choisi. Le tableau 5 représente les propriétés de l'acide sulfurique utilisé.

**Tableau 5** : Les propriétés d'acide sulfurique.

<b>Forme brute</b>	$H_2SO_4$
<b>Densité</b>	1.840 g/ml
<b>Masse molaire</b>	98.08 g/mol
<b>Pureté</b>	98 %



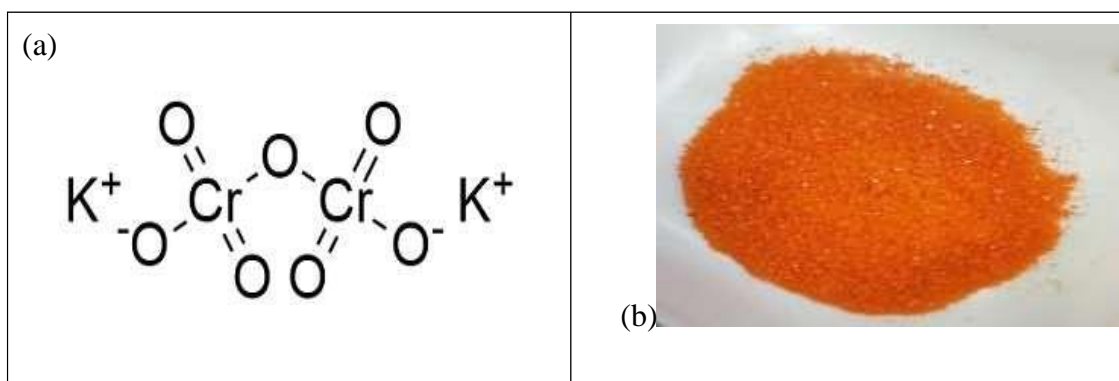
**Figure 52** : Préparation de la solution corrosive  $H_2SO_4$ .

### I.2.1.5- Préparation d'inhibiteur

Pour cette étude on a utilisé le dichromate de potassium comme inhibiteur de corrosion d'acier au carbone dans l'acide sulfurique.

#### I.2.1.5.1 Le dichromate de potassium

Le dichromate de potassium aussi appelé bichromate de potassium, est un solide est un solide cristallin rouge-orangé soluble dans l'eau de formule  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [3].



**Figure 53 : Inhibiteur.** (a) : La structure chimique, (b) : cristallin de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Il est souvent utilisé dans diverses applications industrielles. Ses propriétés physicochimiques sont détaillées dans le tableau ci-dessous

**Tableau 6 :** Les propriétés physicochimiques de dichromate de potassium

Propriétés	Valeur
Formule chimique	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Masse molaire	294.18 g/mol
Masse volumique	2.7 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	398 °C
Point d'ébullition	500 °C
Solubilité dans l'eau	4,3 % (0 °C) 11,7 % (20 °C)
Aspect	Solide cristallin rouge-orangé
PH	>7

## I.2.2- Méthodes

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal.

### I.2.2.1 Observations visuelles des surfaces

L'observation des surfaces des échantillons, est une méthode qualitative qui se fait à l'œil nu ou par microscopie. Elle permet de mettre en évidence, soit un ternissement, soit des formes de corrosion telles que : les crevasses ou les piqûres, c'est-à-dire la morphologie de corrosion [4].

### I.2.2.2 Méthode par perte de masse

Les études de corrosion ont pour but, de façon générale, de déterminer quantitativement la dégradation d'un matériau au cours du temps. La méthode la plus simple, et la moins coûteuse est celle de la perte de masse [5].

Cette technique se base sur l'idée d'immerger l'échantillon de surface (S) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (t), et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. L'utilité de la mesure de la masse perdue consiste dans l'analyse de la vitesse de corrosion qui est définie comme une perte de poids par unité d'espace et de temps et est exprimée en (g /cm<sup>2</sup>.t).

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{S t}$$

$\Delta m = M_1 - M_2$  où  $M_1$  et  $M_2$  désignent respectivement les masses avant et après l'essai en mg ou g.

**S** : la surface de l'échantillon, exposée en cm<sup>2</sup>.

**T** : le temps d'exposition dans la solution.

L'efficacité inhibitrice E (%) d'un composé étudié est calculée, en utilise la relation suivante [1] :

$$E(\%) = \frac{V_{sans} - V_{avec}}{V_{sans}} * 100$$

**V sans** : la vitesse de corrosion de l'acier sans inhibiteur.

**V avec** : la vitesse de corrosion de l'acier avec inhibiteur.

- Les étapes de méthodes

1. Sans la présence d'inhibiteur :

Une fois la surface des échantillons préparée, ils sont pesés et mesurés à l'aide d'un pied à coulisse et d'une balance puis immergés dans des béchers, chacun de ces béchers a une contenance de 100 ml de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et ils ont été soumis à des temps d'immersion différents à température ambiante pendant 24h.

A la fin de l'expérience, les échantillons sont nettoyés avec de l'eau distillée puis séchés et pesés.



**Figure 54** : mesure de perte de masse dans le milieu corrosif en absence d'inhibiteur.

2. En présence d'inhibiteur :

Après préparation des échantillons (polissage, nettoyage et séchage) : ils sont pesés, mesurés, puis plongés individuellement dans des béchers contenant

respectivement une concentration de 2ppm, 4ppm, 6ppm, 8 ppm et 10 ppm de dichromate de potassium dans une solution de  $H_2SO_4$ .....



**Figure 55** : mesure de perte de masse dans le milieu corrosif en présence d'inhibiteur à différentes concentrations.

### I.2.2.3 Isothermes d'adsorption

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique est l'un des sujets importants de l'étude de la corrosion car elle fournit des informations importantes sur la double couche électrique ainsi que sur la nature thermodynamique de la corrosion métallique. Dans notre étude actuelle, afin de clarifier la nature et la force de l'adsorption, les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich ont été testés. Ces isothermes peuvent être mieux représentées en suivant les relations [6] :

#### 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'isotherme est donnée par l'équation :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e}$$

Ave  
c

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$q_{\max}$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g),

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),

$b$  : constante d'équilibre (L/mg).

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k q_m c_e}$$

En portant  $1/q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/K \cdot q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $q_m$  et  $K$  [6].

## 2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$q_e = K_f \cdot c_e^{1/n}$$

avec

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L),

$K_f$  : capacité d'adsorption ( $L \cdot g^{-1}$ ),

$n$  : intensité d'adsorption.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F$$

En portant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , on obtient une droite de pente  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln(K_F)$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$  [6].

### 3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [6] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(KT \cdot C_e)$$

avec

$q_e$  : quantité d'ions métalliques adsorbés

(mg/g),  $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre

(mg/l),

R : constante universelle des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1}$ .

$K^{-1}$ ), T : température absolue (K),

$b_T$  : variation de l'énergie d'adsorption ( $J \cdot mol^{-1} \cdot G \cdot mg^{-1}$ ),

$K_T$  : constante d'équilibre ( $L \cdot mg^{-1}$ ).

#### III.2.2.4 Méthode électrochimique

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent.

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

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires [7].

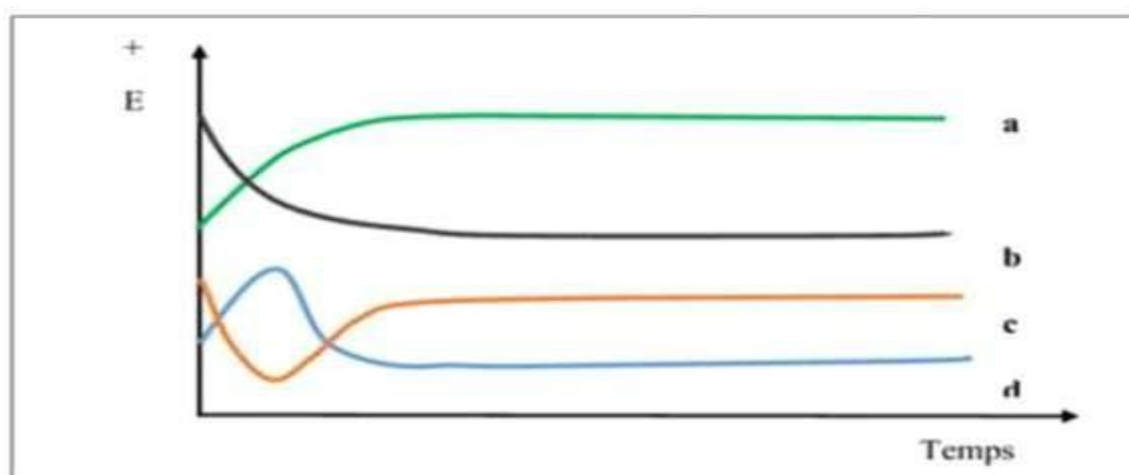
### I.2.2.4.1 Les méthodes électrochimiques stationnaires

Dans les méthodes électrochimiques stationnaires les paramètres de l'électrolyse ne varient pas dans le temps où que leur vitesse de variation est faible devant la vitesse des processus électrochimiques. Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints.

#### 1- Méthode à potentiel libre (d'abandon), courbe $E=f(t)$

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.



**Figure 56** : Courbes types potentiel/temps d'immersion :  $E=f(t)$  [7].

La figure 56 présente la variation du potentiel de corrosion d'un matériau en fonction de temps où chaque courbe caractérise un comportement cinétique propre :

**Courbe a** : le potentiel devient de plus en plus cathodique. C'est le cas d'une réaction de passivation conduisant par exemple, à la formation sur la surface du métal d'un produit de corrosion insoluble, adhérent, compact et par conséquent protecteur.

**Courbe b** : le potentiel devient de plus en plus anodique, il y a donc mise en solution continue du métal en contact du liquide jusqu'à sa disparition complète.

**Courbe c** : le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a donc attaque suivie d'une passivation.

**Courbe d** : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas, lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche préexistante. Celle-ci se développe en un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu [1].

## 2- Courbes de polarisation intensité- potentiel

La courbe de polarisation potentiodynamique représente la variation de la densité de courant en fonction du potentiel. Elle donne des informations concernant l'aptitude à la corrosion et à la passivation d'un métal dans un électrolyte donné. La forme de la courbe est très sensible aux conditions opératoires des essais telles que : la préparation de l'électrode de travail (l'état de surface, la température, le pH, l'agitation, etc.)

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité potentielle  $E=f(I)$  ou  $i=f(E)$  constituent les courbes de polarisation.

La courbe de polarisation figure 7 globale comprend deux domaines apparents :

- Le domaine cathodique.
- Le domaine anodique [8].

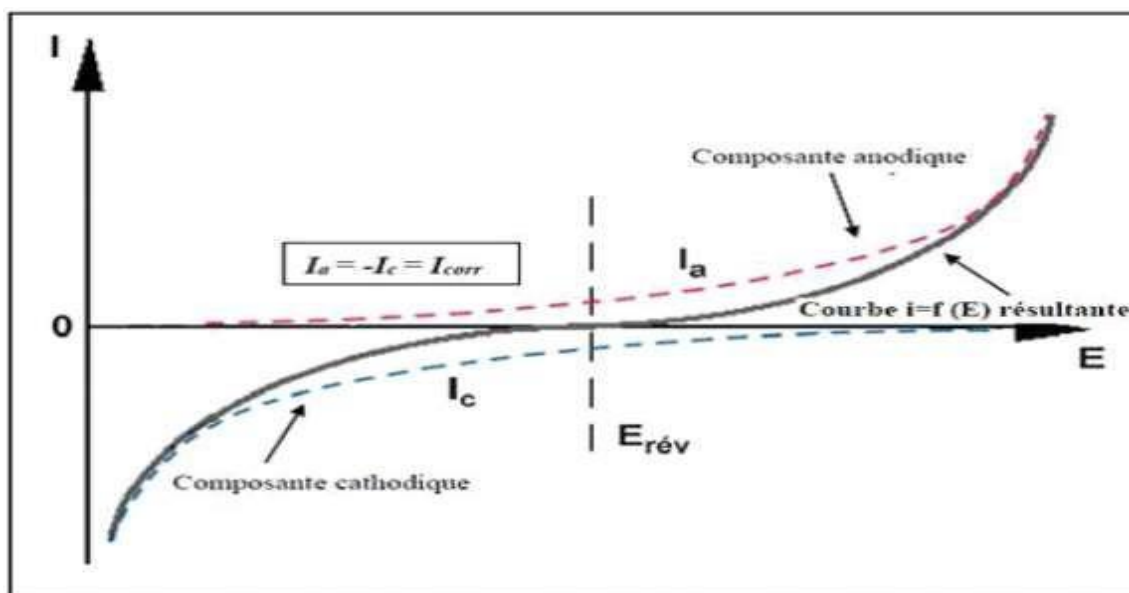


Figure 57 : Courbe de polarisation  $i=f(E)$

8 – Détermination de la vitesse de corrosion (Droites de Tafel)

Cet essai détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion. La courbe  $\log i = f(E)$  qui représente la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présente deux droites dites « droites de Tafel » (Figure 57). Cette densité peut être déterminée à partir de la relation suivante :

$$i_{corr} = \frac{Q_a \cdot Q_c}{8 \cdot 3Q_a + Q_c} \left( \frac{\Delta i}{\Delta E} \right)$$

Où  $\beta_a$  et  $\beta_c$  les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

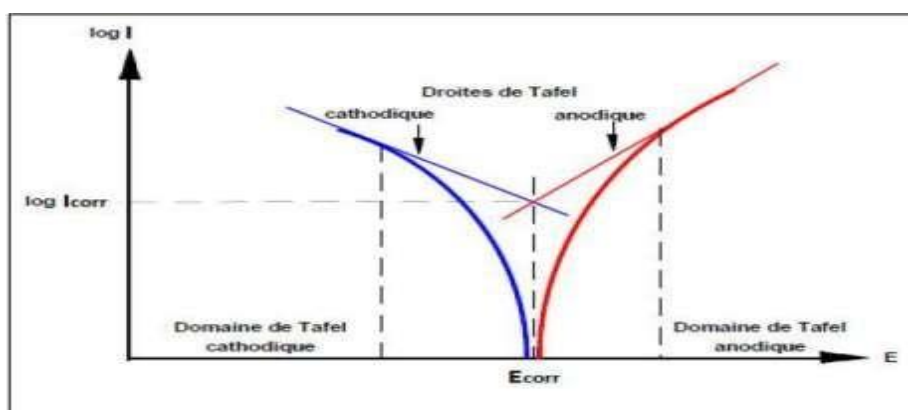


Figure 58 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel

La quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode pendant une électrolyse est directement proportionnelle à la quantité d'électricité passant par la cellule, la vitesse de corrosion peut être reliée directement à la densité du courant de corrosion par la relation suivante [7] :

$$V_{corr} = \frac{M \cdot t \cdot I_{corr}}{n \cdot F}$$

$V_{corr}$  : vitesse de corrosion (g/sec.cm<sup>2</sup>) ;

M : masse atomique (g/mole) ;

t : temps d'immersion du métal dans la solution (seconde) ;

$i_{corr}$  : densité du courant de corrosion (A/cm<sup>2</sup>) ;

F : nombre de Faraday (96500 coulombs/mole) ;

n : nombre d'électrons (valence).

Les mesures de corrosion sont effectuées à l'aide d'un potentiostat connecté à la cellule électrochimique. Les données de polarisation cathodique et anodique sont obtenues en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes contient :

- Une électrode de travail qui est le métal testé (l'échantillon) pour les propriétés de corrosion.
- Une contre-électrode (l'auxiliaire) qui est constitué de matériel inerte dans l'électrolyte, le platine ou le graphite sont de bons choix pour les contre-électrodes.
- Une électrode de référence au calomel standard qui fournit un potentiel de référence stable pour l'électrode de travail [1].

## I.2.2.4.2 Méthodes transitoires

### I.4.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion.

Le principe de méthode est le suivant : un signal électrique alternatif sinusoïdal est superposé à une potentio-électrique ou électrochimique (imposé ou libre) de l'électrode de travail (échantillon métallique revêtu ou non). La réponse du système en courant, si la perturbation est une tension, est alors analysée en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude, etc.) [8].

## I.5 Mesure de la perte de masse avec l'effet de température

En règle générale, l'augmentation de la température accélère la plupart des réactions chimiques et électrochimiques. De même, les phénomènes de corrosion sont également sensiblement influencés par la température.

1. Préparation de l'échantillon : nous avons commencé par nettoyer l'échantillon en éliminant toute contamination, telle que la rouille et les impuretés, à l'aide d'une polisseuse en utilisant des papiers abrasifs de granulométrie croissante (80, 150, 220, 400, 600, 800, 1200, 1500 et 2000).
2. Mesure des dimensions : nous avons utilisé un pied à coulisse électronique pour effectuer des mesures précises des dimensions de l'échantillon.
3. Préparation des surfaces : après avoir mesuré les dimensions, nous avons procédé à un nouveau nettoyage des surfaces de l'échantillon en utilisant de l'eau distillée et de l'acétone. Ensuite nous avons séché l'échantillon.
4. Pesée des échantillons : nous avons utilisé une balance de précision pour peser les échantillons préparés.
5. Immersion dans les solutions : nous avons préparé 6 béchers.
  - Un bécher contenant seulement la solution  $H_2SO_4$ .

- 5 béchers contenant la solution  $H_2SO_4$  et cinq différentes concentrations de l'inhibiteur (2, 4, 6, 8,10 ppm).

Ces béchers sont mis dans un bain- marie pendant une heure pour chaque température (30, 40,50°C).

## Techniques d'analyses et caractérisation :

Les méthodes de caractérisations utilisées dans notre présent travail sont :

La spectroscopie Infra-Rouge (IR), spectrophotométrie UV-visible et la microscopie électronique à balayage (MEB) [9].

### 1. Spectroscopie Infra Rouge :

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres infrarouges qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par une substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les reliaent.

Les spectres enregistrés  $A = f(\nu)$  présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes [9].

### 2. Spectrophotomètre UV-visible :

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance  $A$  des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1 cm selon l'équation de Beer-Lambert [9].

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C$$

Où

A : Absorbance

l : longueur du trajet

d'absorption C : concentration

molaire

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire

### **3. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

Utilisant le principe de l'interaction électron-matière, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de caractérisation de pointe permettant de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'utilisation, par les microscopes électroniques, des électrons associés à des longueurs d'ondes plus faibles que celles des photons de la lumière visible [10].

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}^3$ . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'onde associées sont beaucoup plus faibles [3].

## Référence

- [1] : A NADJI, Synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique, Spécialité chimie des produits naturels, Université Larbi Tebssi, Tebessa, 2020.
- [2] : O Bouledroua. M Ouled Mbereick. M Hadj Meliani, Qualification d'un Acier API 5L X70 : Etude Expérimentale et Validation Numérique, Université Paul Verlaine de Metz, France, 2015.
- [3] : <http://fr.wikipedia.org>, Page consulté le 23/06/2023
- [4] : F. CONSTANTIN, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Institut national des sciences appliquées de Lyon France, 2011.
- [5] : M MANSOURI, Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs, Spécialité construction mécanique, Université Mohamed Khider, Biskra, 2020.
- [6] : S aziri, Etude de l'adsorption de Nickel par des biosorbants, Spécialité chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, 2012.
- [7] : H KAREK, Comportement électrochimique du fer blanc en milieu NaCl, Spécialité électrochimie corrosion, Skikda, 2016.
- [8] : B NASSAR. Z LEDDAI, Inhibition de la corrosion d'un acier par un agent de surface, Spécialité électrochimie-corrosion, Université du 20 août 1955, Skikda, 2019.
- [9] : K BENALLAL. A HAMMADI, Synthèse et caractérisation de MOFs dérivés de Zr(IV)/Ti(IV) fumarate, Spécialité chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid, Telemcen, 2017.
- [10] : <https://Filab.fr>, page consulté le 25/06/2023.

# *Chapitre IV*

## *Résultats et discussions*

## 1-Introduction

Dans ce chapitre on va présenter les résultats des essais de la méthode perte de masse et les unités propriétés qui influent sur la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur notamment sa concentration, le temps d'immersion et la température. Le but c'est d'étudier l'inhibition d'un acier au carbone immergé dans une solution de  $H_2SO_4$ , par le dichromate de potassium

## 2 Acier ASTM A283 Gr-C (BAC DE STOCKAGE)

### 2.1 Méthode de la masse perdue

#### 2.1.1 Influence du temps d'immersion dans le milieu $H_2SO_4$

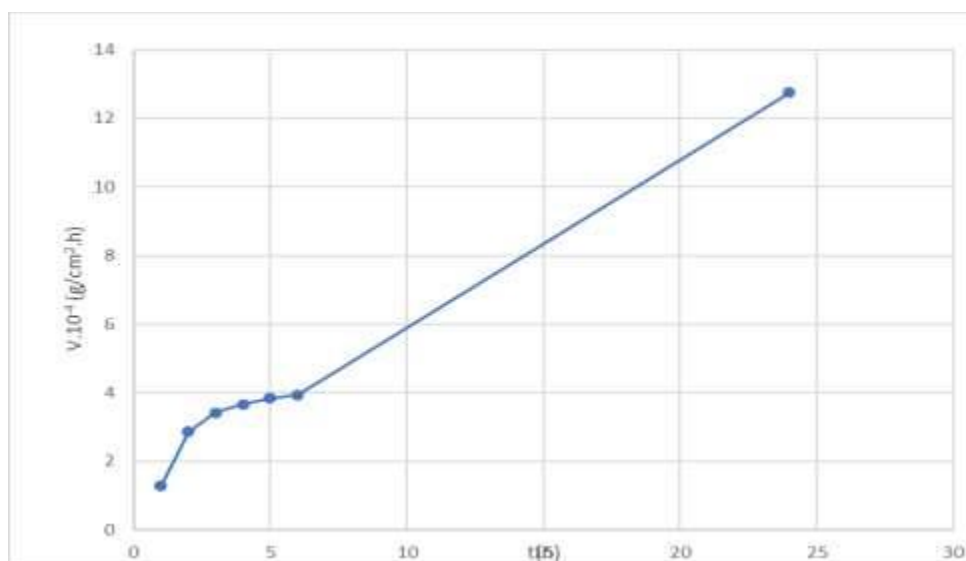
L'effet du temps d'immersion a été examiné par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  3M à une température égale à  $20^\circ C$  à la pression atmosphérique et à différent temps d'immersion.

Les vitesses de corrosion obtenues sont données dans le tableau 1 et la figure 1.

**Tableau 7 :** Vitesse de corrosion de l'acier A283 Gr-C en fonction du temps pour 3M de  $H_2SO_4$ .

T (h)	1	2	3	4	5	6	24	48
$8 \cdot 10^{-3}$	1.28	2.86	3.41	3.66	3.84	3.93	12.76	18.24

(g/cm<sup>2</sup>.h)



**Figure 59 :** Vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C en fonction du temps pour 3M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- L'analyse des résultats présentés sur le tableau 7 et la figure 1 ci-dessus montre que la vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C augmente en fonction du temps d'immersion.

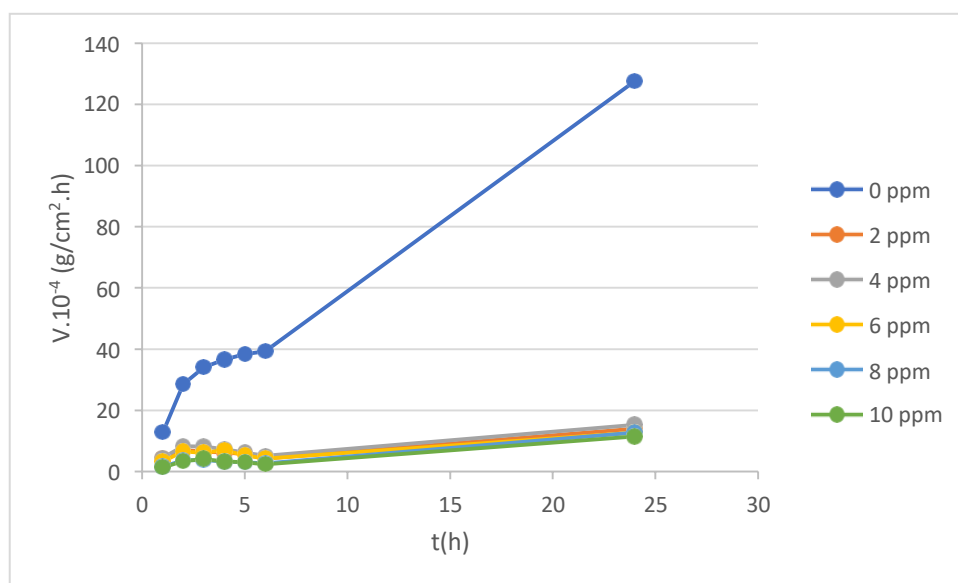
### 2.1.2 Influence de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité et la vitesse de corrosion dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

L'effet de la concentration a été testé par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 3M avec différents temps d'immersion qui ont été déjà examinés précédemment en présence de l'inhibiteur dichromate de potassium K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à un gradient de concentration croissant (2ppm, 4ppm, 6ppm, 8ppm, 10 ppm).

Le tableau 8 regroupe les valeurs de la vitesse de la corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

**Tableau 8 :** Vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C sans et avec inhibiteur en fonction du temps d'immersion et en concentration d'inhibiteur.

	1	2	3	4	5	6	24
	V.10 <sup>-4</sup> (g/cm <sup>2</sup> .h)						
0	12.8	28.6	34.1	36.6	38.4	39.3	127.6
2	4.046	7.15	6.47	6.22	5.76	4.32	14.03
4	4.48	8.29	8.18	7.32	6.14	5.10	15.3
6	3.32	6.57	6.13	6.95	5.37	4.32	12.76
8	1.53	3.71	3.75	3.29	3.07	2.75	12.76
10	1.40	3.43	4.09	3.29	3.07	2.35	11.48



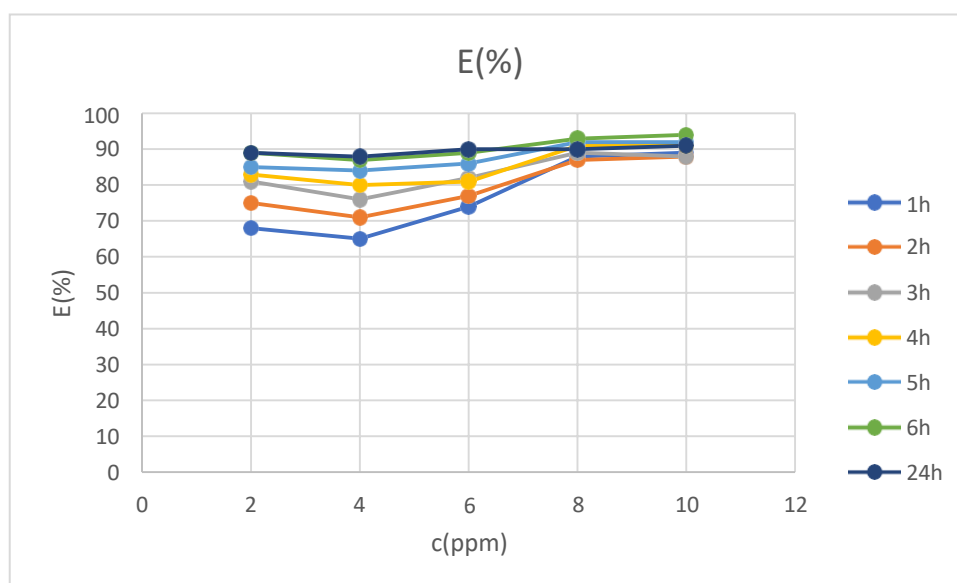
**Figure 60 :** Vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C sans et avec inhibiteur en fonction du temps d'immersion et en concentration d'inhibiteur.

D'après le tableau et les graphes on constate les remarques suivantes :

- Sans inhibiteur la vitesse augmente heure après heure pour atteindre sa valeur maximale de 182.4 (g/cm<sup>2</sup>.h).
- Avec inhibiteur la vitesse de corrosion diminue en augmentant de la concentration de l'inhibiteur.

**Tableau 9 :** variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur à différents temps d'immersion

t(h)	1	2	3	4	5	6	24
<b>C(ppm)</b>	<b>E(%)</b>						
<b>2</b>	68	75	81	83	85	89	89
<b>4</b>	65	71	76	80	84	87	88
<b>6</b>	74	77	82	81	86	89	90
<b>8</b>	88	87	89	91	92	93	90
<b>10</b>	89	88	88	91	92	94	91



**Figure 61 :** variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur à différents temps d'immersion.

- Une observation attentive du tableau d'une part et l'examen des figures d'autre part permet de remarquer que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice EI (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur qui atteint une valeur maximale de 94% à la concentration de (10 ppm) et à une température de 20 °C.

Cela indique que les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs de l'acier contre la corrosion et par conséquent on peut en déduire que cette molécule possède une bonne propriété inhibitrice.

### 2.1.3 L'effet de la température sur la vitesse de corrosion

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier le comportement des inhibiteurs et des substrats dans des environnements agressifs.

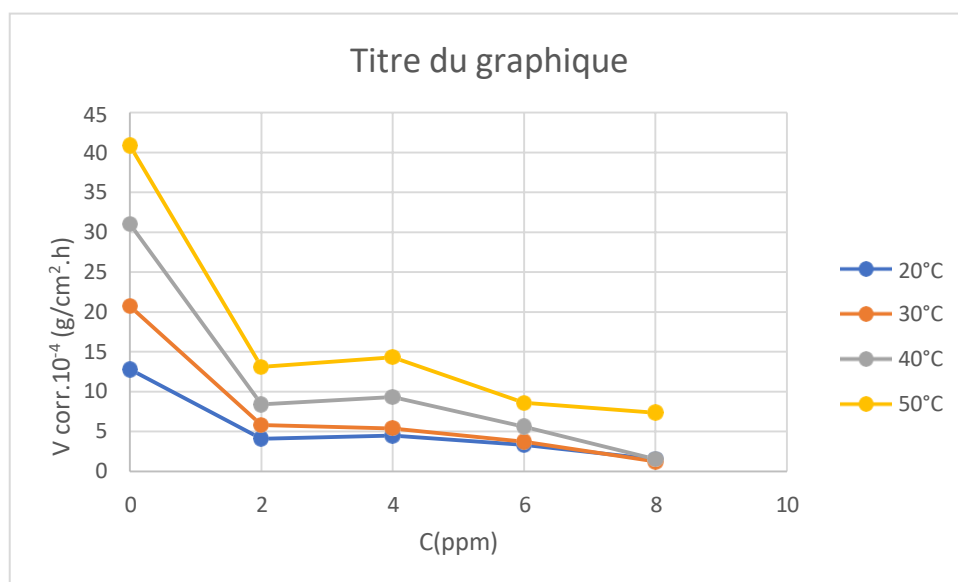
Pour examiner l'effet de ce paramètre sur l'efficacité d'inhibition du dichromate de potassium, nous avons effectué des mesures potentiodynamiques à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C).

Le tableau 9 et la figure 10 représente les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier en absence et en présence d'inhibiteur dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'efficacité inhibitrice à des différentes températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) pendant une heure d'immersion.

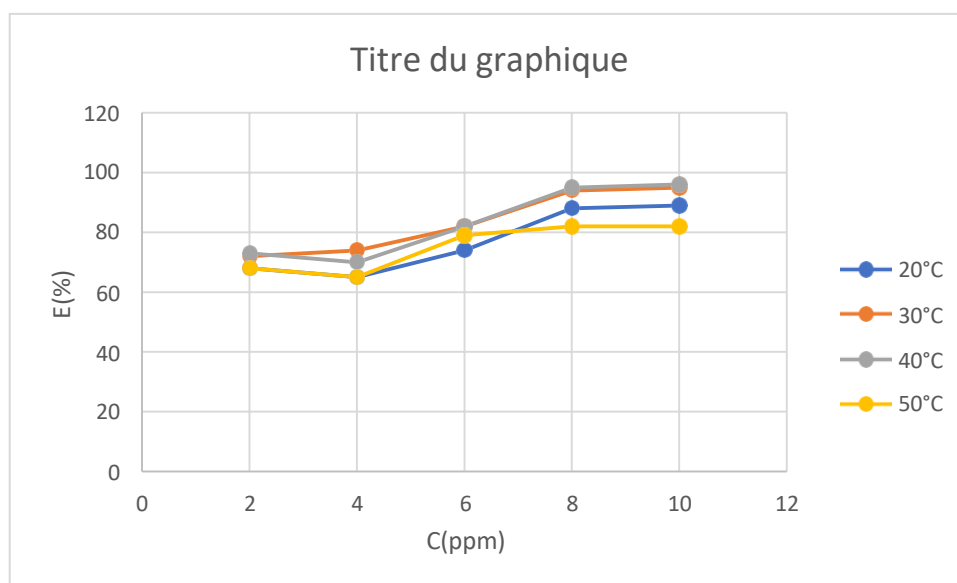
**Tableau 10** : variation de la vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température en présence et en absence de l'inhibiteur après une heure d'immersion.

T(°C)	C(ppm)	V. $10^{-4}$ (g/cm <sup>2</sup> .h)	EI (%)
20	0	12.8	-
	2	4.096	68
	4	4.48	65
	6	3.328	74
	8	1.53	88
	10	1.408	89
	30	0	20.72
2		5.801	72
4		5.387	74
6		3.729	82
8		1.243	94
10		1.036	95
40		0	31.02
	2	8.375	73
	4	9.306	70
	6	5.583	82
	8	1.522	95
	10	1.241	96

<b>50</b>	0	40.85	-
	2	13.072	68
	4	14.297	65
	6	8.578	79
	8	7.353	82
	10	7.353	82



**Figure 62 :** variation de la vitesse de corrosion de l'acier ASTM A283 Gr-C en fonction de la température en présence et en absence de l'inhibiteur après une heure d'immersion.



**Figure 63 :** variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier X70 en fonction de la température pendant une heure d'immersion dans l'acide  $H_2SO_4$

D'après les valeurs portées sur le tableau et sur les figures on peut dire que

- L'efficacité inhibitrice augmente en augmentant la concentration de l'inhibiteur et la température jusqu'à atteindre une valeur maximale de 96% à 40 °C.
- à 50 °C on constate comparant au température précédente que l'efficacité inhibitrice diminue considérablement et que la vitesse de corrosion augmente cela est due au facteur de température qui est susceptible de modifier le comportement de l'acier A283 Gr-C dans le milieu acide et changer donc l'interaction acier -inhibiteur , ce qui Accélère le processus de dissolution de l'acier et fait une désorption partielle des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier lorsqu'on augmente la température

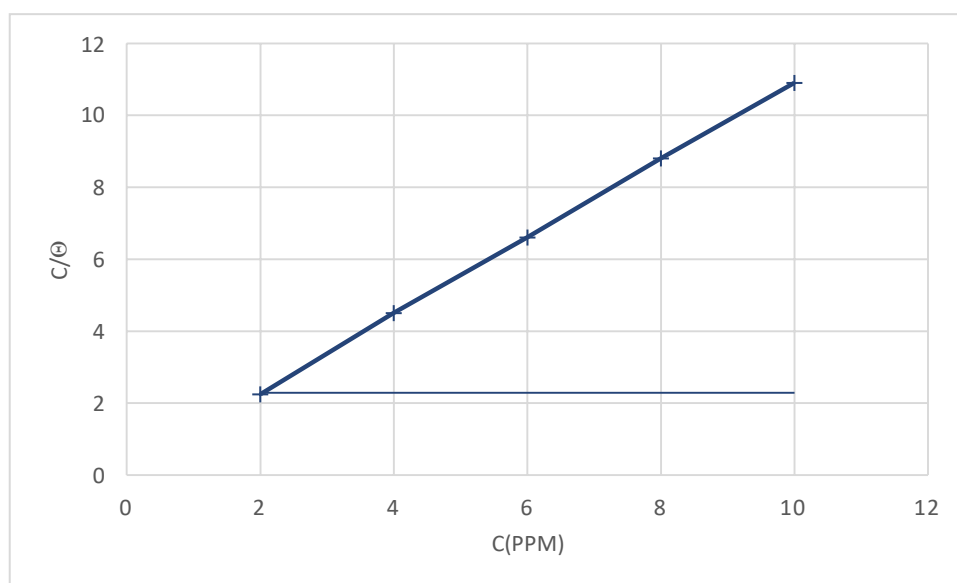
Les résultats de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice montre aussi le comportement positif du composé inhibiteur sur la protection contre la corrosion dans la gamme de température étudiée.

### 2.1.4 Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier

L'efficacité de Dichromate de potassium tant qu'inhibiteur de corrosion dépend généralement de sa capacité d'adsorption sur la surface de l'acier, par conséquent il est essentiel de caractériser son mode d'adsorption et l'isotherme d'adsorption qui convient pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption et donner des informations précieuses concernant l'interaction entre l'inhibiteur et la surface de l'acier. L'adsorption peut être décrite par deux types d'interaction soit adsorption physique soit adsorption chimique qui sont influencées par des facteurs tel que la structure chimique des composés, la nature et le changement de surface de l'acier, la distribution des charges dans la molécule et le type du milieu corrosif.

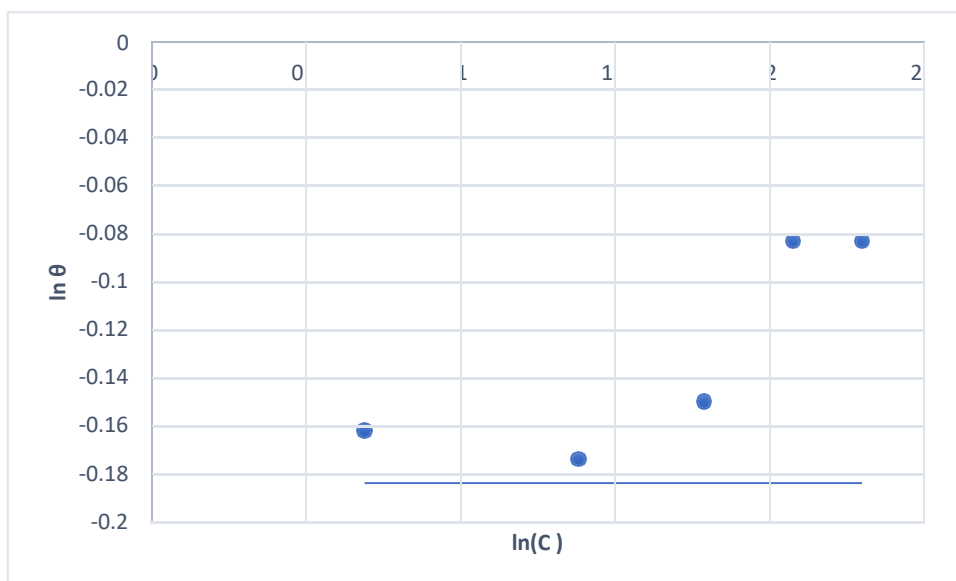
Pour trouver l'isotherme d'adsorption convenable, il faut tester plusieurs types d'isothermes de quelques auteurs comme Langmuir, Temkin et Freundlich, selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivante.

- **Isotherme de Langmuir**



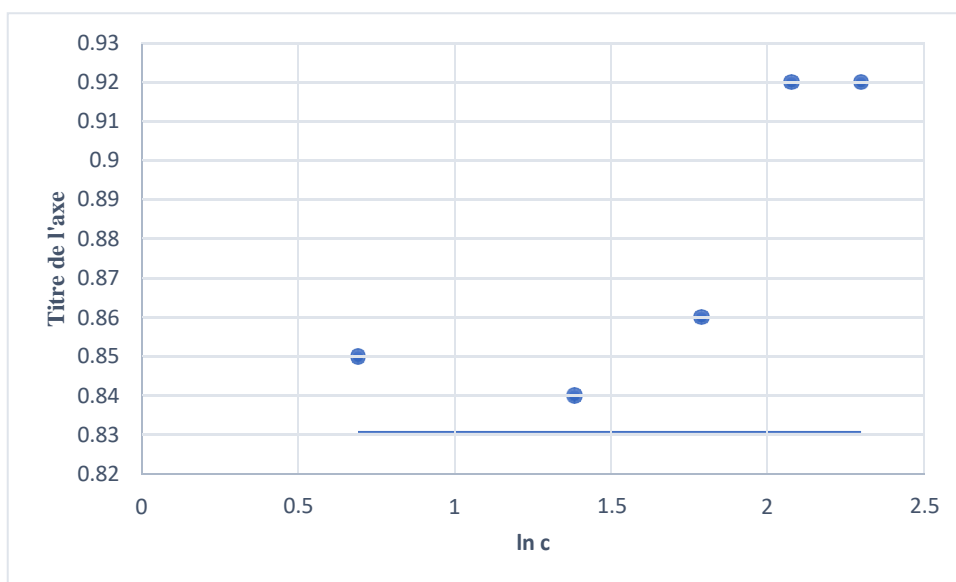
**Figure 64** : L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A283 Gr-C dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M en présence de l'inhibiteur

▪ Isotherme de Freundlich



**Figure 65 :** L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier A283 Gr-C dans  $H_2SO_4$  3M en présence de l'inhibiteur

▪ Isotherme de Temkin



**Figure 66 :** L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A283 Gr-C dans  $H_2SO_4$  3M en présence de l'inhibiteur

**Tableau 11** : Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )
Langmuir	0.9999
Freundlich	0.6483
Temkin	0.6469

- L'examen des figures montre que le coefficient de régression le plus adapté pour notre cas est celui du modèle d'isotherme de Langmuir où le coefficient de corrélation est très proche de 1 ce résultat indique que les molécules de l'inhibiteur forme une monocouche a la surface métallique.

#### 2.4.1 L'énergie standard d'adsorption

L'énergie standard d'adsorption et la constante d'adsorption ( $K_{ads}$  et  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) sont des grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier et reliés par les relations suivantes

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT (C_{sol} \cdot k_{ads})$$

$\Delta G^{\circ}_{ads}$  : Energie standard d'adsorption.

$R$  : Constante des gaz parfaits = 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

$T$  : Température en Kelvin.

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

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

D'après cette relation on peut calculer l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , la négativité des valeurs de l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) et les valeurs élevées de  $K_{ads}$  montrent la spontanéité du processus d'adsorption.

Les chercheurs proposent que les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  qui sont proches de  $-20$  KJ/mol ou inférieurs à cette dernière, correspondent aux interactions électrostatiques entre l'acier et l'inhibiteur et que ces valeurs distinguent l'adsorption physique, bien que les valeurs voisines de  $-40$  KJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules et la surface métallique et ces valeurs distinguent l'adsorption chimique.

**Tableau 12** : paramètres thermodynamiques

$R^2$	$K_{ads}(L.g^{-1})$	$\Delta G^{\circ} (KJ.mol^{-1})$
0.9999	8.196	-14.916

- Ce résultat indique que l'adsorption des molécules de l'inhibiteurs se fait par des interactions physique.

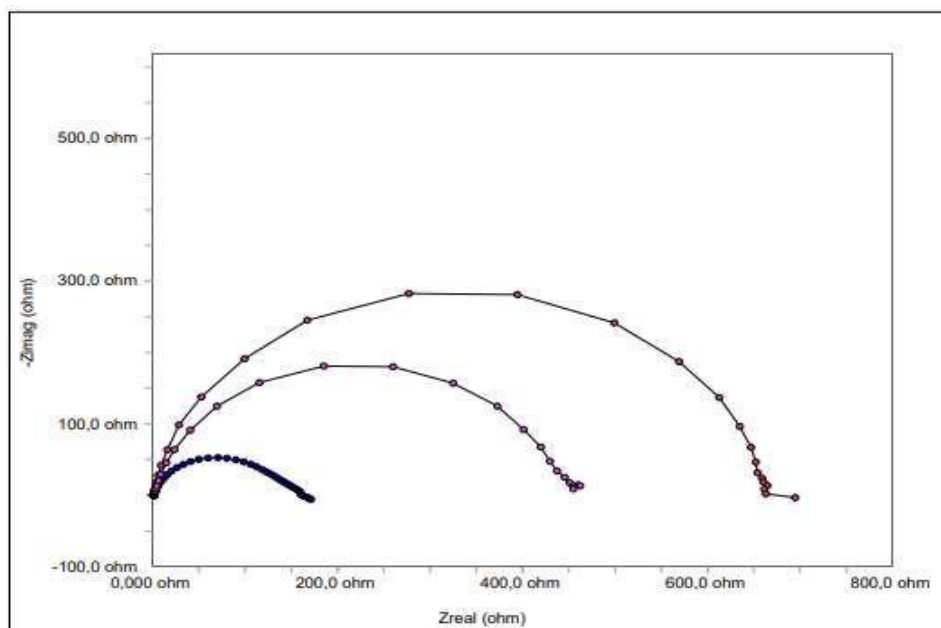
## 2.1 Méthode électrochimique

### 2.1.1 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est un acier A283 Gr-C raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air libre. La surface aérée de l'électrode de travail subit avant chaque essai un polissage suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavage par l'eau distillée et séchage à l'air libre.

### 2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour mieux comprendre les mécanismes de corrosion et de protection qui se produisent à la surface de l'acier nous avons tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.



**Figure 67 :** diagramme d'impédance de l'acier A283 Gr-C en absence et en présence d'inhibiteur

L'examen des figures montre que l'augmentation de la concentration inhibitrice provoque une augmentation de la taille du spectre d'impédance qui a la forme d'un demi-cercle.

Ce résultat indique à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier et la formation d'une couche protectrice.

L'efficacité est calculée à partir de la résistance de polarisation selon la relation suivante :

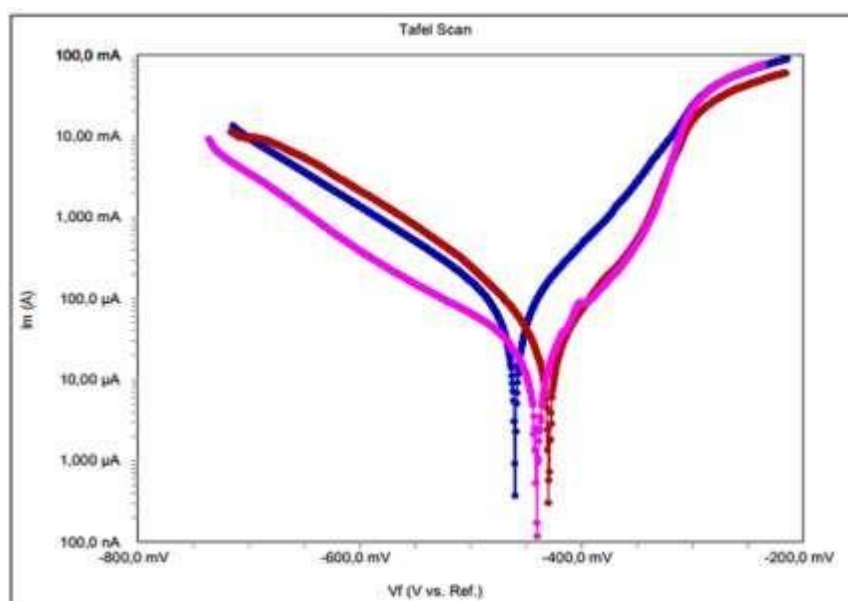
**Tableau 13** : Variation de la concentration d'inhibiteur en fonction de la résistance de l'acier A283 Gr-C et l'efficacité inhibitrice.

C(ppm)	0	2	6
Rp(ohm/s)	147.5	442.6	661.5
E(%)	-	66.67	77.70

L'analyse du tableau montre que l'augmentation de la concentration d'inhibiteur provoque une augmentation de la résistance de l'acier et l'augmentation de l'efficacité de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 77.7% à 6ppm.

### 2.1.3 Courbe de polarisation de Tafel

Les courbes de polarisation de Tafel de l'acier A283 Gr-C dans un milieu d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) à 3M en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations sont présentées sur la figure ci-dessous



**Figure 68** : Courbe de polarisation de Tafel de l'acier A283 Gr-C en présence et en absence d'inhibiteur.

L'analyse de la figure montre que les branches anodiques et cathodiques de ces courbes sont représentées sous forme de droite de Tafel.

Le potentiel se déplace vers des valeurs plus positives, ce résultat indique que le dichromate de potassium est un inhibiteur anodique.

### 3 Acier X70 (PIPELINE)

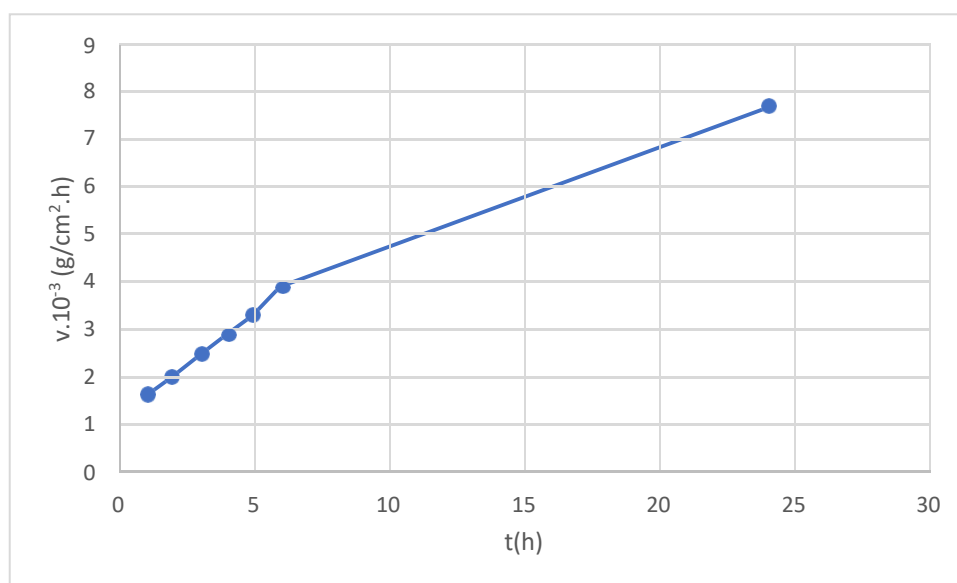
#### 3.1 Méthode de la masse perdue

##### 3.1.1 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion dans le milieu $H_2SO_4$

Les vitesses de corrosion obtenues sont données dans le tableau 4 et la figure 6

**Tableau 14** :  $V_{cor}$  de l'acier X70 en fonction du temps pour 3M de  $H_2SO_4$

t(h)	1	2	3	4	5	6	24
$V \cdot 10^{-3} (g/cm^2 \cdot h)$	1.58	1.99	2.44	2.87	3.29	3.89	7.64



**Figure 69** : la vitesse de corrosion de l'acier X70 en fonction du temps pour 3M de  $H_2SO_4$

L'analyse des résultats présentés sur le tableau 4 et la figure 6 ci-dessus montre que la vitesse de corrosion de l'acier X70 augmente en fonction du temps d'immersion. La courbe peut être divisée en deux parties :

- La première partie s'étale sur l'intervalle de 1h jusqu'à 6h Presque linéaire de pente  $\alpha=0,45$  avec  $R^2= 0,996$
- La deuxième partie pour des valeur de temps supérieur ou égale à 6 h, la courbe change de forme et sa pente diminue progressivement avec le temps.

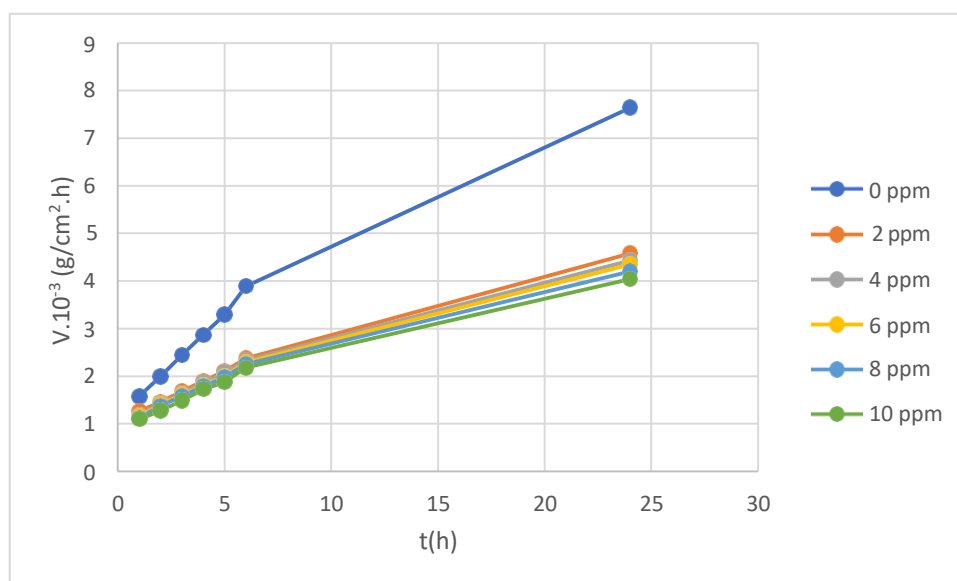
### 3.1.2 Influence de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion dans le milieu $H_2SO_4$

L'effet de la concentration a été testé par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  pour 3M dans différent temps d'immersion qui ont été déjà examiné précédemment en présence de l'inhibiteur dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  à un gradient de concentration croissant (2ppm,4ppm,6ppm,8ppm,10 ppm).

Le tableau 5 regroupe les valeurs de la vitesse de la corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

**Tableau 15 :** Vitesse de corrosion de l'acier X70 sans et avec inhibiteur en fonction du temps d'immersion et en concentration d'inhibiteur

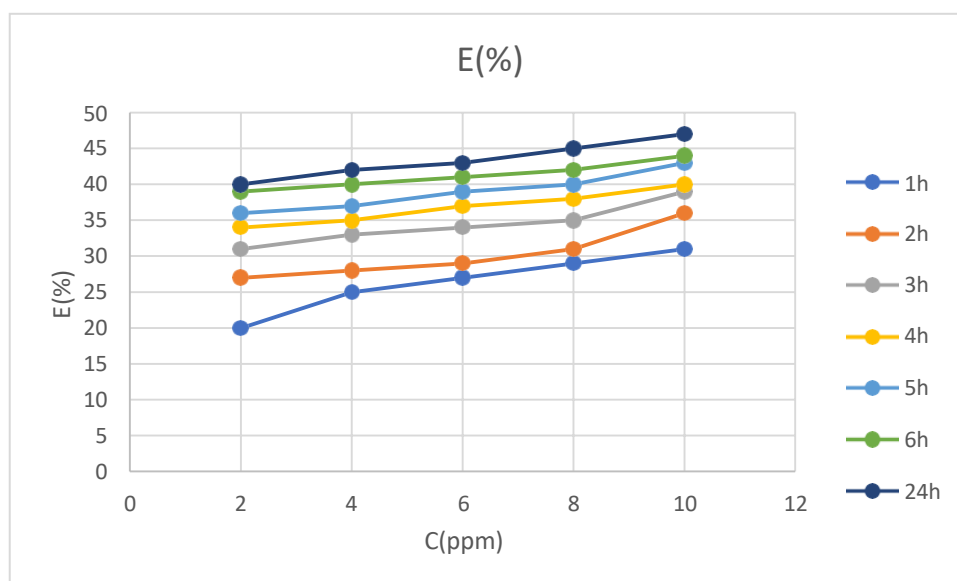
	1	2	3	4	5	6	24
	$V \cdot 10^{-3}$ (g/cm <sup>2</sup> .h)						
0	1.58	1.99	2.44	2.87	3.29	3.89	7.64
2	1.264	1.457	1.683	1.894	2.105	2.372	4.58
4	1.185	1.437	1.634	1.865	2.072	2.334	4.430
6	1.153	1.417	1.610	1.808	2.006	2.295	4.35
8	1.121	1.377	1.586	1.779	1.974	2.256	4.202
10	1.090	1.278	1.488	1.722	1.875	2.178	4.04



**Figure 70 :** Vitesse de corrosion de l’acier X70 sans et avec inhibiteur en fonction du temps d’immersion et en concentration d’inhibiteur.

**Tableau 16 :** variation de l’efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d’inhibiteur à différents temps d’immersion

t(h)	1	2	3	4	5	6	24
C (ppm)	E (%)						
2	20	27	31	34	36	39	40
4	25	28	33	35	37	40	42
6	27	29	34	37	39	41	43
8	29	31	35	38	40	42	45
10	31	36	39	40	43	44	47



**Figure 71:** variation de l’efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d’inhibiteur à différents temps d’immersion

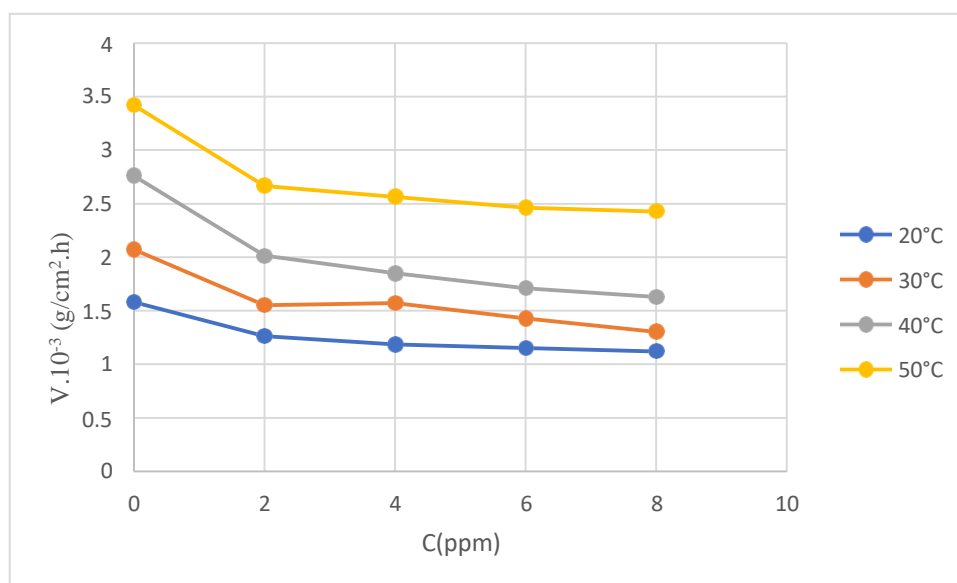
- De la lecture de ce tableau on peut en déduire que la vitesse de corrosion augmente plus rapidement sans inhibiteurs qu’avec donc cet inhibiteur réduit considérablement la vitesse de corrosion et son inhibition est proportionnelle à sa concentration.

Cela indique que les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface des pipelines et bloquent les sites actifs de l’acier contre la corrosion et par conséquent on peut en déduire que cette molécule possède une bonne propriété inhibitrice.

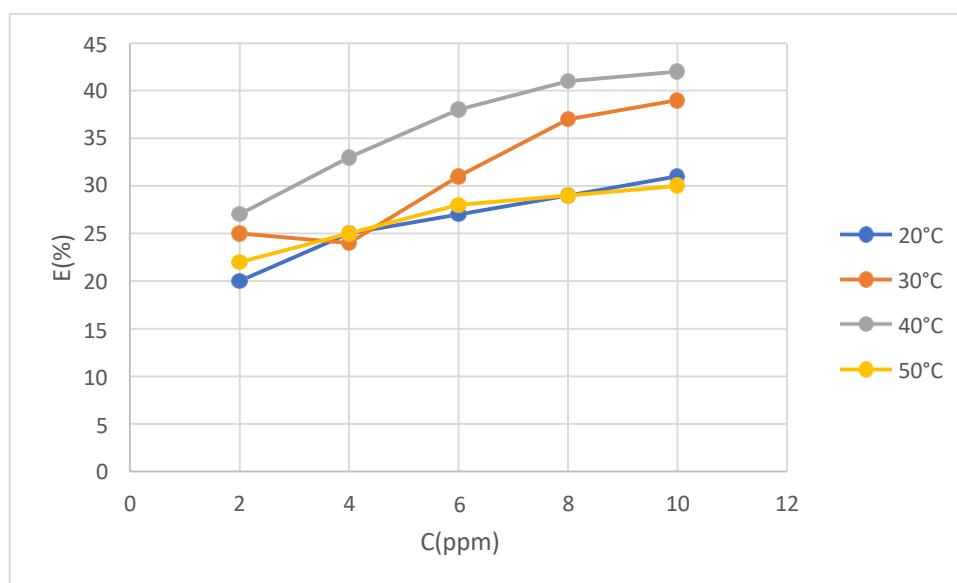
### 3.1.3 L’effet de la température sur la vitesse de corrosion

**Tableau 17 :** variation de la vitesse de corrosion de l’acier X70 et l’efficacité inhibitrice en fonction de la température en présence et en absence de l’inhibiteur après une heure d’immersion.

T(°C)	C(ppm)	V. $10^{-3}$ (g/cm <sup>2</sup> .h)	EI (%)
20	0	1.58	-
	2	1.264	20
	4	1.185	25
	6	1.153	27
	8	1.121	29
	10	1.090	31
	30	0	2.07
2		1.552	25
4		1.573	24
6		1.428	31
8		1.304	37
10		1.262	39
40		0	2.76
	2	2.014	27
	4	1.849	33
	6	1.711	38
	8	1.628	41
	10	1.577	42
	50	0	3.42
2		2.667	22
4		2.565	25
6		2.462	28
8		2.428	29
10		2.394	30



**Figure 72 :** variation de la vitesse de corrosion de l'acier X70 en fonction de la température en présence et en absence de l'inhibiteur après une heure d'immersion.



**Figure 73:** variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier X70 en fonction de la température pendant une heure d'immersion dans l'acide  $H_2SO_4$ .

D'après les valeurs portées sur le tableau et sur les figures on peut dire que

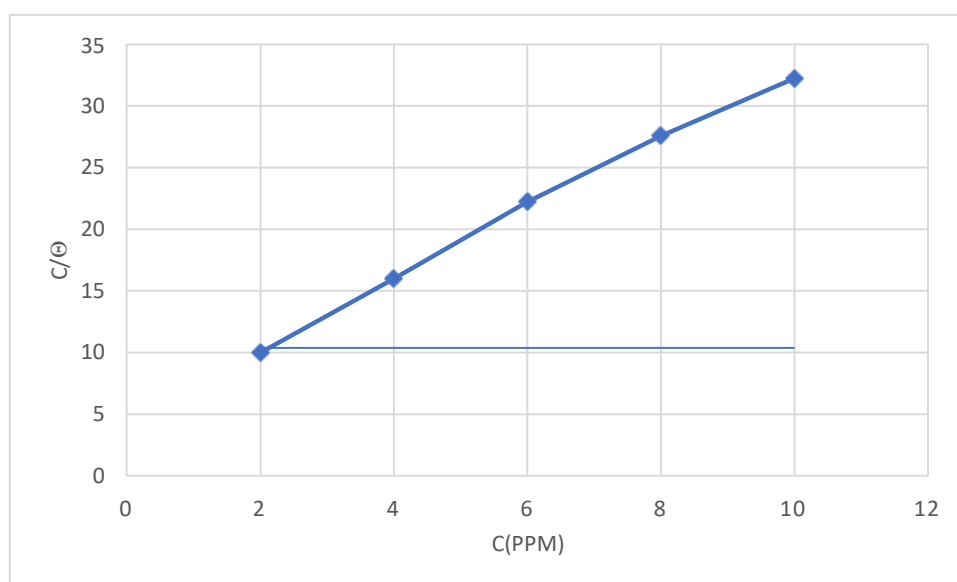
- L'efficacité inhibitrice augmente en augmentant la concentration de l'inhibiteur et la température jusqu'à atteindre une valeur maximale de 42% à 40 °C.

- A 50 °C on constate comparant aux températures précédentes que l'efficacité inhibitrice diminue considérablement et que la vitesse de corrosion augmente cela est due au facteur de température qui est susceptible de modifier le comportement de l'acier X70 dans le milieu acide et changer donc l'interaction acier -inhibiteur, ce qui accélère le processus de dissolution de l'acier et fait une désorption partielle des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier lorsqu'on augmente la température.

Les résultats de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice montre aussi le comportement positif du composé inhibiteur sur la Protection contre la corrosion dans la gamme de température étudiée.

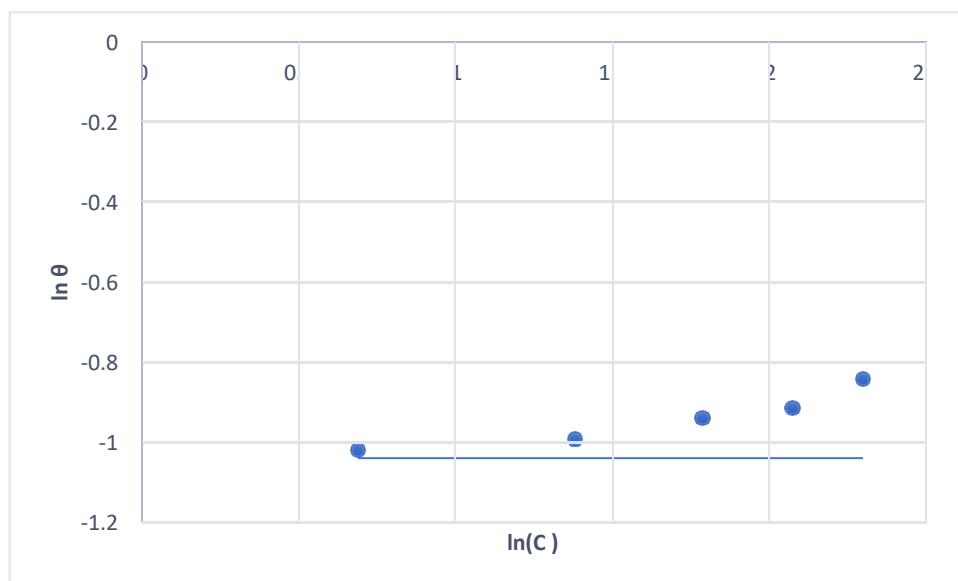
### 3.1.4 Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier

- **Isotherme de Langmuir**



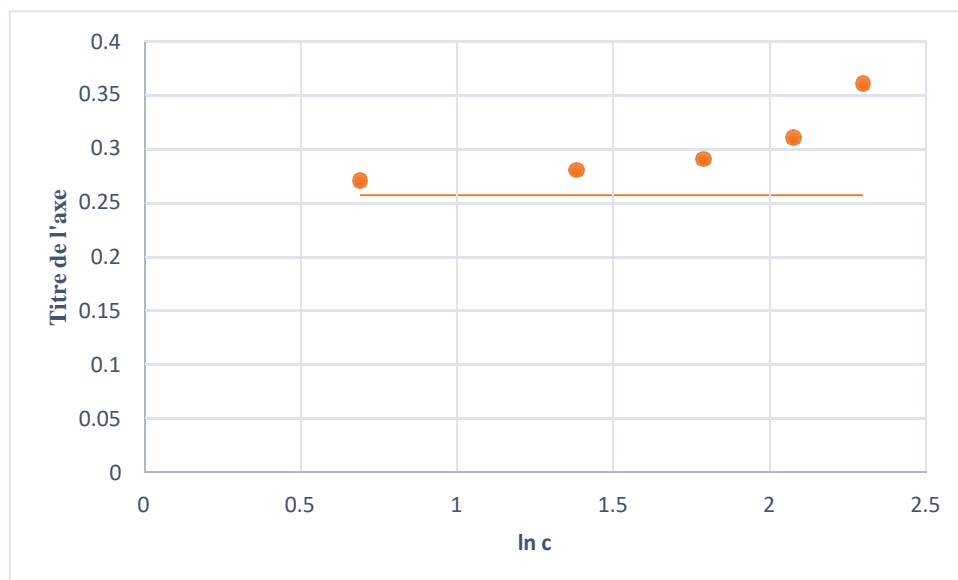
**Figure 74:** L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M en présence de l'inhibiteur

▪ Isotherme de Freundlich



**Figure 75 :** L’isotherme d’adsorption de Freundlich de l’acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M en présence de l’inhibiteur

▪ Isotherme Temkin



**Figure 76:** L’isotherme d’adsorption de Temkin de l’acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M en présence de l’inhibiteur

**Tableau 18 :** Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )
Langmuir	0.9969
Freundlich	0.8702
Temkin	0.704

- L'examen des figures montre que le coefficient de régression le plus adapté pour notre cas est celui du modèle d'isotherme de Langmuir où le coefficient de corrélation est très proche de 1 ce résultat indique que les molécules de l'inhibiteur forme une monocouche a la surface métallique.

**Tableau 19:** paramètres thermodynamiques

$R^2$	$K_{ads}(L.g^{-1})$	$\Delta G^\circ (KJ.mol^{-1})$
0.9969	0.208	-5.961

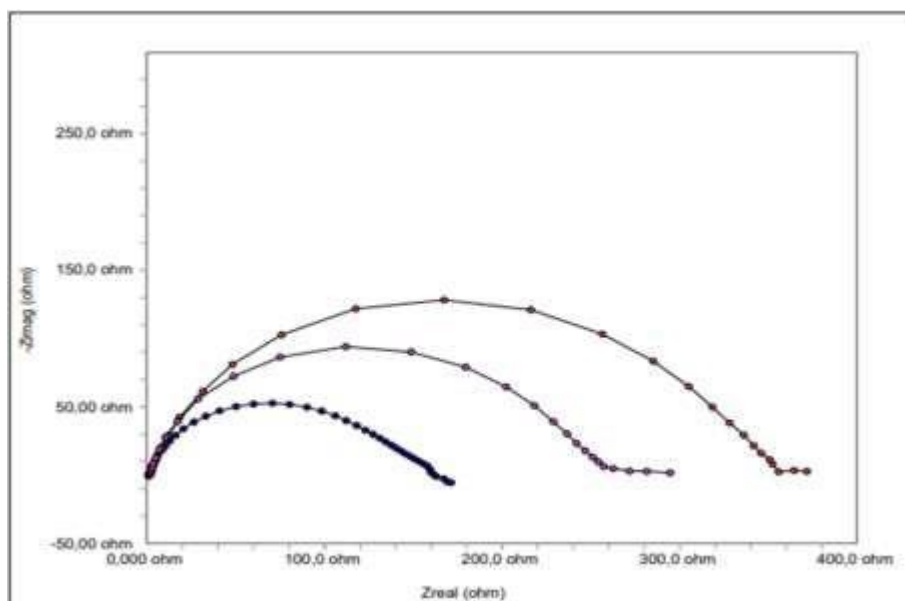
- Ce résultat indique que l'adsorption des molécules de l'inhibiteurs ce fait par des interactions physique.

## 3.2 Méthode électrochimique

### 3.2.1 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est un acier X70 raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air libre. La surface aérée de l'électrode de travail subit avant chaque essai un polissage suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavage par l'eau distillée et séchage à l'air libre.

### 3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique



**Figure 77:** diagramme d'impédance de l'acier X70 en absence et en présence d'inhibiteur.

L'examen des figures montre que l'augmentation de la concentration inhibitrice provoque une augmentation de diamètre des courbes d'impédance.

Ce résultat indique à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier et la formation d'une couche protectrice.

L'efficacité est calculée à partir de la résistance de polarisation.

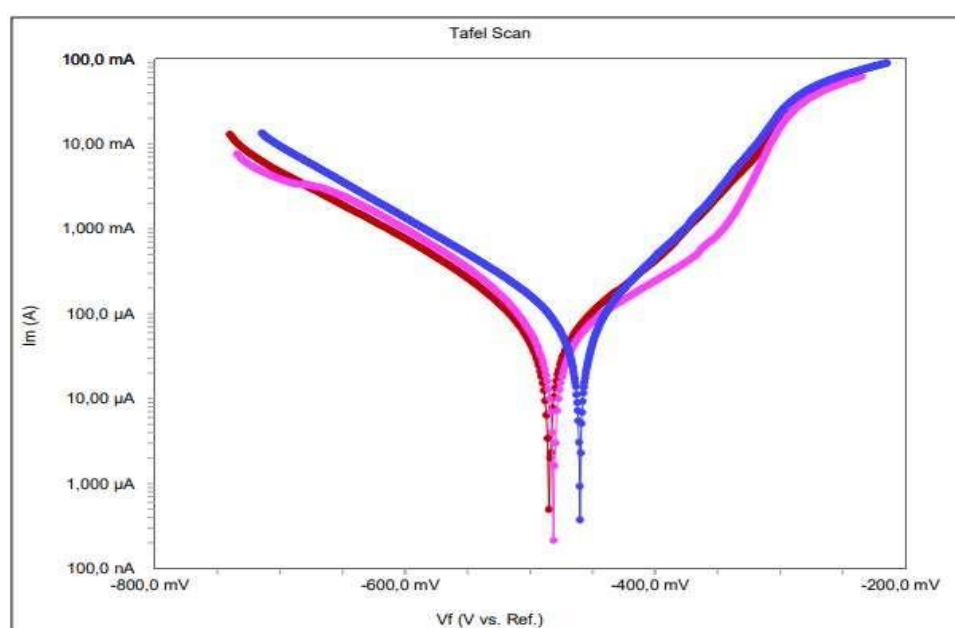
**Tableau 20 :** Variation de la concentration d'inhibiteur en fonction de la résistance de l'acier X70 et l'efficacité inhibitrice.

C(ppm)	0	2	6
Rp (ohm/s)	141.8	253.2	341.1
E (%)	-	43	58

L'analyse du tableau montre que l'augmentation de la concentration d'inhibiteur provoque une augmentation de la résistance de l'acier X70 et l'augmentation de l'efficacité de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 58% à 6ppm.

### 3.2.3 Courbe de polarisation de Tafel

Les courbes de polarisation de Tafel de l'acier X70 dans un milieu d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) à 3M en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations sont présentées sur la figure ci-dessous



**Figure78** : Courbe de polarisation de Tafel de l'acier X70 en présence et en absence d'inhibiteur.

L'analyse de la figure montre que les branches anodiques et cathodiques de ces courbes sont représentées sous forme de droite de Tafel.

Le potentiel se déplace vers des valeurs plus négatives, ce résultat indique que le dichromate de potassium est un inhibiteur cathodique.

# ***Conclusion générale***

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 A 283 et le X70 dans un milieu d'acide sulfurique  $H_2SO_4$ .

Cette étude a été réalisée dans différentes concentrations de l'inhibiteur à différentes températures afin d'examiner l'influence de ces deux paramètres 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 et l'étude électrochimique telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été employées afin de suivre ce phénomène.

En premier temps les résultats obtenus ont montré que :

- L'augmentation de la concentration de dichromate de potassium dans l'acide sulfurique 3M 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 bon inhibiteur vis à vis de la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans  $H_2SO_4$ , son efficacité inhibitrice atteint 94 %.
- Le meilleur taux d'inhibition 94% est obtenu pour une concentration de 10 ppm d'inhibiteur, 24h d'immersion

Le tracé des diagrammes d'impédances montre que le rayon des demi-cercles augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur utilisé et par conséquent l'augmentation de la résistance de transfert de charge prouve la formation d'une couche protectrice

Le tracé des branches de Tafel anodique et cathodique à partir des courbes de polarisation montre que le dichromate de potassium a une action anodique avec l'acier A283 et une action cathodique avec l'acier X70.

La protection des aciers est obtenue à partir d'un mécanisme d'adsorption du métal, Le tracé des différents isothermes (Langmuir, Temkin, Freundlich) a montré que l'adsorption d'inhibiteur dans la solution d'acide sulfurique utilisée sur les surfaces des aciers obéit à une isotherme d'adsorption de Langmuir, ce qui confirme la formation d'une monocouche à la surface métallique, limitant les vitesses de corrosion.

Cette valeur indique que les molécules testées s'adsorbent à la surface métallique par des interactions physiques.

Les résultats de l'effet de la température dans l'acide sulfurique montrent que :

L'augmentation de la température du milieu corrosif conduit à la diminution de la vitesse de corrosion et à l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

