



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



Mémoire

En vue de l'obtention de la diplômée

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Raffinage et Pétrochimie

Thème

Etude de $ZnCl_2$ sur la corrosion d'un acier

C-1020 en fonction du pH

Réalisé par :

- BOUCHENAFI Mohamed

Devent les jury :

Présidente	N. RAMDANE	MCB	Univ.20 Aout 1955
Examinatrice	A. CHELGHAM	Magister	Univ.20 Aout 1955
Encadreur	Z. HOUIENE	MCA	Univ.20 Aout 1955
Co-encadreur	Z. MARSA	MCA	Univ.20 Aout 1955

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre gratitude envers **ALLAH** tout-puissant pour le courage et la patience qui nous ont permis de mener à bien ce modeste mémoire.

Je souhaite ensuite exprimer ma profonde reconnaissance à **Dr. HOUIENE Zahia**, ma directrice de mémoire, pour son encadrement, sa patience et sa confiance tout au long de ce travail de recherche. Un grand merci également à **Dr. MARSZA Zoubida** pour son soutien précieux tout au long de ce projet.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des professeurs du département de Pétrochimie de l'Université 20 août 1955 - SKIKDA, pour la qualité de leur enseignement et les connaissances transmises durant mes années d'études. Leur passion et leur dévouement pour la recherche m'ont inspiré et motivé à approfondir mes propres questionnements scientifiques.

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de mon stage au sein de l'entreprise SONATRACH. Leur soutien inestimable, leur expertise et leurs encouragements ont grandement enrichi mon expérience professionnelle.

Merci également aux membres du jury de ma soutenance de mémoire pour avoir accepté de faire partie du jury. Leurs remarques et suggestions ont été précieuses et m'ont permis d'améliorer la qualité de mon travail.

Enfin, un merci spécial à mes parents, mes camarades de classe et mes amis pour leurs encouragements, leurs échanges intellectuels stimulants et pour tous les moments partagés.

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à Ceux qui m'ont encouragé dans la vie qui m'ont donné leurs sacrifices éternels pour que je puisse suivre mes études dans des bonnes conditions et qui ne cessent pas de m'encourager et de veiller à mon bien, sans leur soutient ce travail n'aurait jamais Vue le jour.

La lumière de mes yeux, mes très chers parents **Abderrahim** et **Massouda** que Dieu me les garde et les protège.

A ceux qui sont la source de mon inspiration et mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance.

A mes chères grands- parents (que dieu les gardes) et à ce qui ne sont plus parmi nous, paix à leur âme.

Cher frère : **Yacine**.

A tous mes amies et surtout ma chère copine **Mohamed**.

A tous les enseignants du département de pétrochimie.

A tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin.

Chapitre I : Etude bibliographique sur les bacs des stockages

I.1.introduction.....	3
I.2.Le transport des hydrocarbures.....	3
I.2.1.Mode de transport ferroviaire d'hydrocarbures.....	3
I.2.2.Mode de transport par pipeline.....	4
I.2.3.Le transport maritime.....	5
I.2.4.Mode de transport routier.....	6
I.3. bacs de stockage.....	7
I.3.1. Historique des bacs des stockages.....	7
I.3.2. Réservoirs de stockage.....	8
I.3.3. Types de réservoir de stockage.....	8
I.3.3.1. Réservoirs atmosphériques.....	8
I.3.3.2. Réservoirs horizontaux.....	13
I.3.3.3. Réservoirs sphériques.....	14
I.3.4. Corrosion des bacs de stockage.....	16
I.3.4.1. Corrosion externe.....	16
I.3.4.2. Corrosion interne.....	18
Chapitre II : Généralité sur la corrosion	
II. 1. Introduction.....	20
II.2. Mécanisme de la corrosion.....	20
II.3. Facteurs de la corrosion.....	21
II.4. Types de la corrosion.....	23
II.4.1. Corrosion électrochimique (humide).....	23
II.4.2. Corrosion chimique (sèche).....	25
II.4.3. Corrosion biochimique (bactérienne).....	26
II.5. Formes de corrosion.....	27
II.5.1. Corrosion généralisée.....	27
II.5.2. Corrosion localisée (zonale).....	28
II.6. Effets économiques de corrosion.....	35
II.7. Conclusion.....	35

Chapitre III : Les Inhibiteurs de corrosion

III.1. Introduction.....	36
III.2. Méthodes de prévention contre la corrosion.....	36
III. 2.1. Protection par revêtements.....	36
III. 2.2. Protection électrochimique.....	39
III.2. 3. Protection par inhibiteurs.....	40
III.2.3.1. Définition d'inhibiteur.....	40
III.2.3.2. Propriétés.....	41
III.2.3.3. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	41
III.2.3.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....	42
III.2.3.5. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	45
III.2.3.6. Méthodes d'étude des inhibiteurs.....	46

Chapitre IV: Méthodes d'études et résultat

IV.1. Introduction.....	47
IV.2. Matériau d'étude (acier C-1020 d'un Bac).....	47
IV.3. Préparation des solutions.....	49
IV.4. Partie expérimentale.....	50
IV.4.1. Méthode gravimétrique (perte de masse).....	50
IV.4.2. Manipulation.....	51
IV.4.3. Résultats.....	51
IV.5. Conclusion.....	63
Conclusion générale.....	65
Bibliographie.....	66

Liste des figures

N° figure	Titre	Page
Chapitre I		
I.1	Mode de transport ferroviaire	4
I.2	Mode de transport par pipeline	5
I.3	Le transport maritime	6
I.4	Mode de transport routier	6
I.5	Réservoir à toit fixe	10
I.6	Réservoirs à toit flottant	12
I.7	Les réservoirs horizontaux	13
I.8	Les réservoirs sphériques	16
Chapitre II		
II.1	Processus de la corrosion de l'acier	25
II.2	Corrosion chimique	26
II.3	Corrosion biochimique	27
II.4	Exemple de corrosion généralisée	28
II.5	Corrosion intergranulaire	30
II.6	Corrosion par piqûres	31
II.7	Corrosion sélective	33
II.8	Corrosion sous contrainte	34
II.9	Formes de corrosion	34
Chapitre III		
III.1	Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat	38
III.2	Schéma de protection cathodique d'une canalisation enterrée par anodes sacrificielles	40
III.3	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	42
III.4	Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide	43
III.5	Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide	44
III.6	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	44

III.7	Classement des inhibiteurs de corrosion	45
Chapitre IV		
IV.1	Les échantillons	48
IV.2	Une polisseuse mécanique	48
IV.3	Les échantillons préparés après le polissage	49
IV.4	Chlorure de zinc	49
IV.5	Structure de chlorure de zinc	50
IV.6	Surfaces du métal avant	51
IV.7	Surfaces du métal après	51
IV.8	Représentation graphique de Δm en fonction du temps à pH = 5	52
IV.9	Représentation graphique de taux (la vitesse) de corrosion en fonction du temps à pH = 5	52
IV.10	Surface du métal avant	53
IV.11	Surface du métal après	53
IV.12	Représentation graphique de Δm en fonction du temps à pH = 7.	54
IV.13	Représentation graphique de taux de corrosion en fonction du temps à pH = 7	54
IV.14	Surface du métal avant	55
IV.15	Surface du métal après	55
IV.16	Représentation graphique de Δm en fonction du temps à pH = 12	55
IV.17	Représentation graphique de taux de corrosion en fonction du temps à pH = 12	56
IV.18	Représentation graphique de taux de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH = 5	59
IV.19	Représentation graphique de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion $ZnCl_2$ en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH = 5	59
IV.20	Représentation graphique de taux de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH = 7	60

IV.21	Représentation graphique de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion $ZnCl_2$ en fonction de concentration d'inhibiteurs à $pH = 7$	61
IV.22	Représentation graphique de la vitesse de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteurs à $pH = 12$	62
IV.23	Représentation graphique de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion $ZnCl_2$ en fonction de concentration d'inhibiteurs à $pH = 12$	62

List des Tableaux

N° Tableaux	Titre	Page
Chapitre II		
II.1	Facteur influençant la corrosion	21
Chapitre III		
III.1	Types de revêtements	37
Chapitre IV		
IV.1	Teneur en masse des éléments présents dans C-1020	47
IV.2	Variation de la masse et le taux de corrosion de l'acier en fonction du temps, dans une solution 0.1 M NaCl et pH = 5	52
IV.3	Variation de la masse et le taux de corrosion de l'acier en fonction du temps dans une solution 0.1 M NaCl et pH = 7	53
IV. 4	Variation de la masse et le taux de corrosion de l'acier en fonction du temps, dans une solution 0.1 M NaCl et pH = 12	55
IV.5	Taux (la vitesse) de corrosion de l'acier en fonction de la masse de l'inhibiteur ajouté dans une solution 10^{-2} M NaCl, pH= 5, pendant 10 jours	58
IV.6	Taux de corrosion de l'acier en fonction de la masse de l'inhibiteur ajouté dans une solution 10^{-2} M NaCl, pH =7, pendant 10 jours	60
IV.7	Taux de corrosion de l'acier en fonction de la masse de l'inhibiteur ajouté dans une solution 10^{-2} M NaCl, pH =12, pendant 10 jours	61

Liste des symboles et abréviations

Symbole et abréviations	Signification
M	Métal
Mn⁺	Ion métallique
OX	Oxydant
Red	Réducteur
n é	Nombres d'électrons échangés dans la réaction
XO₄ⁿ⁻	Oxo-anion
τ	Taux de corrosion
Δm	Perte de masse du matériau
S	Surface exposée en cm ²
m_i	Masse de l'échantillon avant l'exposition aux conditions corrosives, en (g),
m_f	Masse de l'échantillon après le nettoyage, en (g)
t	Temps
E%	Efficacité de l'inhibiteur de corrosion en (%).
Ppm	Particule (partie) par million.
RA1K	Raffinerie de Skikda numéro 01.
SONATRACH	Société nationale pour la recherche, la production, et la commercialisation des hydrocarbures.
pH	Potentiel Hydrogène.

Résumé

Compte tenu de la présence quasi universelle de l'eau sur la terre, les dégâts occasionnés par la corrosion aqueuse affectent pratiquement tous les domaines de l'activité humaine, depuis le bâtiment jusqu'aux installations et appareils les plus sophistiqués tels les centrales nucléaires et les circuits électroniques, en passant par les usines chimiques, les installations pétrolières et les matériaux en contact avec l'eau de mer. L'objectif de ce travail est l'étude d'un moyen de lutte contre la corrosion de l'acier doux par l'utilisation d'inhibiteur de corrosion, chlorure de zinc, dans 10^{-2} M NaCl à pH 5 ; 7 et 12. Cette étude a été réalisée par la méthode expérimentale de la masse perdue

Mots clés : Corrosion, inhibiteur de corrosion, $ZnCl_2$, masse perdue, acier.

Abstract

Taking into account the quasi universal presence of water on the ground, the damage caused by aqueous corrosion affects practically all the human activity, from the building to the most sophisticated installations and apparatuses such nuclear thermal power stations and the electronic circuits, while passing by the chemical factories, the oil installations and the materials in contact with sea water. The objective of this work is the study of a means of fight against the corrosion of the mild steel by the use of corrosion inhibitor, chloride zinc, in 10^{-2} M NaCl with pH ,5; 7 and 12. This study was carried out by the experimental method of the lost mass method.

Key words: Corrosion, corrosion inhibitor, $ZnCl_2$, lost mass, steel.

الملخص

نظرا لتواجد الماء على سطح الأرض , فإن أضرار التآكل مست كل نشاطات الإنسان, ابتداء من النشاط العمراني إلى غاية المنشآت والألات المتطورة مثل المحطات النووية والدارات الالكترونية, مرورا بالمصانع الكيميائية والمنشآت البترولية والمعادن الملامسة لماء البحر.

الهدف من هذا العمل هو دراسة وسيلة للوقاية من تآكل الفولاذ اللين باستعمال مثبت لتآكل (كلوريد الزنك) ,

في 10^{-2} مول /لتر من كلوريد الصوديوم عند درجات حموضة : 5, 7 و 12.

حققنا هذه الدراسة باستعمال طريقة تجريبية المتمثلة في طريقة الكتلة الضائعة.

الكلمات المفتاحية: التآكل, مثبت التآكل, $ZnCl_2$, الكتلة الضائعة, الفولاذ.

Introduction générale

Introduction Générale

La compréhension complète de la corrosion est encore en cours. Elle implique la découverte de substances et, depuis les débuts de l'humanité, les matériaux utilisés étaient ceux trouvés à l'état naturel ou nécessitant de simples transformations. L'or, l'argent, et le bronze ont été employés depuis des temps très anciens, tandis que le fer de météore était utilisé au début de l'âge du bronze. Cependant, le bronze étant utilisé presque exclusivement par la suite, il a dû se corroder rapidement. La corrosion était donc connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a véritablement commencé avec les essais d'Auguste De La Rive à l'Université de Grenoble en 1830 et les travaux de Faraday sur l'électricité et les cellules de puissance.

La corrosion peut être vue comme le processus par lequel un matériau tend, sous l'effet d'un milieu agressif, à retourner à son état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate, etc. Ce phénomène, associé à la dégradation des matériaux, constitue un problème économique majeur, causant des pertes financières considérables et pouvant entraîner des accidents corporels. Les dommages liés à la corrosion entraînent des pertes de plusieurs milliards de dollars dans le monde, et sans mesures de prévention et de protection, ces chiffres pourraient encore augmenter.

La majorité des métaux et alliages exposés à divers environnements subissent différentes formes de corrosion. Par conséquent, l'adoption de mesures préventives est essentielle, et l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion constitue une méthode efficace et pratique pour protéger les métaux.

Les produits pétroliers sont transportés par pipeline depuis les gisements jusqu'aux zones de raffinage, de stockage et de distribution. En Algérie, l'activité de transport par canalisation, gérée par la société SONATRACH, assure l'acheminement des hydrocarbures (pétrole brut, condensat, gaz naturel et GPL) sur un réseau estimé à 18 512 km. Tout ce réseau, ainsi que les parcs de stockage, sont sujets à la corrosion. Ce mémoire se concentrera sur la corrosion des pipelines et des réservoirs de stockage.

Comprendre le phénomène de corrosion, ses propriétés et ses répercussions sur l'efficacité des industries pétrochimiques est essentiel pour le combattre et trouver des solutions adéquates.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité inhibitrice du chlorure de zinc contre la corrosion de l'acier C-1020 (d'un réservoir de stockage) et de déterminer ses concentrations optimales dans un milieu de chlorure de sodium de 10^{-2} M, en utilisant la méthode

gravimétrique basée sur la perte de masse. Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres et se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les bacs de stockage.
- Le deuxième chapitre contient des généralités sur la corrosion.
- Le troisième chapitre fait le point sur les inhibiteurs de corrosion.
- Le quatrième chapitre est consacré au travail expérimental, aux résultats obtenus et à leur interprétation.

Chapitre I

Étude bibliographique sur les bacs de stockage

I.1.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 situés à l'est de la ville de SKIKDA.

La RTE a pour objectif de stockage et de 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 ports pétroliers.
- Maintenance, protection et sécurité de ces infrastructures.

I.2.Le transport des hydrocarbures

Le transport des hydrocarbures s'effectue par plusieurs méthodes : via les pipelines, les routes, le transport ferroviaire et le transport maritime.

1.2.1.Mode de transport ferroviaire d'hydrocarbures

Le chemin de fer présente l'avantage de pouvoir transporter des quantités importantes de produits pétroliers en un seul trajet, le transport des produits pétroliers peut se faire par wagon citernes isolés ou par train complet, Voir la figure correspondante [1] (Figure I.1).



Figure I.1 : Mode de transport ferroviaire [2]

1.2.2. Mode de transport par pipeline :

Le transport des hydrocarbures par pipelines constitue une étape essentielle dans l'industrie pétrolière, reliant les champs de production aux raffineries et usines de liquéfaction de gaz naturel (Figure I.2). Ce mode de transport joue un rôle prépondérant dans l'acheminement efficace des produits pétroliers et gaziers.

Pour garantir la satisfaction des clients et respecter les contrats, la fiabilité des installations de transport par pipeline est primordiale. Cela implique une conception rigoureuse et une maintenance méticuleuse afin de maintenir l'intégrité opérationnelle du réseau.

Néanmoins, la corrosion demeure une menace majeure pour les pipelines, pouvant causer des dommages importants et des accidents potentiellement dangereux. Il est donc crucial de mettre en place des stratégies efficaces de prévention et de lutte contre la corrosion pour assurer la sécurité et la durabilité du réseau de transport. [3]



Figure I.2 : Mode de transport par pipeline [4]

1.2.3. Le transport maritime :

Dès la découverte du pétrole au XIX^{ème} siècle, il a été transporté par des navires à voile, principalement entre l'Amérique et l'Europe, dans des barriques (d'où le nom de barrel). La découverte des grands gisements du Moyen-Orient et l'utilisation de plus en plus importante du pétrole dans les économies modernes pour des besoins divers (industrie, transport, énergie, chimie) ont engendré un besoin croissant de transport.

Dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, le rôle des navires pétroliers s'est accru et est devenu un élément stratégique pour les Etats qui les contrôlaient. Il s'est ensuite stabilisé, concurrencé par les pipelines. Le volume transporté par mer reste toutefois considérable, des milliers de navires pétroliers sillonnent les mers et océans transportant cette source d'énergie. En effet, de tous les produits de base dans le monde, le pétrole est le plus transporté. Ceci est d'autant plus impressionnant que l'organisation du transport maritime du pétrole est très complexe. De nombreuses sociétés sont impliquées dans l'organisation d'un voyage, Voir la figure correspondante (Figure I.3). [5]



Figure I.3 : Le transport maritime [6]

1.2.4. Mode de transport routier :

La distribution par camion-citerne s'impose comme le mode de transport le plus adapté pour répondre aux besoins d'approvisionnement des consommateurs finaux, en particulier les populations locales. Ce mode est privilégié pour la livraison finale des produits pétroliers aux stations-service (Figure I.4). Les camions citernes utilisés pour cette distribution présentent des capacités pouvant atteindre 45 000 litres. [7]



Figure I.4 : Mode de transport routier [8]

I.3. Bac de stockage

I.3.1. Historique des bacs de stockage

L'histoire des réservoirs de stockage d'hydrocarbures est intimement liée à l'essor de l'industrie pétrolière, qui a débuté au milieu du 19ème siècle. Au fur et à mesure que la demande en pétrole augmentait, il devenait crucial de développer des solutions fiables pour stocker et transporter ces ressources précieuses.

a) Les premiers pas

Les premiers réservoirs de stockage d'hydrocarbures étaient des installations rudimentaires, souvent fabriquées à partir de bois ou de fer forgé. Ces réservoirs étaient généralement de petite taille et étaient enterrés ou construits hors sol. Ils étaient souvent sujets à des fuites et à des incendies, ce qui posait des risques importants pour la sécurité et l'environnement.

b) L'ère des réservoirs en acier (Robustesse et efficacité)

L'invention du procédé Bessemer en 1856 a marqué un tournant majeur dans l'industrie du stockage d'hydrocarbures. Ce procédé a permis de produire de l'acier à bas prix et de meilleure qualité, ce qui a conduit à la construction de réservoirs en acier plus robustes et plus durables. Les réservoirs en acier sont rapidement devenus la norme pour le stockage d'hydrocarbures, et ils sont encore largement utilisés aujourd'hui.

c) L'innovation technologique

Au 19^{ème} siècle, l'industrie du stockage d'hydrocarbures a connu une évolution rapide grâce aux progrès technologiques. De nouveaux matériaux, tels que le béton armé et le plastique, ont été introduits, permettant la construction de réservoirs plus grands, plus résistants et plus économiques.

d) Réservoirs en béton armé

Les réservoirs en béton armé ont été développés pour répondre à la nécessité de stocker de grandes quantités d'hydrocarbures en toute sécurité. Ces réservoirs sont résistants au feu et aux intempéries, et peuvent être construits dans différentes formes et tailles.

e) Réservoirs en plastique

L'invention du plastique a révolutionné l'industrie du stockage d'hydrocarbures, permettant la création de réservoirs légers, peu coûteux et résistants à la corrosion. Les réservoirs en plastique sont aujourd'hui utilisés pour stocker une large gamme de produits pétroliers, des produits chimiques et des eaux usées.

Au fil du temps, les préoccupations liées à la sécurité et à la protection de l'environnement ont conduit à l'adoption de normes et de réglementations plus strictes pour le stockage d'hydrocarbures. Les réservoirs modernes sont équipés de systèmes de sécurité sophistiqués pour prévenir les fuites et les incendies, et ils sont conçus pour minimiser leur impact sur l'environnement. [9]

I.3.2. Réservoirs de stockage

La production, la fabrication et le raffinage dans l'industrie chimique et pétrochimique reposent sur des réservoirs de stockage. Un bac est un réservoir cylindrique et vertical destiné au stockage des hydrocarbures liquides.

Le réservoir de stockage, à pression atmosphérique, est construit pour le stockage des liquides, des vapeurs et des gaz. Il est utilisé pour le mesurage des volumes (quantités) de produit stocké. sont conçus pour contenir les déversements et réduire les risques et les dommages liés aux ruptures et aux fuites. En choisissant le type de réservoir de stockage adapté, vous améliorez l'efficacité des réchauffeurs de réservoir et vous préservez mieux l'intégrité de votre produit. 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) . [10]

I.3.3. Types de réservoir de stockage

Pour stocker toutes sortes de liquides industriels, les fabricants réalisent des réservoirs de différentes formes et tailles. Ces réservoirs sont conçus pour s'adapter au produit spécifique qu'ils contiennent, économisant ainsi de l'espace et de l'argent.

Voici quelques-uns des types courants

I.3.3.1. Réservoirs atmosphériques

Les réservoirs atmosphériques sont des structures de stockage couramment utilisées pour contenir des liquides inflammables à pression atmosphérique. [11]

Voici une explication plus détaillée de leurs caractéristiques et de leur utilisation

A. Caractéristiques des réservoirs atmosphériques

1. Grande capacité et dimensions

- a. **Grande capacité** : Les réservoirs atmosphériques sont conçus pour stocker de grandes quantités de liquides inflammables. Ils constituent la majorité des installations de stockage de ce type en raison de leur capacité à contenir des volumes importants.
- b. **Grand diamètre** : Ces réservoirs ont un grand diamètre, ce qui signifie qu'ils peuvent contenir un volume significatif de liquide tout en maintenant une hauteur relativement faible.
- c. **Élancement faible** : L'élancement (le rapport entre la hauteur et le diamètre) est faible, ce qui donne à ces réservoirs une forme large et basse. Cette configuration est stable et permet une distribution uniforme de la pression du liquide sur les parois du réservoir. [11]

2. Construction

- a. **Enveloppe métallique** : Les réservoirs atmosphériques peuvent être constitués d'une enveloppe unique ou d'une double enveloppe métallique, offrant une protection supplémentaire contre les fuites et les dommages.
- b. **Matériaux** :
 - **Fond** : Le fond du réservoir est en acier, offrant une base solide et durable.
 - **Robe** : La robe, ou la paroi cylindrique du réservoir, est également en acier, assurant la robustesse et la résistance aux intempéries.
 - **Toit** : Le toit, souvent en acier, peut être fixe ou flottant, selon les besoins spécifiques de stockage.

B. Utilisation des réservoirs atmosphériques

1. Stockage de liquides inflammables

- a. **Liquides inflammables** : Les réservoirs atmosphériques sont principalement utilisés pour stocker des liquides inflammables tels que le pétrole brut, les produits raffinés (essence, diesel, kérosène), et d'autres substances chimiques inflammables.
- b. **Pression atmosphérique** : Ces réservoirs sont conçus pour fonctionner à pression atmosphérique, ce qui signifie qu'ils ne sont pas pressurisés et sont adaptés pour le stockage de liquides qui ne nécessitent pas de confinement sous pression.

2. Avantages :

- a. **Économie de construction** : La construction en acier et la conception verticale permettent de réduire les coûts par rapport à d'autres types de réservoirs pressurisés.
- b. **Facilité de maintenance** : La configuration et l'accès à ces réservoirs facilitent les inspections régulières et les opérations de maintenance, assurant ainsi une longue durée de vie et une sécurité accrue. [11]

C. Types de toits pour réservoirs atmosphériques

– Les réservoirs à toit fixe :

Les réservoirs à toit fixe sont conçus pour stocker des produits peu volatils, dangereux ou polluants en offrant une protection supérieure contre les éléments extérieurs comme la pluie et la poussière. Cela garantit une meilleure conservation des produits et évite leur contamination [12]

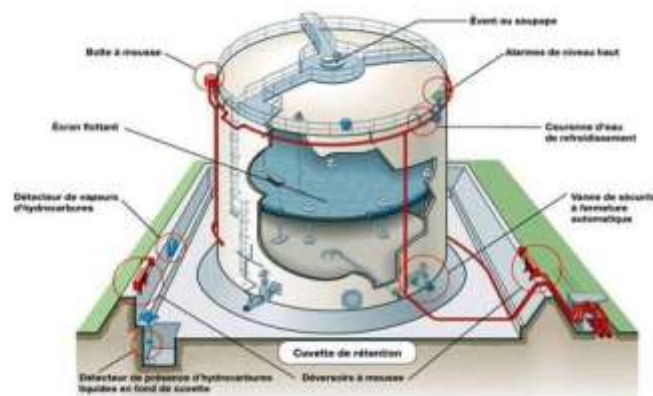


Figure I.5: réservoir à toit fixe [13]

a) Classification des réservoirs à toit fixe

1. Réservoirs à toit supporté

Ces réservoirs possèdent un toit soutenu par une charpente. Cette charpente peut inclure un ou plusieurs poteaux, surtout lorsque le diamètre du réservoir dépasse 25 mètres. Les poteaux reposent sur le fond du réservoir, fournissant un support structurel additionnel. Cette conception est couramment utilisée pour des réservoirs de grande taille afin d'assurer la stabilité et la durabilité du toit.

2. Réservoirs à toit autoportant

Ces réservoirs n'ont pas besoin de poteaux internes pour soutenir le toit. Le toit peut être de deux formes principales :

- a. **Conique** : Le toit a une forme de cône, inclinée pour permettre l'écoulement de l'eau de pluie et éviter l'accumulation de débris.
- b. **Sphérique** : Le toit a une forme sphérique, offrant une distribution uniforme de la pression et de la charge sur la structure du réservoir.

Les toits autoportants sont souvent utilisés pour des réservoirs de plus petite taille ou lorsque des considérations spécifiques de conception le requièrent. Ils permettent une meilleure utilisation de l'espace intérieur du réservoir puisqu'il n'y a pas de poteaux pour entraver les opérations ou réduire le volume utilisable.

b) Avantages des réservoirs à toit fixe

1. **Protection** : Empêche la contamination des produits par des agents extérieurs comme la pluie et la poussière.
2. **Conservation** : Assure une meilleure conservation des produits en réduisant les risques d'évaporation et de dégradation.
3. **Sécurité** : Minimise les risques associés au stockage de produits dangereux ou polluants.

– Réservoirs à toit flottant

De la première application à aujourd'hui, la méthode la plus efficace et la plus économique de réduire les émissions et les pertes de produits ainsi que les risques d'incendie et d'explosion pour le stockage aérien d'hydrocarbures volatils.

Initié et promu par le U.S. Bureau of Mines et développé et réalisé par des entreprises de construction de réservoirs américaines, le réservoir à fond plat vertical en acier avec toit

flottant est apparu après 1920 et est devenu le réservoir de stockage standard pour produits volatils de la pétro-industrie.

De nos jours encore, la technologie du toit flottant est toujours le meilleur choix pour le stockage et le transbordement de grandes quantités de liquides volatils, combustibles, polluants et toxiques.

La condition essentielle est que les réservoirs soient dotés d'un solide toit flottant et de joints d'étanchéité appropriés en périphérie et sur les passages de toit. [11]

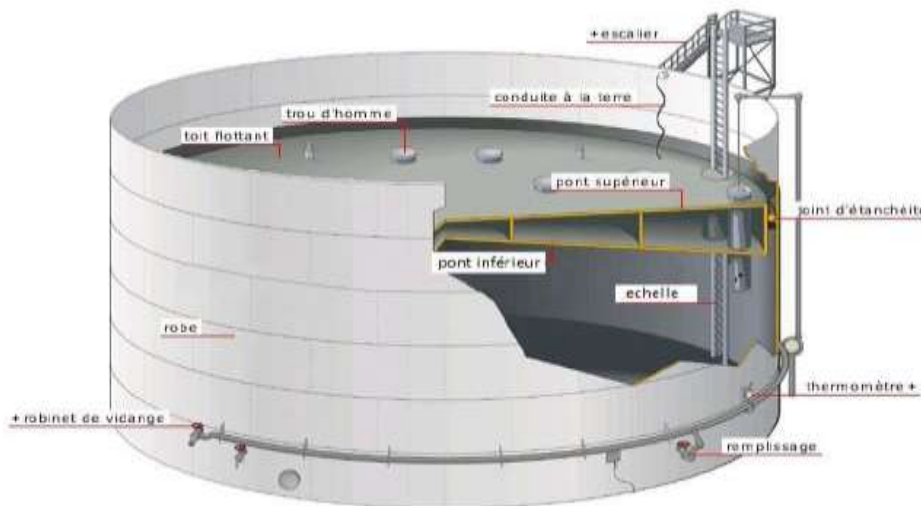


Figure I.6 : Réservoirs à toit flottant [14]

a) Types de réservoirs à toit flottant

1. Bacs à toit flottant externe

Ces réservoirs ont un toit flottant qui est directement exposé à l'air libre, reposant sur le liquide stocké dans des bacs ouverts. Caractéristiques principales :

- **Structure** : Le toit flotte directement sur la surface du liquide.
- **Avantage clé** : Pratiquement aucun espace de vapeur n'existe entre le liquide et le toit, ce qui réduit considérablement les pertes par évaporation et diminue les risques d'incendie.
- **Utilisation** : Idéal pour les produits extrêmement volatils où la prévention des pertes par évaporation est cruciale.

2. Bacs à toit flottant interne :

Ces réservoirs combinent les avantages d'un toit fixe avec une structure flottante interne, souvent appelée écran flottant. Caractéristiques principales :

- **Structure** : Un toit fixe externe recouvre le réservoir, tandis qu'un écran flottant interne repose sur la surface du liquide.
- **Avantage clé** : L'écran flottant interne réduit l'espace de vapeur entre le liquide et le toit fixe, diminuant ainsi les pertes par évaporation. La protection supplémentaire du toit fixe empêche l'infiltration d'éléments extérieurs comme la pluie et la poussière.
- **Utilisation** : Adapté pour les produits volatils nécessitant une double protection contre les pertes par évaporation et la contamination extérieure.

b) Avantage des réservoirs à toit flottant

- Utilisation flexible de l'espace dans le réservoir.
- Protection contre les incendies, les explosions et l'implosion.
- Faibles émissions.
- Rentabilité élevée.

I.3.3.2. Réservoirs horizontaux

Les réservoirs horizontaux, avec leurs fonds emboutis hémisphériques ou elliptiques et leur installation sur des berceaux supports, sont conçus pour le stockage de fluides sous forte pression. Leur utilisation est généralement limitée à des capacités de stockage plus faibles, et ils sont particulièrement efficaces lorsque la consommation de fluide est faible et que le fluide a un poids spécifique réduit. Ces caractéristiques font des réservoirs horizontaux une solution idéale pour des applications spécifiques nécessitant des conditions de stockage sous pression. [15]

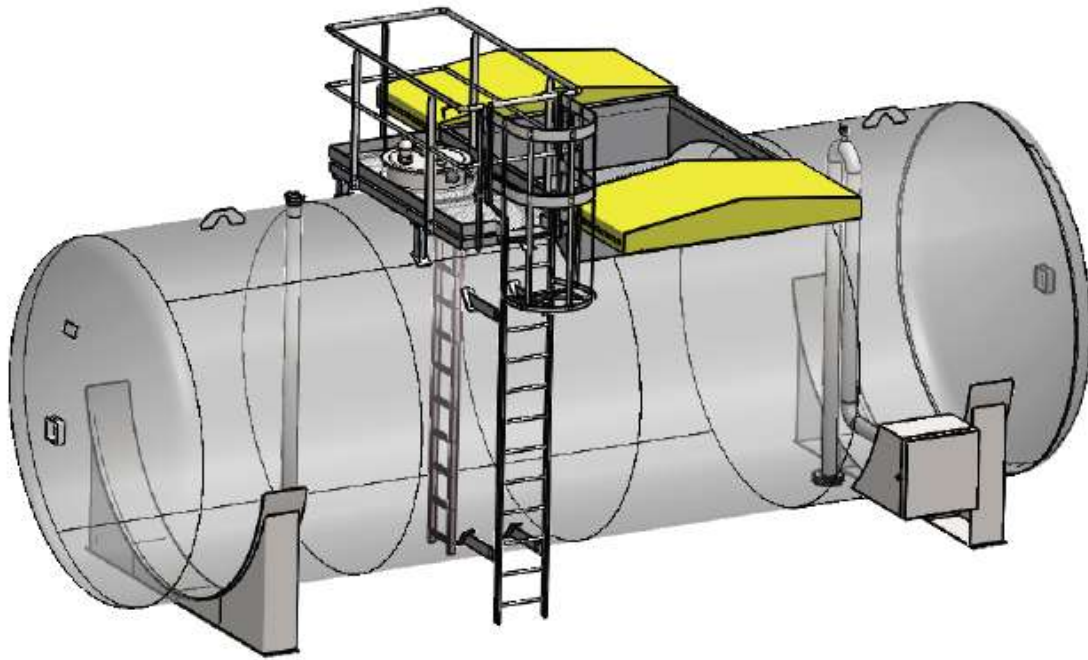


Figure I.7 : Les réservoirs horizontaux [16]

A. Caractéristiques des réservoirs horizontaux

1. Installation et support

- a) **Installation** : Les réservoirs horizontaux sont souvent installés au-dessus du sol.
- b) **Supports** : Ils reposent sur des berceaux supports qui les maintiennent en position stable et sécurisée. Ces berceaux sont conçus pour supporter le poids du réservoir et du fluide qu'il contient.

2. Forme des extrémités

- a) **Fonds emboutis** : Les extrémités des réservoirs horizontaux sont généralement terminées par des fonds emboutis.
- b) **Hémisphériques ou elliptiques** : Ces fonds peuvent être de forme hémisphérique ou elliptique. Les formes hémisphériques sont courantes car elles offrent une meilleure résistance à la pression, tandis que les formes elliptiques peuvent être utilisées pour des raisons de conception ou d'espace.

B. Usage des réservoirs horizontaux

1. Stockage sous forte pression

a) **Pression élevée** : Ces réservoirs sont spécialement conçus pour stocker des fluides sous forte pression. La forme des fonds emboutis permet de répartir uniformément la pression sur les parois du réservoir, augmentant ainsi leur résistance et leur durabilité.

b) **Faibles capacités** : En général, les réservoirs horizontaux sont utilisés pour des capacités de stockage relativement faibles. Cette limitation est due aux contraintes de conception et de sécurité associées au stockage sous forte pression.

C. Applications courantes :

a) **Gaz liquéfiés** : Les réservoirs horizontaux sont souvent utilisés pour stocker des gaz liquéfiés sous pression, tels que le propane ou le butane.

b) **Fluides industriels** : Ils peuvent aussi contenir des fluides industriels sous pression, utilisés dans divers procédés de fabrication.

c) **Petites installations** : Ils sont adaptés aux installations de petite taille où l'espace et la consommation de fluide sont limités. [15]

I.3.3.3. Réservoirs sphériques

Les réservoirs sphériques, souvent appelés "sphères", sont des structures de stockage spécialisées, conçues pour contenir des fluides sous haute pression. [17]

A. Caractéristiques des réservoirs sphériques

1. Support et structure

a) **Support par poteaux** : Les réservoirs sphériques sont fréquemment supportés par des poteaux disposés autour de l'équateur de la sphère. Cette configuration assure une distribution uniforme des charges et maintient la stabilité de la structure.

b) **Support alternatif** : Parfois, les réservoirs sphériques sont soutenus par une jupe métallique ou un massif de béton placé sous l'hémisphère inférieur. La jupe métallique enveloppe la partie inférieure de la sphère, offrant un support stable, tandis que le massif de béton fournit une base solide et résistante.

2. Forme et résistance :

a) **Forme sphérique** : La forme sphérique est idéale pour résister à des pressions extrêmes. La sphère est la forme géométrique qui, pour un volume donné, a la plus petite surface possible, ce qui permet une distribution uniforme des contraintes et minimise les points de faiblesse.

- b) **Résistance** : Grâce à leur forme, les réservoirs sphériques peuvent supporter des pressions très élevées sans déformation significative, ce qui les rend extrêmement robustes et durables.

B. Usage des réservoirs sphériques

1. Stockage sous forte pression

- a) **Pression élevée** : Les réservoirs sphériques sont conçus pour contenir des substances sous haute pression. Leur capacité à résister à des pressions extrêmes en fait des choix idéaux pour stocker des gaz liquéfiés sous pression.
- b) **Gaz de pétrole liquéfié (GPL)** : Ils sont couramment utilisés pour le stockage de GPL, qui inclut des produits comme le propane et le butane. Ces gaz sont stockés sous haute pression pour être maintenus à l'état liquide.
- c) **Gaz naturel (GN)** : Ils sont également utilisés pour le stockage du gaz naturel sous pression. Le GN peut être stocké sous forme comprimée (GNC) ou liquéfiée (GNL) pour le transport et la distribution.

2. Avantages économiques :

- a) **Efficacité économique** : La conception des réservoirs sphériques permet une utilisation efficace des matériaux de construction, car la sphère maximise le volume de stockage tout en minimisant la surface. Cela réduit les coûts de construction et d'entretien.
- b) **Durabilité** : Leur résistance aux pressions extrêmes et leur durabilité prolongent leur durée de vie, offrant un retour sur investissement à long terme. [17]



Figure I.8 : Les réservoirs sphériques [18]

I.3.4. Corrosion des bacs de stockage

I.3.4.1. Corrosion externe

La corrosion externe est un phénomène dégradant qui affecte les bacs de stockage exposés à l'environnement extérieur. Ce processus électrochimique entraîne la détérioration progressive du matériau du bac, compromettant son intégrité structurale et sa capacité à stocker des produits en toute sécurité. [19] [20] [21] [22]

A. Causes de la corrosion externe des bacs de stockage

1. Facteurs environnementaux

- a. **Humidité** : L'humidité ambiante favorise la formation d'électrolytes qui facilitent les réactions corrosives.
- b. **Pluie** : L'eau de pluie peut contenir des polluants acides ou corrosifs qui accélèrent la corrosion.
- c. **Température** : Les variations de température peuvent entraîner des cycles de condensation et d'évaporation, créant des conditions favorables à la corrosion.
- d. **Atmosphère saline** : Dans les environnements côtiers, l'air salin peut accélérer la corrosion due à la présence de chlorures.

2. Polluants atmosphériques

- a. **Dioxyde de soufre (SO₂)** : Présent dans les gaz d'échappement et les émissions industrielles, le SO₂ se combine à l'eau pour former de l'acide sulfurique, un agent corrosif puissant.
- b. **Oxydes d'azote (NO_x)** : Émis par les véhicules et les centrales électriques, les NO_x peuvent se transformer en acide nitrique, un autre agent corrosif important.
- c. **Composés organiques volatils (COV)** : Certains COV, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), peuvent contribuer à la corrosion en formant des films sur la surface du métal.

B. Conséquences de la corrosion externe des bacs de stockage :

- a. **Perte d'intégrité structurale** : La corrosion peut affaiblir les parois du bac, augmentant le risque de fissures, de perforations et de défaillances structurales.
- b. **Fuites et contamination** : Les bacs corrodés peuvent développer des fuites, entraînant la libération de produits stockés dans l'environnement, ce qui peut causer une contamination du sol et des eaux souterraines.

- c. **Dégradation de la qualité du produit** : La corrosion peut altérer la qualité du produit stocké en introduisant des contaminants métalliques ou en favorisant des réactions chimiques indésirables.
- d. **Augmentation des coûts de maintenance** : La corrosion nécessite des réparations et des remplacements plus fréquents des bacs, augmentant les coûts de maintenance et d'exploitation.
- e. **Risques pour la sécurité** : La défaillance d'un bac corrodé peut entraîner des accidents graves, tels que des incendies, des explosions ou des blessures corporelles.

C. Solutions pour prévenir la corrosion externe des bacs de stockage

Sélection de matériaux résistants à la corrosion

- a. **Acier inoxydable** : Offre une excellente résistance à la corrosion pour une large gamme d'environnements.
- b. **Aluminium** : Léger et résistant à la corrosion, mais moins durable que l'acier inoxydable.
- c. **Revêtements protecteurs** : Peintures, vernis ou revêtements en plastique peuvent protéger le métal contre les agressions extérieures.
- d. **Protection cathodique** : Utilise un courant électrique continu pour inhiber la corrosion électrochimique.
- e. **Inspections et maintenance régulières** : Des inspections visuelles et des tests non destructifs (END) permettent de détecter les signes précoces de corrosion et de prendre des mesures correctives.
- f. **Nettoyage et entretien.**

I.3.4.2. Corrosion interne

La corrosion interne est un phénomène dégradant qui affecte les bacs de stockage exposés à des produits corrosifs à l'intérieur. Ce processus électrochimique entraîne la détérioration progressive du matériau du bac, compromettant son intégrité structurale et sa capacité à stocker des produits en toute sécurité. [23] [24] [25] [26]

A. Causes de la corrosion interne des bacs de stockage

1. Propriétés du produit stocké

- a. **Acidité** : Les produits acides, tels que les acides forts, les solutions salines et les produits chimiques oxydants, attaquent directement le métal du bac, provoquant une corrosion par dissolution.

- b. Salinité :** Les solutions salines concentrées peuvent accélérer la corrosion par formation de cellules électrochimiques.
- c. Composés organiques :** Certains composés organiques, comme les hydrocarbures halogénés, peuvent attaquer le métal ou favoriser la croissance de micro-organismes corrosifs.
- d. Température :** Des températures élevées augmentent la vitesse des réactions corrosives. Les changements brusques de température peuvent créer des contraintes dans le matériau du bac, favorisant la fissuration et la corrosion.
- e. Présence de gaz dissous :** L'oxygène dissous dans les liquides est un agent corrosif courant. D'autres gaz dissous, comme le dioxyde de carbone (CO₂) et le sulfure d'hydrogène (H₂S), peuvent également contribuer à la corrosion.
- f. Micro-organismes :** Certaines bactéries et champignons peuvent accélérer la corrosion en produisant des acides ou d'autres sous-produits corrosifs.
 - a. Ces micro-organismes se développent préférentiellement dans des environnements humides et à faible teneur en oxygène.

B. Conséquences de la corrosion interne des bacs de stockage

- a. Perte d'intégrité structurelle :** La corrosion peut affaiblir les parois du bac, augmentant le risque de fissures, de perforations et de défaillances structurelles.
- b. Fuites et contamination :** Les bacs corrodés peuvent développer des fuites, entraînant la libération de produits stockés dans l'environnement, ce qui peut causer une contamination du sol et des eaux souterraines.
- c. Dégradation de la qualité du produit :** La corrosion peut altérer la qualité du produit stocké en introduisant des contaminants métalliques ou en favorisant des réactions chimiques indésirables.
- d. Augmentation des coûts de maintenance :** La corrosion nécessite des réparations et des remplacements plus fréquents des bacs, augmentant les coûts de maintenance et d'exploitation.
- e. Risques pour la sécurité :** La défaillance d'un bac corrodé peut entraîner des accidents graves, tels que des incendies, des explosions ou des blessures corporelles.

C. Solutions pour prévenir la corrosion interne des bacs de stockage

1. Sélection de matériaux résistants à la corrosion

-
-
- a. **Acier inoxydable** : Offre une excellente résistance à la corrosion pour une large gamme de produits chimiques.
 - b. **Revêtements protecteurs** : Revêtements intérieurs en polymères ou en verre peuvent protéger le métal contre les attaques chimiques.
 - c. **Matériaux composites** : Certains matériaux composites, comme les plastiques renforcés de fibres, peuvent être résistants à des produits chimiques spécifiques.
 - d. **Inhibiteurs de corrosion** : Additifs chimiques ajoutés au produit stocké pour ralentir ou bloquer les réactions corrosives.
 - e. **Neutralisation du pH** : Ajustement du pH du produit stocké pour le rendre moins corrosif.
 - f. **Contrôle de la température** : Maintenir la température du produit stockée dans une plage qui minimise la corrosion.
 - g. **Nettoyage et entretien réguliers.**
 - h. **Inspections et maintenance régulières** : Des inspections visuelles et des tests non destructifs (END) permettent de détecter les signes précoces de corrosion et de prendre des mesures correctives.

Chapitre II

Généralité sur la corrosion

II. 1. Introduction

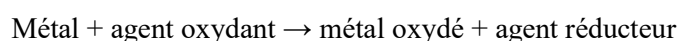
La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique complexe qui survient entre un matériau, généralement un métal, et son environnement. Ce phénomène engendre une dégradation progressive du matériau ainsi que de ses propriétés mécaniques et esthétiques. En termes simples, la corrosion désigne l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications souvent irréversibles dans les propriétés du métal. Cette interaction conduit non seulement à une altération de l'apparence du métal, mais aussi à une perte de sa résistance mécanique, rendant le matériau plus fragile et moins fiable pour les usages auxquels il était destiné.

La corrosion peut prendre plusieurs formes et être causée par divers facteurs environnementaux tels que l'humidité, les gaz polluants, les sels dissous dans l'eau, et même des micro-organismes. Par exemple, la rouille qui apparaît sur le fer et ses alliages en présence d'humidité et d'oxygène est une forme courante de corrosion. Cependant, la corrosion peut également se manifester de manière plus insidieuse, comme dans le cas de la corrosion inter granulaire, qui affecte les joints de grains dans les alliages métalliques, ou la corrosion par piqûres, qui crée de petites mais profondes cavités sur la surface du métal.

Le processus de corrosion a des implications considérables sur le plan industriel et économique. Il entraîne une détérioration fonctionnelle des infrastructures métalliques, des équipements industriels, des véhicules, et même des œuvres d'art. La corrosion peut compromettre la sécurité des structures et nécessiter des coûts de maintenance élevés pour prévenir des défaillances catastrophiques. Les ingénieurs et les scientifiques travaillent continuellement à développer des méthodes de protection contre la corrosion, telles que les revêtements protecteurs, les inhibiteurs de corrosion, et l'utilisation de matériaux résistants à la corrosion comme les alliages spéciaux et les matériaux composites.

II.2. Mécanisme de la corrosion

La corrosion des métaux est provoquée par une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant présent dans l'environnement. [27] L'oxydation du métal entraîne la réduction de l'agent oxydant, selon la réaction suivante :

**II.1**

Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction anodique (partielle d'oxydation) et la réaction cathodique (partielle de réduction) :

Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Réaction globale :



II.3. Facteurs de la corrosion

La plupart des métaux purs n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique. Au contact de l'atmosphère, ils forment une couche superficielle d'oxyde plus ou moins protectrice.

Ainsi, la fragilisation de cette couche superficielle conduit à la corrosion sans frein du métal selon plusieurs critères comme la nature et constitution du milieu agressif, la température, le pH, et les inhomogénéités de la structure réticulaire du métal, entre autres paramètres.[29]

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs et leurs interactions, ceux-là étant en relations les uns avec les autres de manière complexe et agissante ainsi avec un effet d'apaisement ou de synergie. [30]

Ces facteurs peuvent être de type externe ou interne et sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Les principaux facteurs de la corrosion.

Critère de classement	Facteurs
-----------------------	----------

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif. - Teneur en Oxygène, en impuretés, en gaz - Acidité du milieu, salinité, résistivité. - Température, pression. - Présence de bactéries.
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> - Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines. - Procédés d'élaboration. - Impuretés dans l'alliage, inclusions. - Traitements thermiques, mécaniques. - Additions protectrices
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface, défauts de fabrication. - Formes de pièces. - Sollicitations mécaniques. - Emploi d'inhibiteurs. - Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.). - Croûte d'oxydes superficiels. - Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendants du temps	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement. - Tensions mécaniques internes ou externes. - Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous. - Modification des revêtements protecteurs. - Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend des caractéristiques spécifiques du métal et de l'environnement. La température et le pH influencent directement la vitesse de corrosion, tout en ayant une influence indirecte via la phase aqueuse (comme l'eau de condensation ou l'eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression exercent une influence directe par le biais de la pression partielle du CO₂. [31]

a) Effet de la température :

L'augmentation de la température accélère généralement les phénomènes de corrosion en réduisant les domaines de stabilité des métaux et en accélérant les cinétiques de réactions et de transport. Toutefois, l'importance de cette influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau. [32]

b) Effet de l'acidité :

La susceptibilité du matériau à la corrosion dépend du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, modifiant les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion s'intensifie avec la diminution du pH du milieu. [28]

c) La salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent responsables de corrosions localisées. Leur présence en solution a des effets multiples : d'une part, leur concentration locale provoque une acidification du milieu et, d'autre part, la salinité influence la conductivité du milieu aqueux. [33]

d) La teneur en oxygène :

La teneur en oxygène est un paramètre crucial dans les processus de corrosion des aciers. En raison de la complexité de la corrosion, les processus sont fortement conditionnés par l'environnement. La corrosion électrochimique des aciers en présence d'oxygène se déroule selon les réactions suivantes :



L'oxygène est introduit dans les canalisations lors des opérations d'arrêt, de vidanges des équipements ou par les pompes. [34]

II.4. Types de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Classiquement, on distingue trois types de corrosion :

Électrochimique, Chimique et bactérienne, dont l'importance est très inégale suivant la nature des matériaux

II.4.1. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). [35]

Dans le cas d'un métal en contact avec le milieu aqueux, il se produit une émission d'ions métalliques dans la solution et une modification de l'interface métal /solution, avec formation de produits de corrosion et un dégagement gazeux. Le phénomène de corrosion électrochimique est accéléré par l'hétérogénéité du matériau, le pH, la composition de la solution et par la température.

La corrosion en milieu aqueux : Le mécanisme de la corrosion par l'eau se résume à une action d'oxydoréduction représentée par les équations suivantes :

Aires anodiques :



C'est une réaction rapide mais généralement la vitesse de corrosion est contrôlée par la réaction cathodique qui est plus lente.

Aires cathodiques :

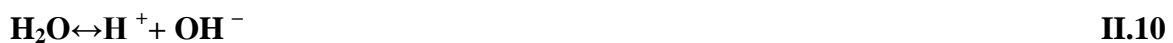


Cette réaction qui est lente en milieu aqueux neutre ou basique devient rapide en milieu acide, et peut être accéléré par l'oxygène dissous suivant une réaction de dépolarisation qui est la suivante :



Dans cette réaction l'oxygène dissout réagit avec l'hydrogène absorbé à la surface du Fer, si on tient compte de la réaction de dissociation de l'eau, on obtient la réaction globale en milieu aqueux :

- Réaction de dissociation de l'eau :



- Réaction global:



↓Hydroxyde ferreux

L'hydroxyde ferreux forme une barrière de diffusion à l'interface métal - solution. Le $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est de couleur blanche. Le film d'oxyde ou d'hydroxyde va s'oxyder à son tour en contact de l'oxygène dissous pour donner l'oxyde ferrique hydraté ou l'hydroxyde ferrique.



↓ Hydroxyde ferrique



Fe_2O_3 est de couleur orange brun (rouille), dont la forme minérale est l'hématite. C'est un oxyde paramagnétique stable du fer, dont une forme hydratée constitue la rouille. Ainsi les films de rouille sont constitués de trois (03) couches d'oxyde de Fer par nombre d'oxydation croissant. [36]

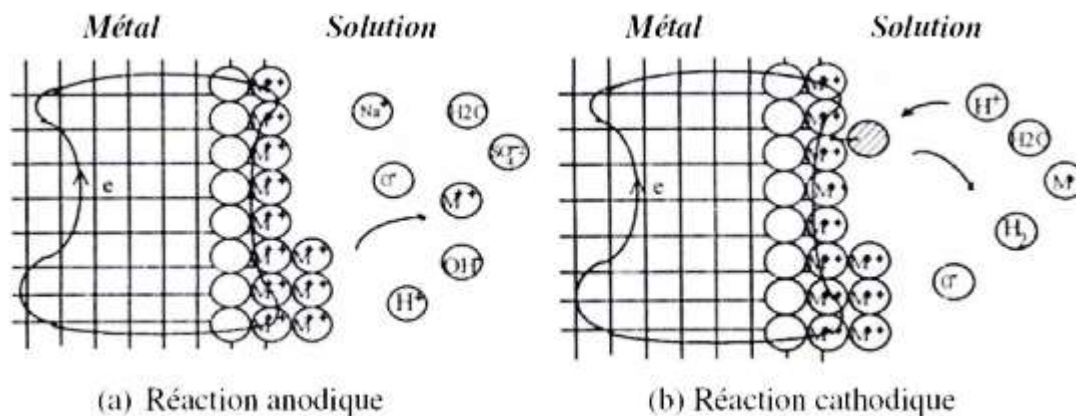


Figure. II .1 : Processus de la corrosion de l'acier. [37]

II.4.2. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique se produit en l'absence d'eau liquide et ni de courant électrique. Elle résulte de réactions chimiques directes entre le métal et les gaz présents dans l'environnement, comme l'oxygène ou les gaz acides (CO_2 , SO_2 , H_2S). La formation de rouille est le résultat de l'action combinée de ces agents, mais la présence d'un acide, même en faible concentration, est nécessaire pour que la corrosion se produise.

Exemples :

Oxydation : La formation d'oxyde métallique sur la surface d'un métal exposé à l'oxygène à haute température.



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. [38]



Figure II.2 : Corrosion chimique [39]

II.4.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

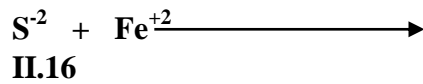
C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

a) Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

b) Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



FeS

II.16

Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit



Figure II.3 : Corrosion biochimique [41]

le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène. [40]

II.5. Formes de corrosion

La corrosion peut être classifiée suivant les formes et types. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier la forme et le type de corrosion.

Selon les formes, on distingue :

- Corrosion uniforme.
- Corrosion localisée.

II.5.1. Corrosion généralisée

La corrosion généralisée, également connue sous le nom de corrosion uniforme, est un type de dégradation des métaux qui affecte l'ensemble de la surface exposée à

l'environnement. Ce processus progressif et uniforme entraîne une perte d'épaisseur du métal, réduisant sa résistance structurelle et sa durée de vie.

La corrosion généralisée résulte d'une réaction électrochimique qui se déroule en présence d'un électrolyte, généralement de l'eau, et d'oxygène dissous. [42]



Figure II.4: Exemple de corrosion généralisée [43]

II.5.2. Corrosion localisée (zonale)

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais ce type de corrosion est dangereux dans le cas par exemple de perforation de conduite ou de récipient. [44]

Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- Surface de métal chimiquement hétérogène.
- Différence de potentiel dans les différentes zones du métal créée par la déformation.
- Endommagement local de la couche passive.

Les différents types de la corrosion localisée sont :

- Corrosion par piqûres.
- Corrosion intergranulaire (intercristalline).
- Corrosion sous contrainte.
- Corrosion avec érosion.
- Fragilisation par l'hydrogène.
- Corrosion sélective.
- Corrosion galvanique.
- Corrosion par crevasses.

Corrosion intergranulaire (intercristalline)

La corrosion intercristalline (IGC) est un type de corrosion qui attaque les métaux au niveau des joints de grains, c'est-à-dire les zones où les grains cristallins se rencontrent. Contrairement à la corrosion par piqûre ou à la corrosion par usure, qui attaque la surface du métal de manière uniforme, l'IGC affecte l'intégrité structurelle du matériau en ciblant ses points faibles.

Les joints de grains sont plus susceptibles d'être attaqués que le reste du métal pour plusieurs raisons :

Présence d'impuretés : Les impuretés, telles que les sulfures ou les phosphures, peuvent se séparer aux joints de grains pendant la solidification du métal. Ces impuretés peuvent créer des sites préférentiels pour la nucléation de la corrosion.

Différences de composition : La composition chimique des joints de grains peut différer légèrement de celle du reste du métal. Cela peut créer des zones anodisées et cathodiques, ce qui favorise la corrosion électrochimique.

Défauts de structure : Les joints de grains peuvent présenter des défauts de structure, tels que des dislocations ou des microfissures. Ces défauts peuvent agir comme des points de départ pour la propagation de la corrosion.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la sensibilité d'un métal à l'IGC, notamment :

Composition chimique : La présence de certains éléments, tels que le chrome, le molybdène et le silicium, peut augmenter la résistance d'un alliage à l'IGC.

Température : L'IGC est généralement plus susceptible de se produire à des températures élevées.

Sensibilisation : La sensibilisation est un processus qui rend un alliage plus susceptible à l'IGC. Cela peut se produire lors d'un chauffage lent ou d'un recuit dans une certaine plage de températures.

Contraintes mécaniques : Les contraintes mécaniques peuvent également augmenter la susceptibilité d'un alliage à l'IGC.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour prévenir l'IGC, notamment :

Choix d'alliages résistants à l'IGC.

Traitement thermique approprié.

Élimination des impuretés.

Réduction des contraintes mécaniques.

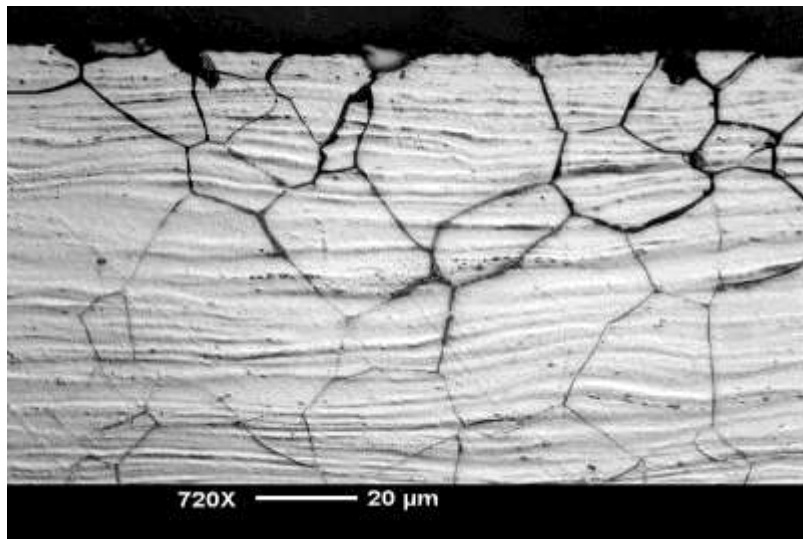


Figure II.5 : Corrosion intergranulaire[45]

✚ Corrosion par piqûre

La corrosion se produit lorsque des métaux protégés par un mince film d'oxyde, comme l'aluminium et ses alliages ainsi que les aciers inoxydables, sont exposés à un milieu aqueux (avec un pH proche de la neutralité) contenant des halogénures, notamment le chlorure (Cl^-). [46]

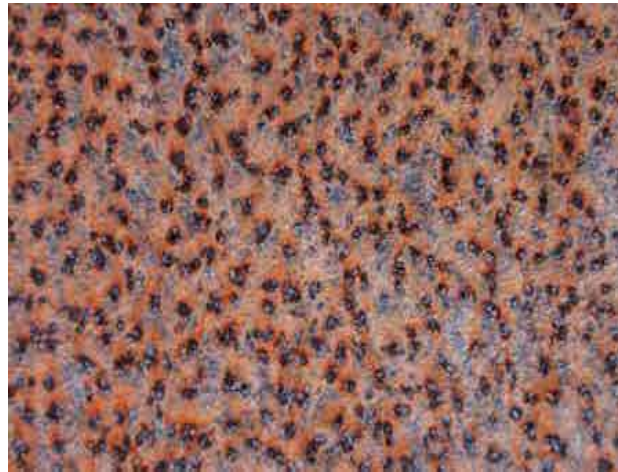


Figure II.6 : La corrosion par piqûres [47]

✚ Corrosion Caverneuse

Le processus de la corrosion caverneuse est proche de celui par piqure. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou crevasses. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie. [48]

✚ Corrosion galvanique

C'est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, résultant de la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux. Dans ce processus, l'une des électrodes (l'anode) se dégrade, tandis que l'autre (la cathode) reste intacte. [46]

✚ Corrosion-érosion

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide. [46]

Corrosion sélective

La corrosion sélective est un type de corrosion qui attaque un constituant spécifique d'un alliage, le laissant intact et poreux. Elle se produit lorsque la différence de potentiel électrochimique entre les différents constituants de l'alliage est suffisamment importante pour que l'un d'entre eux se dissolve préférentiellement. [28]

Le mécanisme de la corrosion sélective dans les aciers inoxydables implique les étapes suivantes :

Formation d'une cellule électrochimique : La différence de potentiel électrochimique entre les constituants de l'alliage crée une cellule électrochimique. Le constituant le moins noble (celui avec le potentiel électrochimique le plus bas) devient l'anode, où il se dissout, tandis que le constituant le plus noble devient la cathode.

Dissolution de l'élément le moins noble : Les ions métalliques de l'anode se dissolvent dans l'électrolyte, tandis que les électrons sont libérés et circulent vers la cathode.

Formation de pores : La dissolution du constituant le moins noble crée des cavités ou des pores dans le matériau.

Perte de propriétés mécaniques : La présence de pores diminue la résistance et la ductilité du matériau.

.Facteurs influençant la corrosion sélective :

Composition chimique : La différence de potentiel électrochimique entre les constituants de l'alliage est le facteur principal.

Conditions environnementales.

Présence de contraintes : Les contraintes mécaniques peuvent aggraver la corrosion sélective.

La prévention de la corrosion sélective dans les aciers inoxydables implique plusieurs approches :

Choix d'un acier inoxydable adapté.

Traitement thermique approprié.

Élimination des contraintes mécaniques.

Surveillance et maintenance.



Figure II.7 : corrosion sélective [49]

Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) est une forme de corrosion localisée qui résulte de l'effet combiné d'une sollicitation mécanique et d'un environnement agressif. Elle entraîne une modification locale des propriétés mécaniques du matériau, provoquant une fissuration fragile. En raison de la complexité du phénomène, qui dépend de la sollicitation mécanique, de la nature de l'électrolyte et de la métallurgie du matériau, l'identification des mécanismes de fissuration est parfois difficile et controversée. Ce type de dommage peut affecter divers secteurs industriels, notamment les industries nucléaire, chimique, pétrolière et gazière. En présence d' H_2S , la CSC est également préoccupante pour les pipelines enterrés, où elle

apparaît souvent après 20 à 30 ans d'exploitation, due au vieillissement des revêtements des tubes, permettant aux eaux d'infiltration d'accéder à la surface de l'acier. [50]



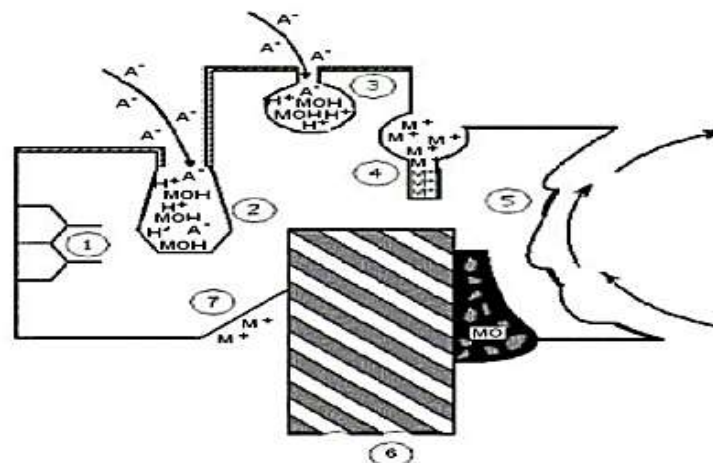
Figure II.8 : Corrosion sous contrainte [51]

✚ Corrosion fatigue

La corrosion-fatigue se différencie de la corrosion sous contrainte en ce que les contraintes appliquées sont cycliques (efforts périodiques alternés) plutôt que statiques.

✚ Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques.



A- : halogène (généralement Cl-), M : Métal, MOH : hydroxyde métallique.

1 : corrosion intergranulaire ; 2 : corrosion par piqûres ; 3 : corrosion par effet de crevasse ; 4 : corrosion par pile de concentration ; 5 : corrosion érosion ; 6 : corrosion sélective ; 7 : corrosion par couplage galvanique.

Figure II.9 : Formes de corrosion [52]

II.6. Effets économiques de corrosion

La corrosion est un domaine vaste qui affecte divers types de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variés (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures). La corrosion des équipements et des matériaux provoque d'importants dommages dans tous les secteurs, tels que le transport, la communication, et les industries chimique et pétrolière.

A. Impact sur les installations pétrolières

- Coût des pièces à remplacer et des réparations à effectuer
- Coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique)
- Coût lié à l'utilisation de matériaux plus nobles
- Protection :
 - Passive, inhibiteurs, active
 - Coût de la maintenance industrielle
 - Entretien et contrôle
- Coût des équipements à remplacer

B. Impact sur la production pétrolière

- Contamination du produit par des produits de corrosion
- Arrêt de production
- Pertes de production (fuites dans les canalisations, émissions de gaz, etc.)

II.7. Conclusion

Dans l'industrie pétrolière, les pipelines sont des outils essentiels pour le transport massif des hydrocarbures sur de grandes distances. Ils permettent des débits importants et restent, année après année, le mode de transport des hydrocarbures le plus sûr et le plus économique. Cependant, leur enfouissement entraîne à la fois des pertes systématiques et accidentelles.

Les pertes dues à la corrosion constituent une part significative des pertes technologiques au cours du transport par pipelines et représentent également une source considérable de pollution.

Chapitre III

Les Inhibiteurs de corrosion

III.1. Introduction

La protection contre la corrosion consiste en des mesures spécifiques visant à prévenir les attaques corrosives (c'est-à-dire la décomposition) sur les composants métalliques. Cela inclut toutes les actions nécessaires pour protéger les matériaux métalliques contre les effets destructeurs de leur environnement.

La méthode la plus immédiate de protection est le choix de métaux ou d'alliages résistants aux milieux agressifs. Dès la phase de conception d'une installation, il est crucial de considérer la protection contre la corrosion pour éviter de nombreux problèmes et assurer une certaine durée de vie. La solution adoptée doit également être compatible avec les normes environnementales et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

III.2. Méthodes de prévention contre la corrosion

Étant donné que la corrosion résulte de l'interaction entre deux éléments, le métal ou l'alliage d'une part, et la solution de l'autre, il est possible de lutter contre ses effets par les moyens suivants [53] :

- Protection par revêtements
- Protection électrochimique
- Protection par inhibiteurs de corrosion

III. 2.1. Protection par revêtements

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. À cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter ; c'est à dire éliminer toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons. (Voir le tableau III.1) [53]

Tableau III.1 : Types de revêtements.

Revêtements métalliques	Revêtements non métalliques	
Chrome ; Aluminium Plomb ; Etain Cadmium ; Cuivre ; Nickel ; Argent	Organiques	Inorganiques
	Peintures Vernis Laques Résine Graisses Cires	Couches de conversion Couches étrangères au substrat

a) Revêtements métalliques :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, on trouve la protection par revêtements métalliques. En fonction de leur comportement face à la corrosion par rapport au substrat, il existe deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat
- Ceux moins nobles que le substrat

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou à l'aluminium. Dans les deux cas, la couche de revêtement crée une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Cependant, la différence devient évidente en présence de pores ou de défauts dans la couche de revêtement. Un revêtement plus noble corrode localement, le substrat jouant alors le rôle d'anode (figure I.6.a). Les revêtements plus nobles que le substrat doivent donc être exempts de tout défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (figure III.1.b), le phénomène s'inverse. Le dépôt agit comme l'anode et se détériore, tandis que le substrat, en tant que cathode, reste protégé. De plus, il est important de noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur. [54]

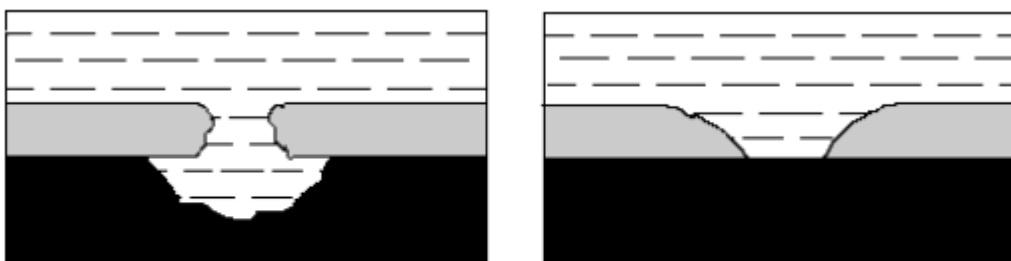


Figure III.1 : Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques :

- L'électrodéposition (galvanoplastie),
- Immersion dans un métal liquide (galvanisation),
- La déposition chimique,
- La déposition par projection au pistolet,
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

b) Revêtements non métalliques

1. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [55] :

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

2. Revêtements inorganiques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation,
- La phosphatation,
- La sulfuration,
- La chromatisation.

Les couches étrangères au substrat

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangères au substrat, il y a :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

III. 2.2. Protection électrochimique

La protection électrochimique vise à contrôler les réactions d'oxydation et de réduction pendant le phénomène de corrosion. Cette méthode implique d'imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour réduire à néant, voire à zéro, la vitesse de corrosion. Deux approches principales sont utilisées [56] :

❖ Protection cathodique

La protection cathodique est la technique qui permet de conserver dans son intégrité la surface extérieure des structures en acier enterrées ou immergées, en s'opposant au processus électrochimique d'attaque du métal par le milieu ambiant. Les canalisations en acier constituent le champ d'application principal de cette protection. Les réseaux en acier, même anciens et dégradés, peuvent bénéficier de cette technique dans des conditions économiques admissibles.

La protection cathodique pourra donc se faire soit par :

- a) Protection par anode sacrificielle
- b) Protection par courant imposé

❖ Protection par anode sacrificielle ou galvanique

Ce procédé consiste à connecter électriquement le métal à un autre métal moins noble, qui possède un potentiel plus négatif dans la solution. Le métal moins noble se dissout par oxydation, générant un courant qui protège la structure contre la corrosion. [57]

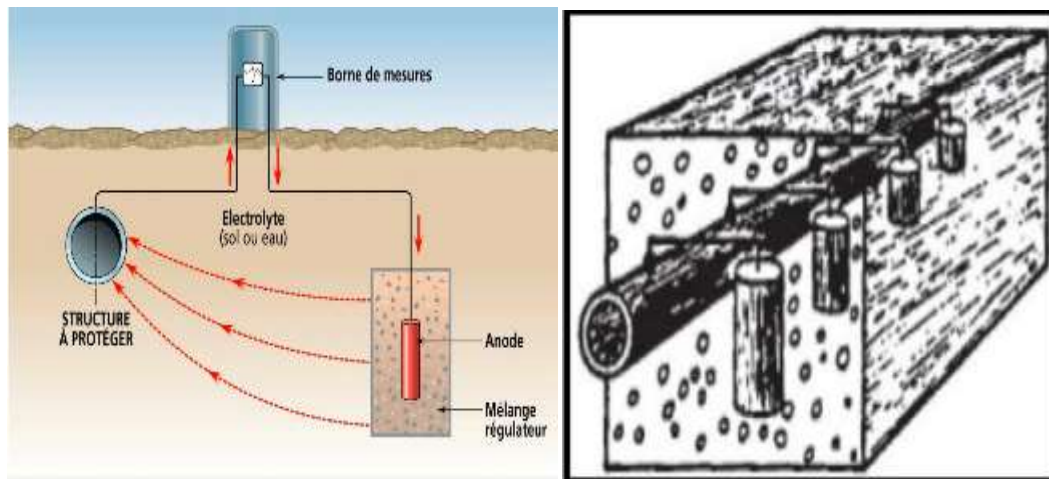


Figure III.2 : Schéma de protection cathodique d'une canalisation enterrée par anodes sacrificielles [58].

❖ Protection par courant imposé

La protection cathodique par courant imposé (PCI) est une méthode efficace pour lutter contre la corrosion des structures métalliques immergées dans un milieu conducteur, comme l'eau de mer, le sol ou les produits chimiques. Elle fonctionne en appliquant un courant continu provenant d'une source externe, ce qui permet de polariser cathodiquement la structure à protéger et ainsi d'inhiber la corrosion. [59]

a. Protection anodique

Les inhibiteurs anodiques, également appelés inhibiteurs de passivation, sont tous inorganiques et agissent en ralentissant la réaction partielle anodique. Ils bloquent cette réaction en favorisant la passivation naturelle de la surface métallique. L'adsorption joue également un rôle dans l'action des inhibiteurs anodiques. En général, ces inhibiteurs réagissent avec les produits de corrosion initialement formés, ce qui entraîne la formation d'un film cohésif et insoluble sur la surface métallique.

III.2. 3. Protection par inhibiteurs

III.2.3.1. Définition d'inhibiteur

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger par formation couche superficielle sur le métal soit direct ou bien indirect [60,61]. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant

une barrière entre le métal et le réactif. Les inhibiteurs sont utilisés dans les ateliers de décapage, dans l'industrie mécanique et électronique (inhibiteurs volatils), l'industrie de pétrole (dans les huiles et carburants), les canalisations, l'industrie alimentaire...

III.2.3.2. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en préservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit rester stable en présence d'autres composants du milieu et ne pas perturber la stabilité des autres espèces chimiques présentes. Un inhibiteur est officiellement reconnu lorsqu'il maintient sa stabilité à la température d'utilisation et qu'il est efficace même à faible concentration. Il peut être utilisé pour une protection à long terme, assurant une surveillance continue du dispositif, ou de manière temporaire, notamment lors de périodes critiques comme le stockage, le décapage, le nettoyage, ou lors d'opérations intensives telles que le perçage, le taraudage, le forage, et le filetage.

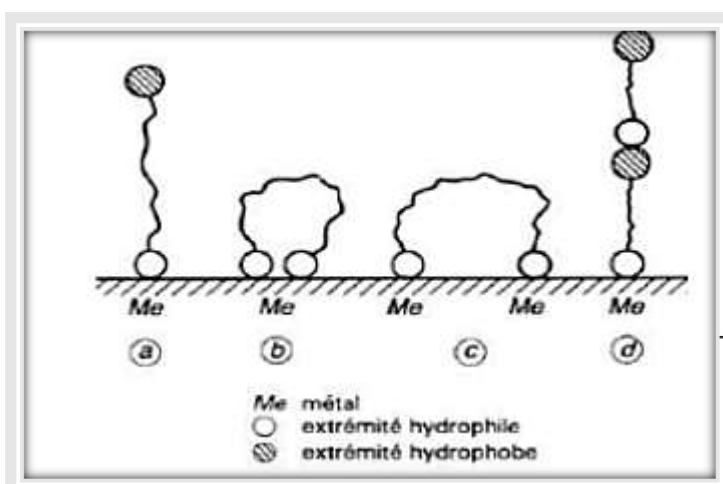
III.2.3.3. Nature des molécules de l'inhibiteur

a. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont vouées à un développement certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Leur utilisation est actuellement privilégiée par rapport aux inhibiteurs inorganiques principalement en raison de leur moindre impact écologique. [62] Provenant généralement des sous-produits de l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques possèdent au moins un centre actif, tel que les atomes d'azote, d'oxygène, de phosphore ou de soufre, capables d'échanger des électrons avec le métal.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical amine (-NH₂),
- Le radical mercapto (-SH),
- Le radical hydroxyle (-OH),
- Le radical carboxyle (-COOH).



- a : Adsorption simple par l'extrémité hydrophile
 b : Chélation de surface
 c : Pontage de surface

d : Adsorption en multicouche

Figure III.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [63].

b. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont principalement utilisées dans des milieux neutres ou alcalins et plus rarement dans des milieux acides. En solution, ces produits se dissocient et ce sont leurs produits de dissociation, c'est-à-dire les anions ou cations, qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} , tels que les chromates, molybdates, phosphates et silicates. Les cations principaux sont Ca^{2+} et Zn^{2+} , ainsi que ceux formant des sels insolubles avec certains anions comme l'hydroxyle OH^- . Actuellement, le nombre de molécules utilisées tend à diminuer, car la plupart des produits efficaces ont un impact négatif sur l'environnement.

III.2.3.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion agissent de manière différenciée, leur mécanisme d'action dépendant souvent du système spécifique de corrosion (métal/solution). Étant donné que la corrosion est principalement un processus électrochimique, l'inhibiteur intervient dans l'une des étapes des réactions élémentaires. Typiquement, le mécanisme d'action d'un inhibiteur se situe à proximité de la surface métallique. Cependant, dans un système en circuit fermé, il est possible d'éliminer l'oxygène, ce qui permet de contrôler la corrosion en ajustant simplement le pH à une valeur élevée. Dans de tels cas, les chromates, les amines et les nitrites sont particulièrement efficaces.

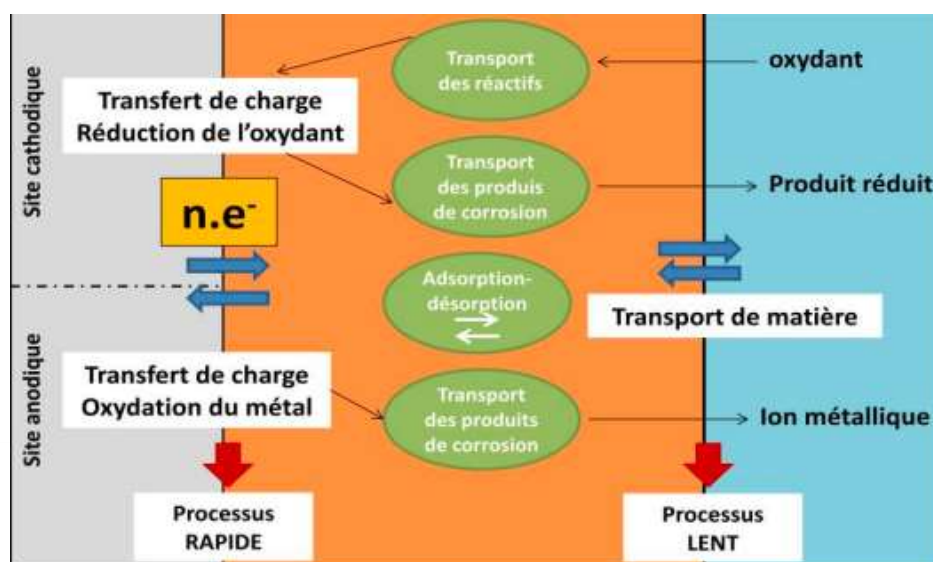


Figure III. 4 : Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide.[64]

A. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

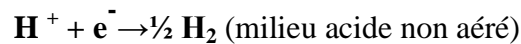
- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Exemple :



Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique.

S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^{+} en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique.

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure III.4).

Somme toute, on peut considérer que l'action de l'inhibiteur se fait par :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. En milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera prépondérant.
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et un ou plusieurs éléments du milieu agressif (milieux neutres ou alcalins).

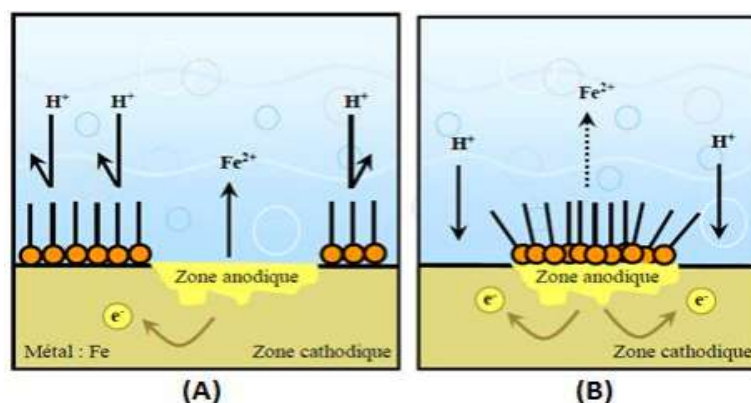


Figure III.5 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide [65].

B. Mécanismes d'action interfaciale

Un autre mode de classement des inhibiteurs les différencie en fonction de leur mode de fixation sur le substrat métallique. On distingue ainsi :

- Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" qui se forment en milieu acide, créant un film mono ou bidimensionnel.
- Les inhibiteurs dits "d'interphase" qui se forment en milieu alcalin, produisant des films tridimensionnels.

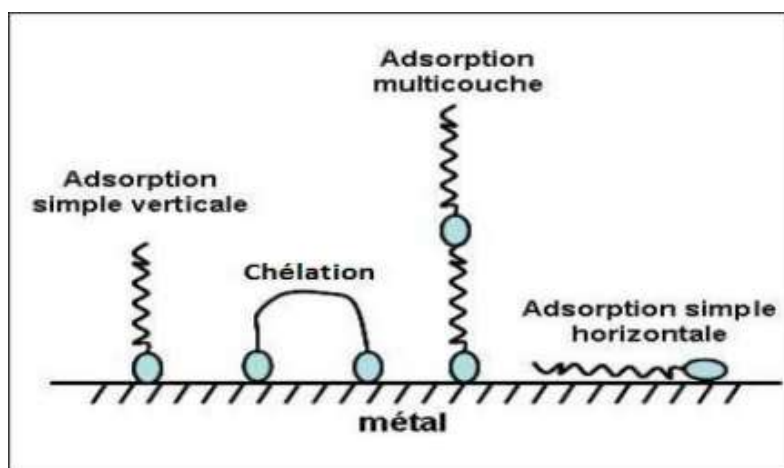


Figure III.6 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [66]

III.2.3.5. Classification des inhibiteurs de corrosion

De manière générale, le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut concerner un ou plusieurs des trois sites suivants [67] :

- ❖ L'inhibiteur est adsorbé à la surface du métal, formant une couche protectrice qui inhibe la corrosion, ou bien il se lie électrostatiquement aux groupes fonctionnels polaires des molécules de l'inhibiteur et à la surface métallique.
- ❖ L'inhibiteur induit l'oxydation des atomes métalliques à la surface, formant ainsi une couche d'oxyde qui protège le métal par passivation.
- ❖ L'inhibiteur réagit avec une espèce corrosive présente dans le milieu agressif, formant un complexe qui réduit le pouvoir oxydant de l'électrolyte.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés selon trois critères suivants :

- Selon la réaction partielle
- Selon le mécanisme réactionnel
- Selon le domaine d'application

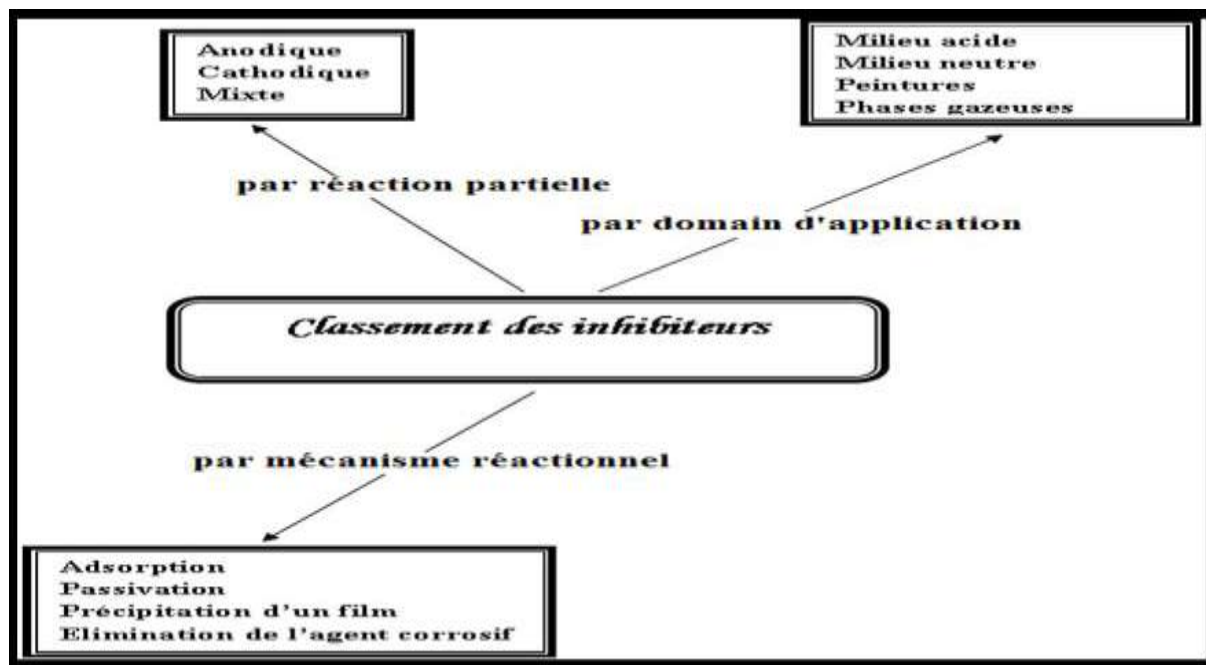


Figure III.7 : Classement des inhibiteurs de corrosion

III.2.3.6. Méthodes d'étude des inhibiteurs

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont effectivement celles de la corrosion d'une manière générale. Ces méthodes permettent d'évaluer l'efficacité des inhibiteurs à protéger les matériaux métalliques contre la dégradation par l'environnement. Elles peuvent être classées en deux grandes catégories :

1. Méthodes non électrochimiques

- **Méthode de la perte de poids** : Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon métallique après une période d'immersion dans un milieu corrosif avec et sans inhibiteur. La différence de perte de masse permet d'évaluer l'efficacité de l'inhibiteur.
- **Dosage du métal dissous par absorption atomique** : Cette méthode permet de quantifier la quantité de métal dissous dans le milieu corrosif après une période d'immersion avec et sans inhibiteur.

2. Méthodes électrochimiques

- **Mesure du potentiel de corrosion** : Cette méthode permet de mesurer le potentiel auquel le métal se corrode dans le milieu corrosif avec et sans inhibiteur. Un déplacement du potentiel vers des valeurs moins nobles indique une inhibition de la corrosion.
- **Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel** : Ces courbes permettent de déterminer la vitesse de corrosion du métal à différents potentiels appliqués. La présence d'un inhibiteur se traduit par une diminution du courant de corrosion.
- **Mesure de la résistance de polarisation** : Cette méthode permet de mesurer la résistance du métal à la corrosion dans le milieu corrosif avec et sans inhibiteur. Une augmentation de la résistance de polarisation indique une inhibition de la corrosion.
- **Spectroscopie d'impédance électrochimique** : Cette méthode permet d'étudier les différents processus intervenant dans la corrosion du métal, et d'évaluer l'effet de l'inhibiteur sur ces processus.

Chapitre IV

Méthodes d'Etudes et résultat

IV.1. Introduction

Dans le présent travail nous avons utilisé la méthode gravimétrique (la perte de masse) afin de déterminer l'influence du l'inhibiteur sur la corrosion du bac de stockage.

Cette méthode est très utilisée dans l'industrie pétrochimique. Elle consiste à peser la masse du métal étudié avant et après expérience. Cette dernière est le contacte de l'acier avec le milieu corrosif en fonction du temps en absence d'inhibiteur dans une première étape et ce même contacte en son présence.

L'utilisation de cette technique nécessite la bonne préparation des échantillons (acier), le milieu corrosif, ainsi que la solution inhibitrice.

IV.2. Matériau d'étude (acier C-1020 d'une bac de stockage)

Le matériau utilisé dans notre travail est l'acier C-1020, ou AISI 1020, qui est un acier à faible teneur en carbone connu pour sa bonne usinabilité, soudabilité et ductilité. Il contient environ (0,17-0,23) % de carbone et (0,30-0,60) % de manganèse, le reste étant principalement du fer. Nous avons ramené un échantillon d'un tube de la Sonatrach de Skikda, spécifiquement de la raffinerie de Skikda (RA1K).

Tableau IV.1 : Teneur en masse des éléments présents dans C-1020.

Eléments	Fer (Fe)	Carbone (C)	Manganèse (Mn)	Phosphore (P)	Soufre (S)
Teneur %	(99,08-99,53) %	(0,17-0,23) %	(0,30- 0,60) %	Max 0,04%	Max 0,05%

Ces pourcentages peuvent légèrement varier selon les sources et les normes spécifiques employées dans la fabrication de l'acier tels que :

- Pièces automobiles.
- Composants de machines.
- Applications structurelles.
- Fixations : Couramment utilisé pour les boulons, écrous et goujons en raison de sa résistance et de sa facilité de fabrication.
- Équipements agricoles.
- Tuyaux et tubes : Souvent utilisé dans des applications à basse pression.

IV.2.1. Préparation du matériau

a. Découpage

Nous avons découpé les échantillons à l'aide d'une tronçonneuse sous formes de plaques de dimensions (10 x 10 x 2) mm (figure. IV).

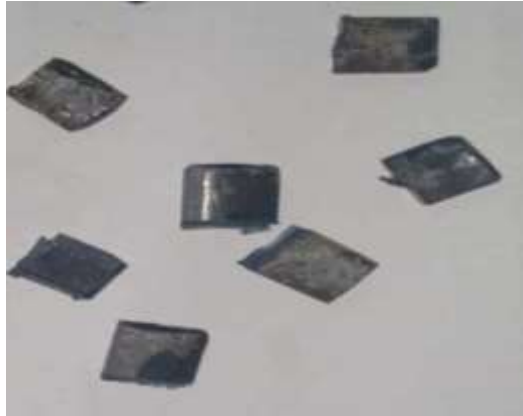


Figure IV.1 : Les échantillons.

b. Polissage

Les surfaces des coupons d'acier subissent avant chaque manipulation un prétraitement, qui consiste en un polissage manuel par le papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine : 80, 120, 400 et 1200, afin d'obtenir un état de surface adéquat.



Figure IV. 2 : Une polisseuse mécanique

Ensuite, les échantillons ont été rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone (figure. IV.3).



Figure IV. 3 : les échantillons préparés après le polissage

IV.3. Préparation des solutions

IV.3.1. Solutions de chlorure de sodium (NaCl)

La préparation de la solution de sodium chloride (10^{-2} M de NaCl) a été obtenue en dissolvant 0,585 grammes de NaCl dans un litre d'eau distillée. La solution obtenue a été stocké dans une fiole jaugée.

IV.3.2. Solution de chlorure de zinc (ZnCl₂)

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est le chlorure de zinc.

Le chlorure de zinc est souvent utilisé comme inhibiteur de corrosion dans diverses applications industrielles.

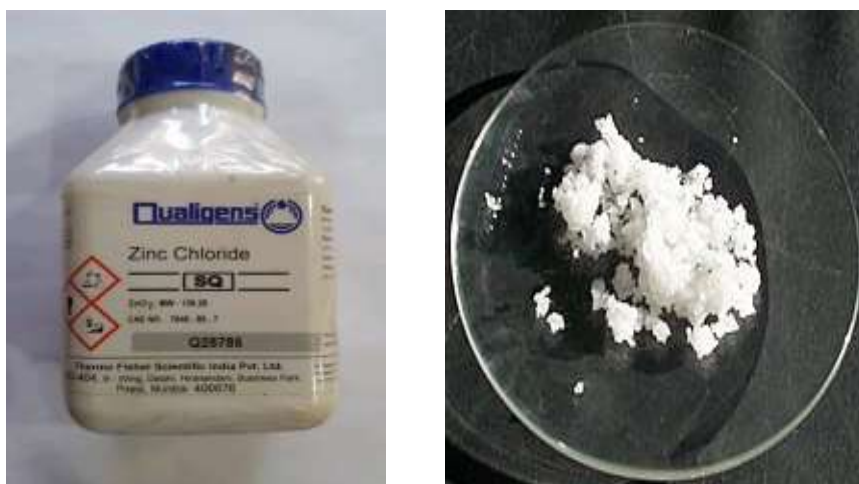


Figure IV.4: Chlorure de zinc

• Propriétés

- Formule chimique : $ZnCl_2$
- Apparence : Poudre blanche ou cristaux incolores
- Solubilité : Très soluble dans l'eau, ainsi que dans l'éthanol, le glycérol et l'éther.
- Densité : $2,91 \text{ g/cm}^3$
- Masse moléculaire : $M=136,4\text{g/mol}$

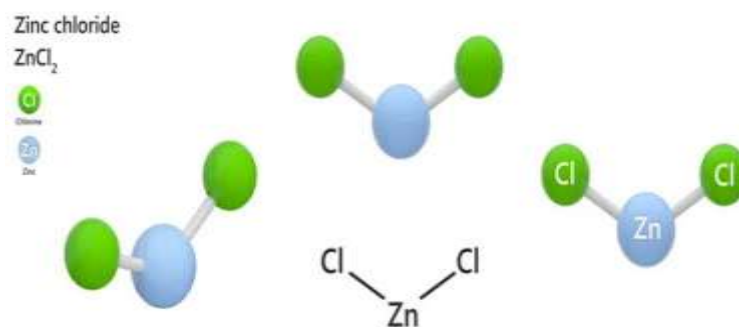


Figure IV.5 : Structure de chlorure de zinc

IV.4. Partie expérimentale

IV.4.1. Méthode gravimétrique (perte de masse)

L'utilité de mesurer la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en ($\text{g/cm}^2/\text{an}$). Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante

$$\tau = 364 \frac{\Delta m}{st} \quad \text{Avec} \quad \Delta m = m_i - m_f$$

- m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en (g),
- m_f : masse de l'échantillon après l'essai en (g),
- S : surface de l'échantillon en (cm^2),
- t : temps de l'expérience en jours.

IV.4.2. Manipulation

Chaque échantillon fini, sa masse, sa surface totale ainsi que les propriétés de la solution (pH, concentration, etc.) et la durée du test ont été mentionnées dans des tableaux des expériences.

- Les valeurs des pH sont (5 , 7 et 12), ils ont été choisis dans nos tests.
- Les concentrations, des inhibiteurs utilisés, varient de (0 ; 50 ; 100 ; 200 ; 250 ; 300 ; 350 ; 400 ; 450 ; 500 ; 550) ppm.
- La durée de l'immersion (100 ml) a été fixée à dix jours pour tous les tests.
- Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans des tableaux. IV.5, IV.6, IV.7.

IV.4.3. Résultats

A. Sans inhibiteur (en fonction du temps)

Nous avons entamé trois (3) séries d'expériences suivant les différents pH utilisés, à savoir, (pH =5, 7 et 12) et ce en absence de l'inhibiteur (que NaCl), Afin de connaître l'effet de ce milieu sur le métal en fonction du temps, les résultats obtenus sont mentionnés dans les tableaux. IV.2, IV.3, IV.4 :

A. Manipulation 1: (pH = 5)



Figure IV.6 : Surfaces du métal avant.



Figure IV.7 : Surfaces du métal après.

Les figures (IV.6, IV.7) représentent les surfaces du métal avant et après l'expérience.

Tableau IV.2 : Variation de la masse et le taux de corrosion de l'acier en fonction du temps, dans une solution 0.1 M NaCl et pH 5

Temps (h)	24	48	72	96	120
m_i (g)	1.7121	1.7040	1.9226	2.1288	2.0382
m_f (g)	1.7110	1.7021	1.9197	2.1248	2.0324
Δm (g)	0.0011	0.0019	0.0029	0.0040	0.0058
τ (g/cm ² /an)	0.4461	0.3852	0.3514	0.2940	0.4234

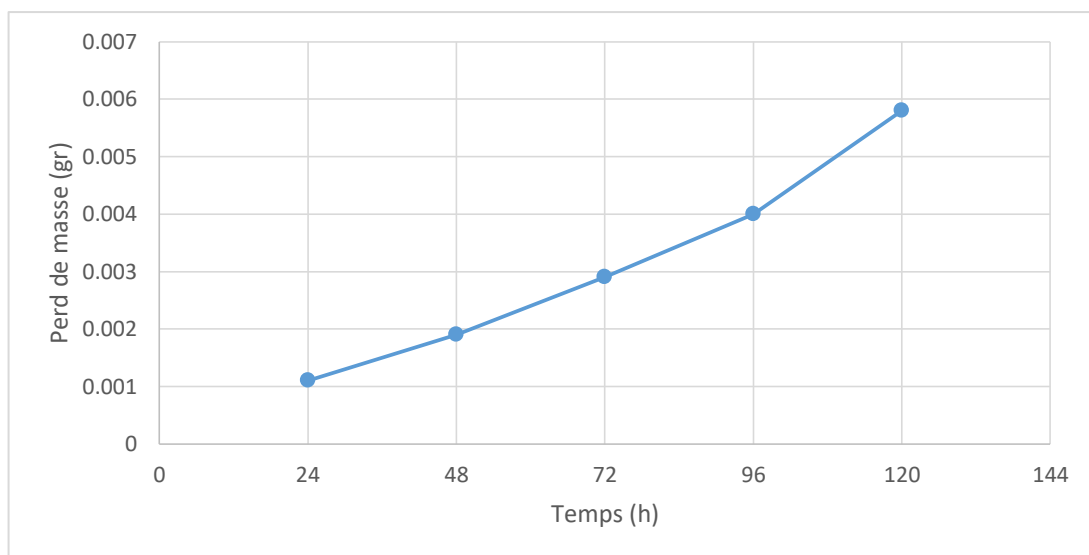


Figure IV.8 : Représentation graphique de Δm en fonction du temps à pH 5

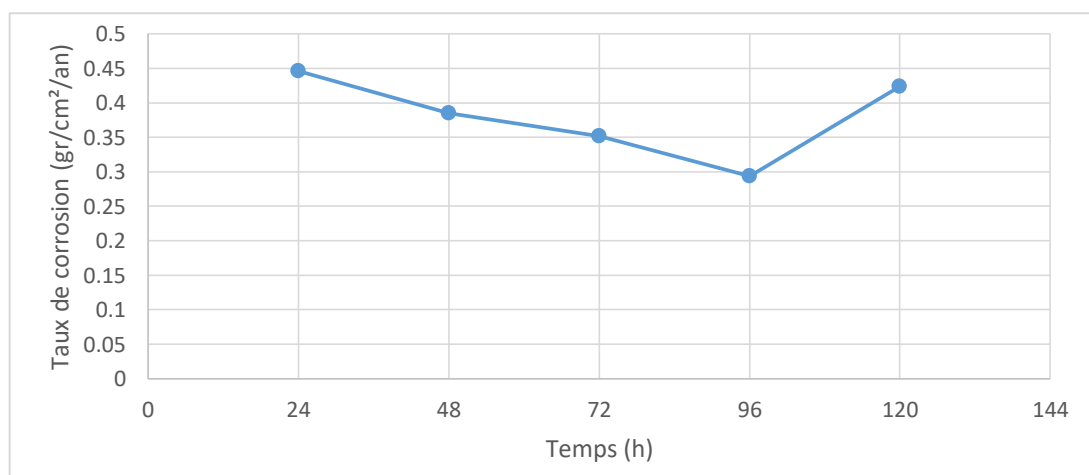


Figure IV.9 : Représentation graphique de taux (la vitesse) de corrosion en fonction du temps à pH 5.

- Selon le tableau (IV.2) et les figures (IV.8 et IV.9), nous observons une augmentation de la perte de masse au fil du temps, ce qui indique clairement que l'environnement est fortement corrosif.

B. Manipulation 2 : (pH = 7)

Les figures (IV.10, IV.11) représente les surfaces du métal avant et après l'expérience.

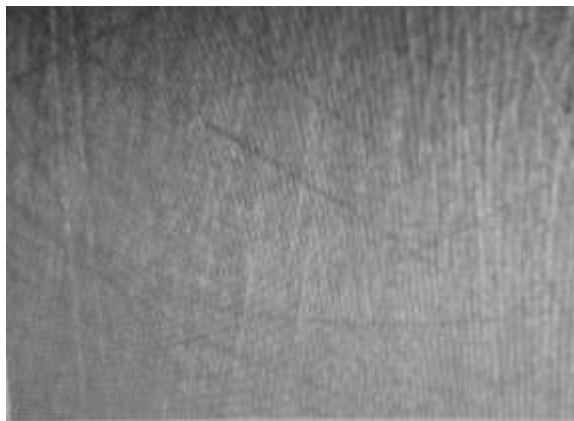


Figure IV.10 : Surfaces du métal avant.



Figure IV.11 : Surfaces du métal après.

Tableau IV.3 : Variation de la masse et le taux de corrosion de l'acier en fonction du temps dans une solution 0.1 M NaCl et pH 7

Temps (h)	24	48	72	96	120
m_i (g)	1.4063	2.3099	1.5853	2.0309	2.0211
m_f (g)	1.4059	2.3090	1.5832	2.0284	2.0184
Δm (g)	0.0004	0.0009	0.0021	0.0025	0.0027
τ (g/cm ² /an)	0.1622	0.1825	0.2838	0.2534	0.2190

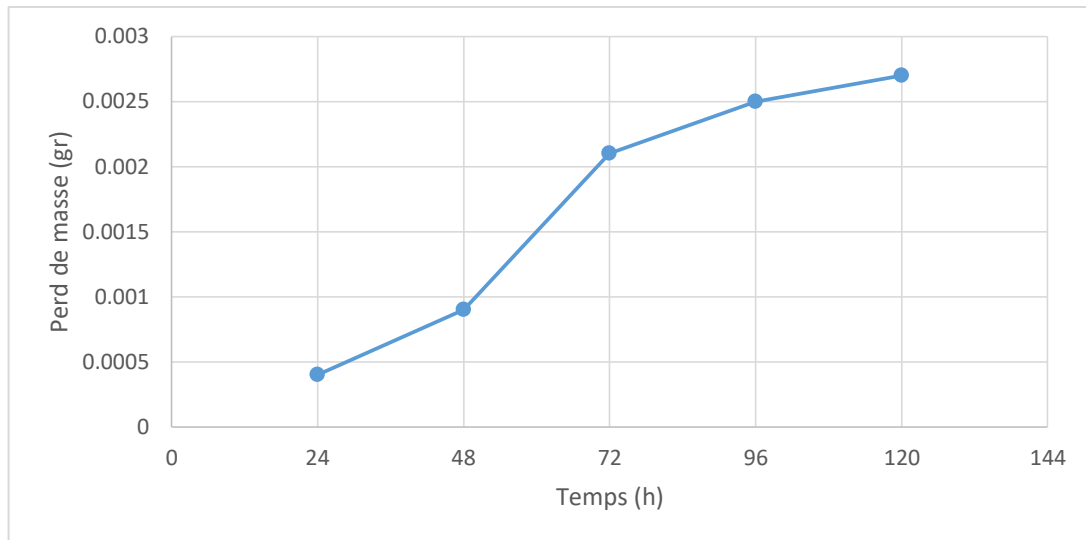


Figure IV.12 : représentation graphique de Δm en fonction du temps à pH 7.

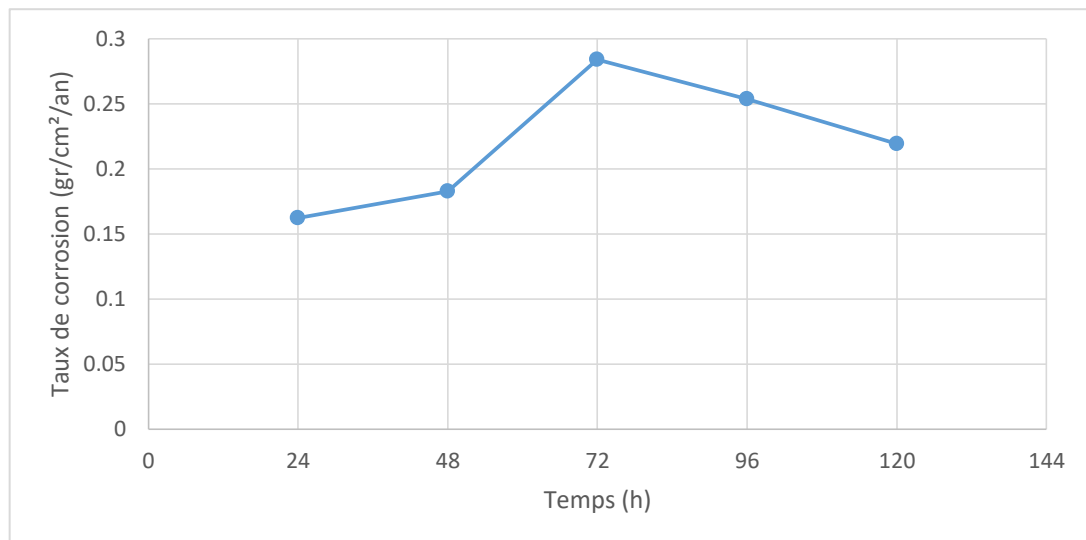


Figure IV.13: Représentation graphique de taux de corrosion en fonction du temps à pH 7.

- Selon le tableau (IV.3) et les figures (IV.10 et IV.11), nous constatons une légère augmentation de la perte de masse au fil du temps, ce qui permet de conclure que l'environnement a une influence négative.

C. Manipulation 3: (pH = 12)

Les figures (IV.14., IV.15.) représente les surfaces du métal avant et après l'expérience.

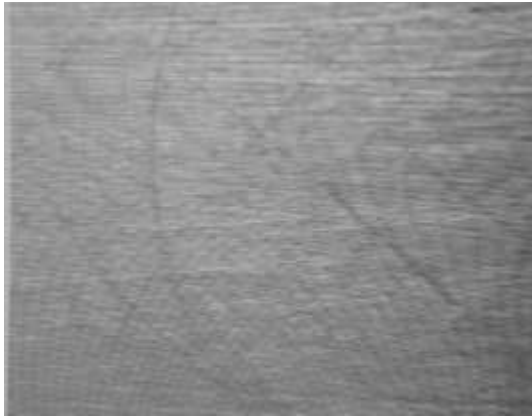


Figure IV.14 : surfaces du métal avant.



Figure IV.15 : surfaces du métal après.

Tableau IV. 4 : Variation de la masse et le taux de corrosion de l'acier en fonction du temps, dans une solution 0.1 M NaCl et pH 12.

Temps (h)	24	48	72	96	120
m_i (g)	1.8294	2.0837	2.2928	2.0650	2.2060
m_f (g)	1.8288	2.0829	2.2911	2.0624	2.2031
Δm (g)	0.0006	0.0008	0.0017	0.0026	0.0029
τ (g/cm ² /an)	0.2433	0.1622	0.2068	0.2372	0.2646

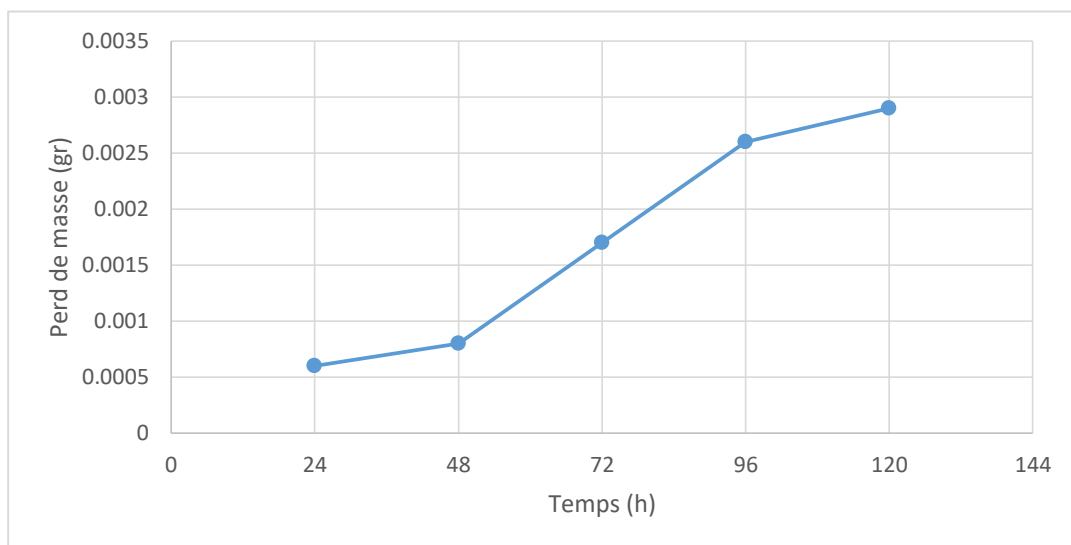


Figure IV.16 : Représentation graphique de Δm en fonction du temps à pH 12

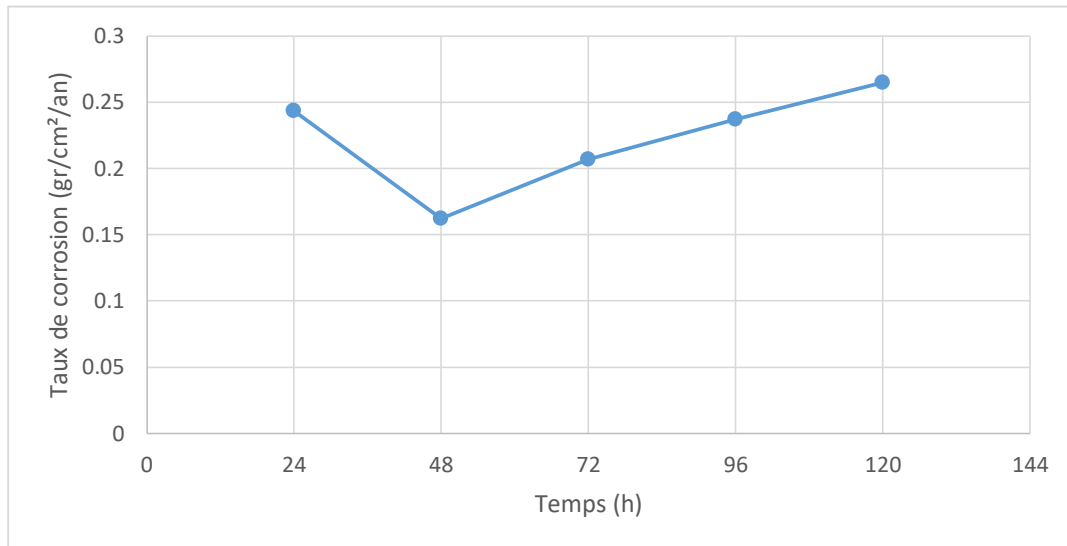


Figure IV.17 : Représentation graphique de taux de corrosion en fonction du temps à pH 12

- Selon le tableau (IV.4) et les figures (IV.14 et IV.15), nous constatons que la perte de masse est faible au fil du temps, ce qui permet de conclure que l'environnement a une influence négative.

Interprétation les résultats

La vitesse de corrosion des métaux dans une solution de corrosif dépend fortement du pH du milieu.

. pH 5 (milieu acide) :

- Dans un environnement acide, la concentration en ions hydrogène (H^+) est élevée. Ces ions H^+ peuvent réagir avec les électrons libérés par le métal lorsqu'il subit une oxydation. Cette interaction favorise les réactions électrochimiques de corrosion. En d'autres termes, plus il y a d'ions H^+ disponibles, plus ces réactions se produisent facilement, accélérant ainsi la corrosion du métal.

- La présence de NaCl dans le milieu augmente la vitesse de corrosion en libérant des ions chlorure (Cl^-). Ces ions Cl^- sont particulièrement agressifs car ils peuvent pénétrer la couche passive protectrice qui se forme à la surface du métal. Une fois que les ions Cl^- pénètrent cette couche, ils causent des piqûres et des crevasses, affaiblissant la surface du métal et rendant la corrosion plus rapide et plus sévère.

- À un pH de 5, l'environnement est modérément acide. Dans ces conditions, la combinaison d'une concentration élevée en ions H^+ et de la présence possible de Cl^- dans le milieu crée une situation où la vitesse de corrosion est généralement élevée. Les ions H^+ accélèrent les réactions de corrosion, tandis que les ions Cl^- causent des dommages localisés à la surface du métal, augmentant ainsi la surface exposée et la vitesse globale de corrosion.

. pH 7 (milieu neutre) :

- À pH neutre (environ 7), la concentration des ions hydrogène (H^+) et des ions hydroxyde (OH^-) est équilibrée. Il y a donc autant d'ions H^+ que d'ions OH^- . Cela signifie que le milieu n'est ni acide ni basique. Dans ces conditions, les réactions de corrosion qui dépendent fortement de la concentration en H^+ sont moins prononcées.

- Même à pH 7, la présence de NaCl dans la solution introduit des ions chlorure (Cl^-). Les ions Cl^- sont très agressifs et jouent un rôle crucial dans le processus de corrosion. Ils peuvent pénétrer la couche passive protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. Cette couche passive est une barrière mince et stable qui protège le métal contre la corrosion. Les ions Cl^- peuvent perturber cette couche, provoquant des défauts localisés comme des piqûres ou des crevasses.

- À pH 7, la vitesse globale de corrosion est modérée car l'absence de forte concentration en ions H^+ réduit les réactions de corrosion uniformes.

. pH 12 (milieu basique) :

- Dans un milieu basique, la concentration en ions hydroxyde (OH^-) est élevée. Ces ions peuvent réagir avec la surface du métal pour former des oxydes ou des hydroxydes de métal. Ces composés se forment souvent sous la forme d'une couche protectrice à la surface du métal. Cette couche peut inhiber davantage la corrosion en empêchant les agents corrosifs de pénétrer et d'atteindre le métal sous-jacent. En conséquence, la corrosion générale du métal est souvent ralentie dans un milieu basique.

- Malgré la protection offerte par les oxydes ou hydroxydes formés, la présence de NaCl dans la solution introduit des ions chlorure (Cl^-), qui sont très agressifs. Ces ions Cl^- peuvent perturber ou pénétrer la couche protectrice d'oxydes ou d'hydroxydes, créant des défauts localisés tels que des piqûres ou des fissures. Ces attaques localisées par les ions Cl^- peuvent exposer le métal sous-jacent à l'environnement corrosif, initiant des points de corrosion intense qui peuvent se propager.

En résumé :

- pH 5 : Vitesse de corrosion élevée due à la forte concentration en ions H^+ et Cl^- .
- pH 7 : Vitesse de corrosion modérée avec un risque accru de corrosion localisée par les ions Cl^-
- pH 12 : Vitesse de corrosion globale faible, mais possibilité de corrosion localisée due aux ions Cl^- .

B. Avec l'inhibiteur

Les séries d'expérience ci-dessous sont réalisés avec l'addition de l'inhibiteur de corrosion (chlorure de zinc), dans un but de déterminer les concentrations optimales assurant une protection maximale du matériau considéré.

Les taux de corrosion exprimés en ($g/cm^2 /an$) en fonction des concentrations d'inhibiteur en (ppm), sont donnés dans les tableaux. IV.5 ; IV.6 ; IV.7 :

1) Manipulation 1 : (pH = 5)

Tableau IV.5 : le taux (la vitesse) de corrosion de l'acier en fonction de la quantité de l'inhibiteur ajouté dans une solution 10^{-2} M NaCl, pH 5, pendant 10 jours.

ZnCl₂ (ppm)	0	200	300	350	400	500
Surface (cm²)	0.9	0,9	0,9	0.9	1	1
m_i (g)	2.1729	2.1400	1,9657	1,7686	2.2757	2,0910
m_f (g)	2.1670	2.1345	1,9610	1,7646	2.2704	2.0853
Δm (g)	0,0059	0,0055	0,0047	0,0040	0,0053	0,0080
τ (g/cm²/an)	0.2230	0,2007	0,1906	0,1622	0,1934	0.2080
EI%	0	10	14.53	27.26	13.27	6.73

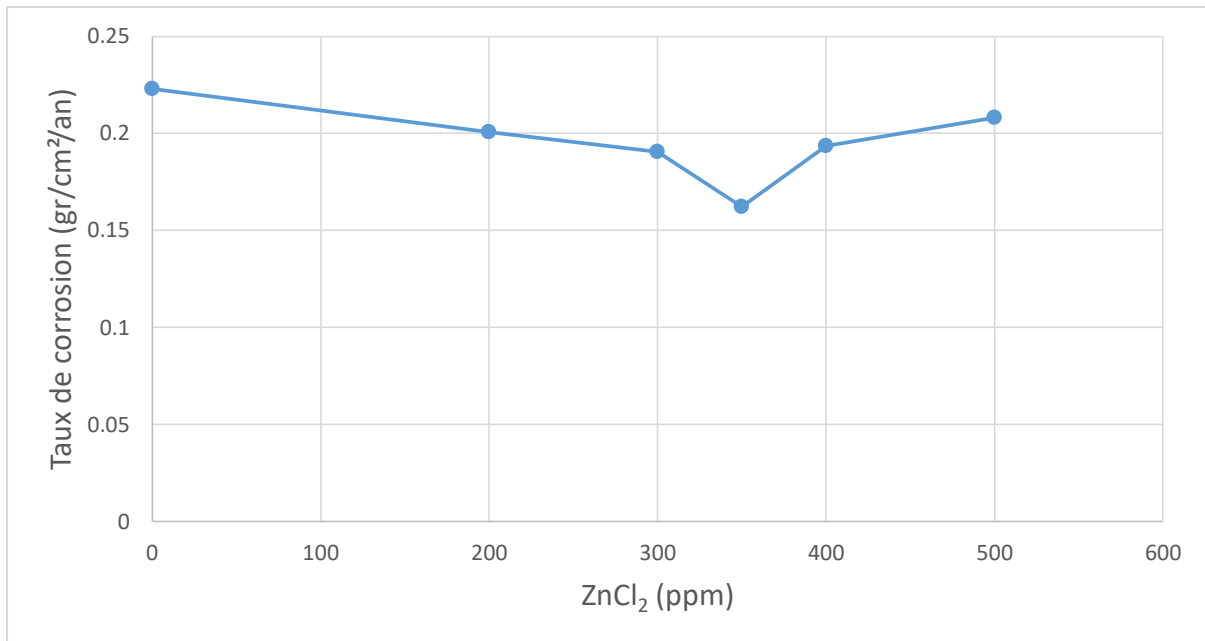


Figure IV.18 : représentation graphique de taux de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH 5

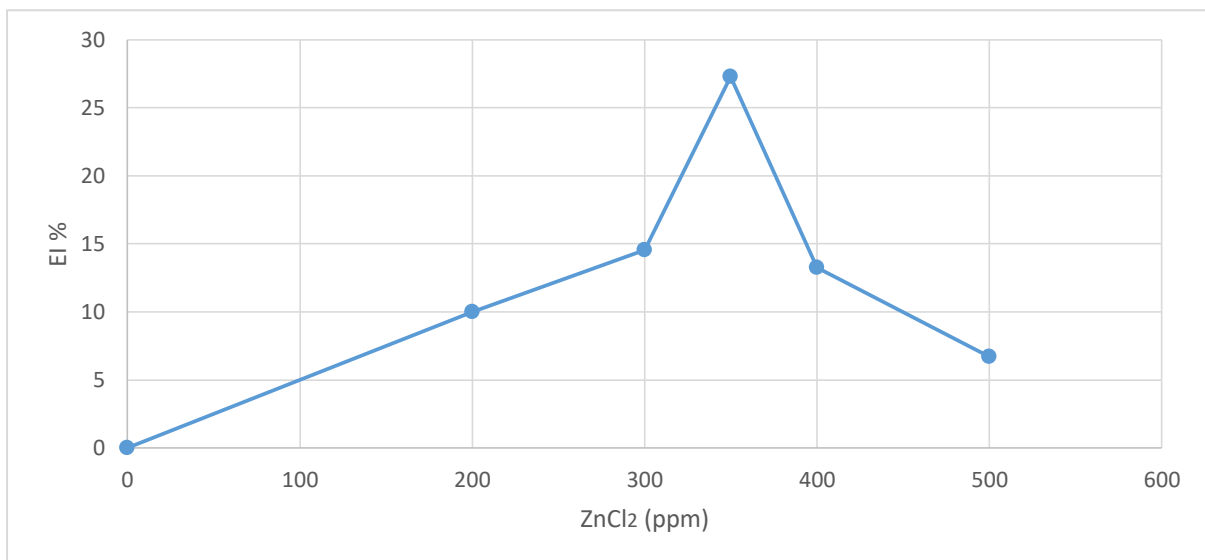


Figure IV.19 : représentation graphique de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion ZnCl₂ en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH 5

En l'absence d'inhibiteur, le taux de corrosion est d'environ 0,2230 g/cm²/an. En présence de l'inhibiteur ZnCl₂, les taux de corrosion diminuent. Dans l'intervalle de concentration de 200 à 350 ppm, l'efficacité de l'inhibiteur augmente à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. La meilleure protection est obtenue à une concentration de 350 ppm. Cependant, dans l'intervalle de 350 à 500 ppm, l'efficacité de l'inhibiteur diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

2) Manipulation 2 : (pH = 7)

Tableau IV.6 : le taux de corrosion de l'acier en fonction de la quantité de l'inhibiteur ajouté dans une solution 10⁻² M NaCl, pH 7, pendant 10 jours.

ZnCl₂ (ppm)	0	50	100	300	450	550
Surface (cm²)	1	0,9	0,95	0,9	0,9	0,9
mi (g)	2,1032	2,0835	1,6164	1,4427	1,9303	2,2223
mf (g)	2,0958	2,0785	1,6120	1,4400	1,9264	2,2180
Δm (g)	0,0074	0,0050	0,0044	0,0027	0,0039	0,0043
τ (g/cm²/an)	0,2701	0,2027	0,1690	0,1095	0,1581	0,1743
EI %	0	24.95	37.43	59.45	41.46	35.46

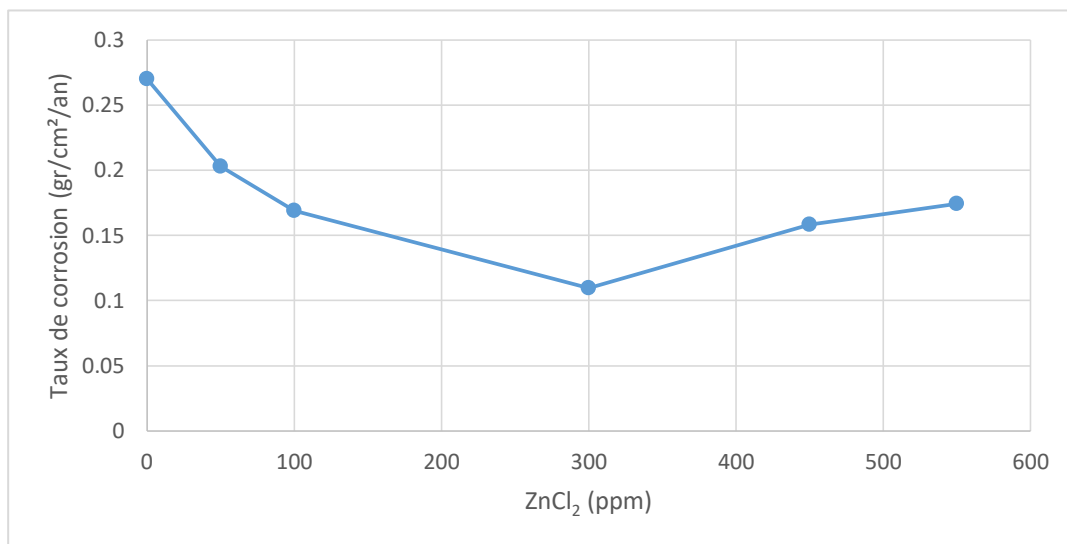


Figure IV.20 : Représentation graphique de taux de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH 7

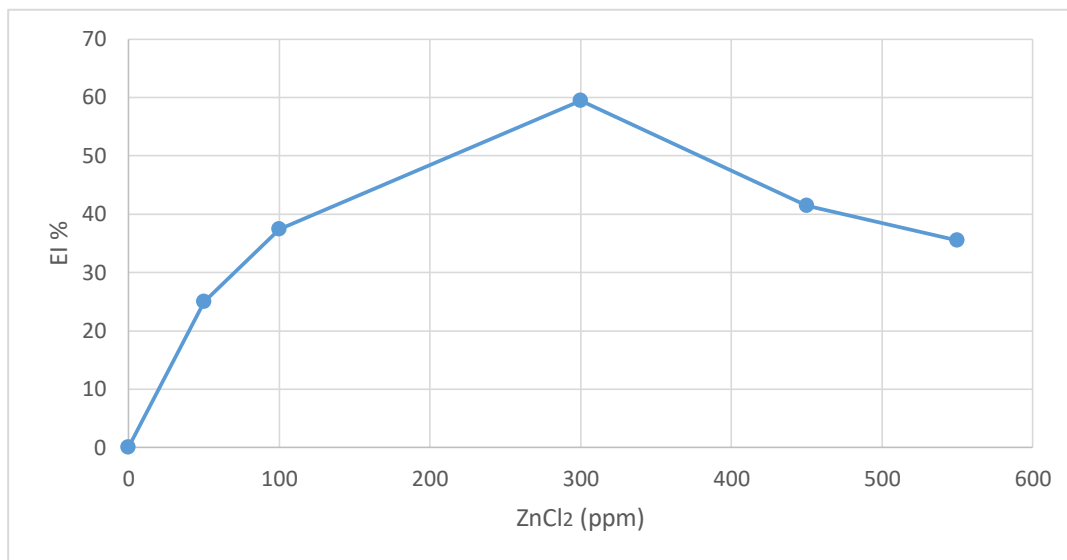


Figure IV.21 : représentation graphique de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion ZnCl₂ en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH 7

Sans inhibiteur, le taux de corrosion s'élève à environ 0,2701 g/cm²/an. L'ajout d'inhibiteur ZnCl₂ permet de réduire ce taux.

Entre 50 et 300 ppm, l'efficacité de l'inhibiteur augmente graduellement avec la concentration de ZnCl₂. On observe la meilleure protection à une concentration de 300 ppm. Au-delà de 300 ppm et jusqu'à 550 ppm, l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la concentration en ZnCl₂.

3) Manipulation 3 : (pH = 12)

Tableau IV.7 : le taux de corrosion de l'acier en fonction de la quantité de l'inhibiteur ajouté dans une solution 10⁻² M NaCl, pH 12, pendant 10 jours.

ZnCl ₂ (ppm)	0	100	200	250	300	350
Surface (cm ²)	1	0,9	0,9	0,9	1	1
mi (g)	1,9865	2,2281	2,3091	1,8544	2,0323	1,9128
mf (g)	1,9836	2,2260	2,3074	1,8536	2,0310	1,9112
Δm (g)	0,0029	0,0021	0,0017	0,0008	0,0013	0,0016
τ (g/cm ₂ /an)	0,1058	0,0851	0,0689	0,0324	0,0474	0,0584
EI %	0	19,56	34,88	69,37	55,20	44,80

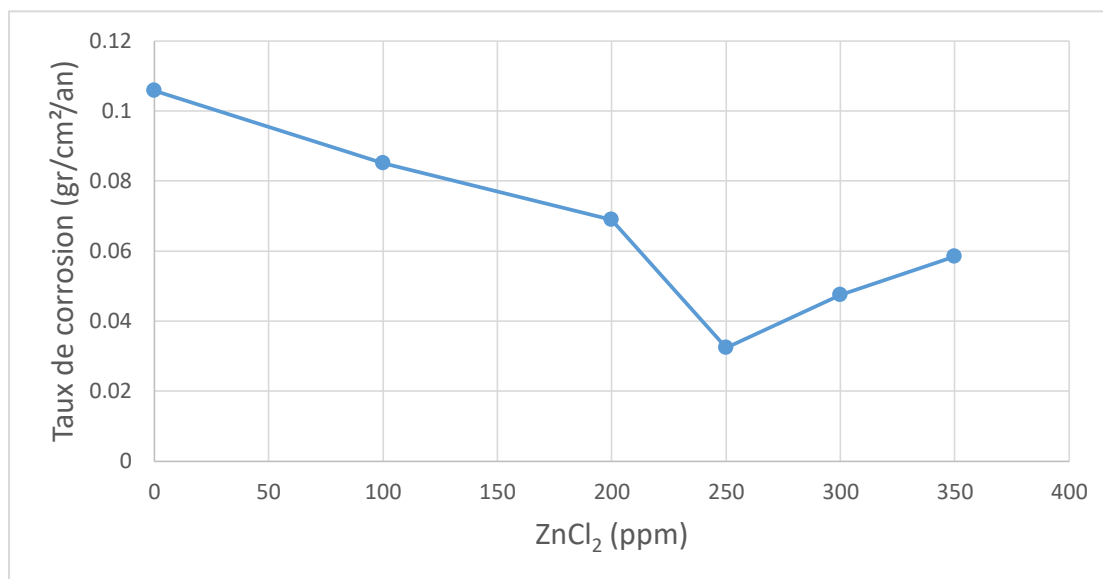


Figure IV.22 : représentation graphique de la vitesse de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH 12

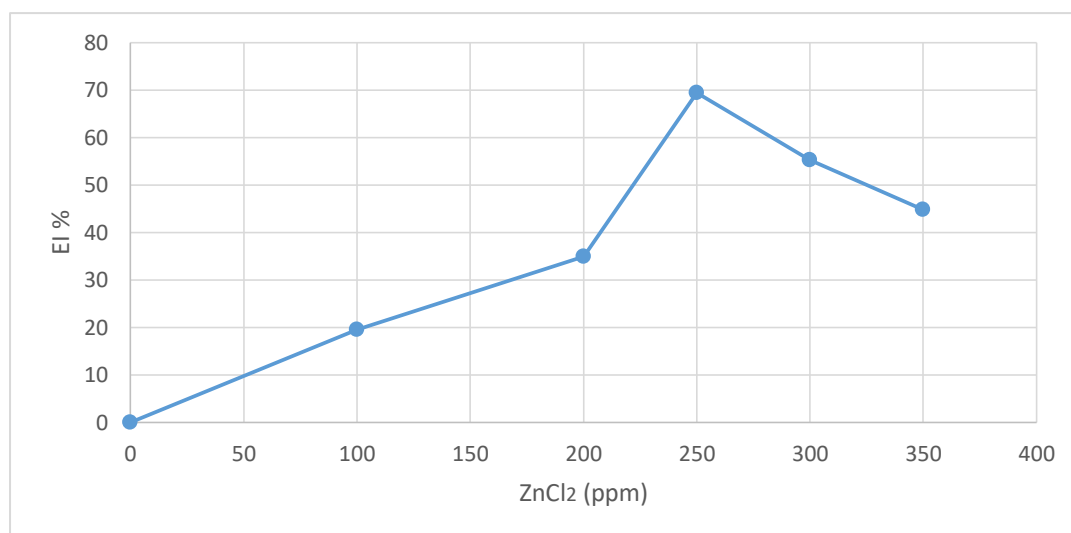


Figure IV.23 : représentation graphique de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion ZnCl₂ en fonction de concentration d'inhibiteurs à pH 12

En l'absence d'inhibiteur, le taux de corrosion est de 0,1058 g/cm²/an. Lorsqu'on ajoute l'inhibiteur ZnCl₂, le taux de corrosion diminue. Dans l'intervalle de concentration de 100 à 300 ppm, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, atteignant une protection maximale à 300 ppm. Au-delà de cette concentration,

l'efficacité inhibitrice diminue à mesure que la concentration en inhibiteur continue d'augmenter.

Interprétation des résultats

Les valeurs minimales du taux de corrosion sont observées pour les concentrations respectives de 350 ppm, 300 ppm, et 250 ppm aux pH de 5, 7, et 12. Cette diminution peut être attribuée à la formation d'une fine couche d'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), résultant de la réaction des ions Zn_2^+ apportés par l'inhibiteur et des ions OH^- produits par la réduction de l'oxygène et de l'eau près des cathodes. Cet hydroxyde crée une couche isolante et peu conductrice qui empêche l'accès des espèces cathodiques à la surface du métal, réduisant ainsi la vitesse de corrosion.

À faible concentration de ZnCl_2 , l'effet inhibiteur sur la corrosion est limité, expliquant la vitesse de corrosion initialement élevée. À mesure que la concentration de ZnCl_2 augmente, l'inhibiteur devient plus efficace, réduisant ainsi la vitesse de corrosion. La concentration optimale semble être autour de 250 ppm, où la vitesse de corrosion est la plus basse, indiquant une efficacité maximale de l'inhibiteur à ce point. Au-delà de cette concentration optimale, l'efficacité de l'inhibiteur diminue, probablement en raison de la saturation du système ou d'effets secondaires indésirables, augmentant ainsi la vitesse de corrosion.

Une diminution du pH est également constatée, probablement due à la réaction des ions Fe_2^+ en présence d'eau et à la consommation des ions OH^- pour la formation de la couche $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

IV.5. Conclusion

En conclusion, nous avons montré que ZnCl_2 ajouté au milieu a joué un rôle dans la réduction de la vitesse de corrosion et conduit à une bonne protection de l'acier pour des concentrations optimale de 350 ppm (milieu à pH=5), 300 ppm pour (milieu à pH=7) et 250ppm (milieu à pH=12).

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité du chlorure de zinc (ZnCl_2) en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier C-1020 utilisé dans les bacs des stockages, en utilisant la technique de la perte de masse. Cette étude a révélé plusieurs points importants :

1. **Efficacité de l'inhibiteur en fonction du pH** : Les tests de perte de masse et de polarisation ont montré que le ZnCl_2 est particulièrement efficace comme inhibiteur de corrosion à un pH supérieur ou égal à 7. Les pourcentages d'efficacité observés sont les suivants :

27,26 % à un pH de 5, avec une concentration de 350 ppm

59,45 % à un pH de 7, avec une concentration de 300 ppm

69,37 % à un pH de 12, avec une concentration de 250 ppm

2. **Protection limitée à faible pH** : À un pH plus faible, en particulier à pH 5, l'efficacité de l'inhibiteur est réduite, offrant une protection limitée à l'acier C-1020. Cela est probablement dû à la prédominance des ions H^+ , qui favorisent les réactions de corrosion malgré la présence de l'inhibiteur.
3. **Concentration optimale et augmentation de la corrosion** : Au-delà des concentrations optimales de ZnCl_2 , l'efficacité de l'inhibiteur diminue et les taux de corrosion augmentent. Cela peut être dû à la saturation du système ou à des interactions secondaires indésirables qui réduisent l'efficacité de la protection.
4. **Combinaison d'inhibiteurs pour une meilleure protection** : Pour améliorer significativement l'efficacité inhibitrice, il pourrait être bénéfique de combiner le ZnCl_2 avec un autre inhibiteur. Cette combinaison pourrait compenser les limitations du ZnCl_2 seul et offrir une protection plus complète contre la corrosion.

En résumé, bien que le ZnCl_2 montre une efficacité notable à des pH neutres et basiques, son efficacité à faible pH est limitée et des concentrations optimales doivent être respectées pour éviter une augmentation des taux de corrosion. Une approche combinée avec un autre inhibiteur pourrait fournir une solution plus robuste pour protéger l'acier C-1020 contre la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] BEN SAOUCHA, S. Analyse des risques de la station de pompage SP3BIS par la méthode HAZOP
- [2] <https://www.acadienouvelle.com/actualites/2020/01/23/bateau-train-camion-le-long-voyage-du-petrole-vers-le-n-b/>
- [3] BETTAYEB, M., ABDELBAKI, N., & BOUALI, E. 3ème Conférence Internationale de Mécanique–Annaba–2017 Etude de la fiabilité des canalisations de transport d’hydrocarbures corrodées, estimation et analyse de sensibilité
- [4] <https://www.naftal.dz/fr/index.php/archives/110>
- [5] MADANI, A. La responsabilité civile du transporteur maritime d'hydrocarbures pour faits de pollution (Doctoral dissertation, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid).
- [6] <https://www.algerie360.com/dessertes-marseille-skikda-algerie-ferries-annule-des-traversees/>
- [7] BEN SAOUCHA, S. Analyse des risques de la station de pompage SP3BIS par la méthode HAZOP.
- [8] senagria zakaria
- [9] https://ethw.org/Petroleum_Storage_Tanks
- [10] <https://www.wattco.com/fr/2021/06/differents-types-de-reservoirs-de-stockage/>
- [11] Département Génie des Transports U.M.Constantine « Technologie des Bacs de stockage » (2019-2020)
- [12] https://www.imhof-tanktechnik.de/avantages_du_toit_flottant.php
- [13] https://www.researchgate.net/figure/Figure-III1-Reservoir-a-toit-fixe_fig2_326274639
- [14] [HTTPS://WWW.RESEARCHGATE.NET/FIGURE/FIGURE-III2-RESERVOIR-A-TOIT-FLOTTANT-DOUBLE-PONT_FIG3_326274639](https://www.researchgate.net/figure/FIGURE-III2-RESERVOIR-A-TOIT-FLOTTANT-DOUBLE-PONT_FIG3_326274639)
- [15] <https://www.scribd.com/document/615779110/Les-reservoirs-de-stockage>
- [16] <https://www.cofiberial.com/fr/products/frp-tanks/horizontal-tanks.html>
- [17] M. KARDACHE & A .LOUNIS, Stockage des hydrocarbures, 1 ère Partie, Département Mécanique Pétrolière et Transport des HC, Ecole d'Arzew, IAP, février 2015
- I.KARA , PFE Master TDH-DpT G.Transports, Université constantine1, 2016-2017
- [18]https://fr.freepik.com/photos-premium/reservoir-sphere-stockage-gaz-dans-usine-industrielle-raffinerie-petrole_19300113.htm
- [19] <https://competences.afnor.org/formations/corrosion-des-materiaux-metalliques>
- [20] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1742706120304499>
- [21] <https://www.isgroupe.com/fr/accueil>

- [22] https://bibliotheque.utc.fr/Default/doc/SYRACUSE/206156/corrosion-et-degradation-des-materiaux-metalliques?_lg=en-US
- [23] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838819330208>
- [24] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978184569765500019>
- [25] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion>
- [26] <https://www.pamtl.com/>
- [27] BELLOUFI Abderrahim "Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux, dans un Milieu à Différents pH, en Présence de ZnCl₂" MEMOIRE DE MAGISTER 2009/2010, UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR DE BATNA
- [28] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda, 2008
- [29] Mr. KHERBICHE Douadi et Mr. KEMER Younes "Etude des causes de la corrosion des bacs de stockage de pétrole" Mémoire de Fin d'Etudes 2019/2020, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE – AMAR LASKRI-ANNABA
- [30] Clinton Chinogurei "PROPRIETES INHIBITRICES DE L'HUILE DE CADE SUR LA CORROSION DE L'ALUMINIUM" MEMOIRE DE Master en Génie Chimique 2018, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA
- [31] S. YOTNSI & M. A. GANA. Etude de corrosion bactérienne (rapport). Evaluation de la contamination bactérienne du champ pétrolier d'Edjeleh, par la bactérie sulfatoréductrices, Mars- 1999. (Entreprise nationale Sonatrach, centre de recherche et développement), laboratoire Traitement Des Hydrocarbures Département corrosion.
- [32] MALOU, Natacha P., 2002-2003. Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal; Cas du dépôt de Jetée Nord. UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR.
- [33] VERVISCH-FORTUNÉ., 2009 Isabelle. Sensibilité de la technique, d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton. THÈSE de DOCTORAT, Université De Toulouse III – Paul Sabatier. (25 septembre 2009).
- [34] B. Normand, N. Pébére, C. Richard, M. Wery, prévention et lutte contre la Corrosion, une approche scientifique et technique, édition presses polytechniques Et universitaires romandes, Italie (2004).
- [35] Phénomènes de corrosion ; protection des métaux.
- [36] K. ROUIBAH., 2003 mémoire de magistère " Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle".
- [37] O. BELAHSEN « corrosion cours et exercices » 2014.
- [38] Dessin industriel (livre 2 et 3), R. Pasquet et P. Burtel, édition hachette, 1951.
- [39] <https://www.far.bo.it/fr/corrosion-chimique.html>
- [40] Dessin industriel et technologie de construction, 1ère et 2ème partie, A. Cherfia et S. Benisaad, édition OPU, 1995.

- [41] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/morphologie-des-corrosions/corrosion-microbiologique>
- [42] Edgar MOLEIRO. Evolution de la morphologie interfaciale au cours de la dissolution anodique du cuivre dans une solution aqueuse d'ammoniaque. Thèse de Doctorat : Génie des procédés. Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne 1998. 211p.
- [43] <HTTPS://MODERNPUMPINGTODAY.COM/EROSION-CORROSION-AND-CAVITATION-OH-MY/>
- [44] Roberge, P.R. (1999). Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Handbook.
- [45] <https://oxyplastuk.com/technical/different-types-of-corrosion/>
- [46] International standard organization, 1999. Corrosion of metals and alloys—Basic terms and definitions. Geneva : ISO 8044, 1999.
- [47] <https://material-properties.org/fr/quest-ce-que-la-corrosion-par-piqures-definition/>
- [48] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de corrosion, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [49] https://en.wikipedia.org/wiki/Selective_leaching
- [50] A.J. Coleman , H.N. McMurra , G. Williams , A. Afseth , G. Seamans, (2006). Sci. Forum, 519 – 521
- [51] https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion_sous_contrainte
- [52] https://www.researchgate.net/figure/Figure-25-Different-Types-of-Corrosion_fig3_351304158
- [53] Catonné. I.I.J, les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - choix, CAST LYON, 1977.
- [54] B. Stanislas, Etude du Dimensionnement Optimal d'un Système de Protection Cathodique, Alimenté par Energie Solaire, Université de Boumerdès, 2010.
- [55] E. W. Skerray, L. L. Shreir, Corrosion, Newnes Butterworth, London, 1976.
- [Campa. A, Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2, Professionnelle pour les Mécaniciens, paris, 1971.
- [56] Campa. A, Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2, Professionnelle pour les Mécaniciens, paris, 1971.
- [57] Marec M., 1996 Corrosion et protection cathodique, Paris.
- [58] Corrosion des métaux, 2005 ENSPM formation industrie - IFP training, France,
- [59] <https://www.cefracor.org/en/systemes-de-protection-cathodique>
- [60] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.

- [61] J. C. Scully. (1995). Corrosion protection, Ed. Masson
- [62] C. Fiaud, Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteurs de Corrosion in: BERANGER. G, MAZILLE. H, Corrosion et anticorrosion. Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, pp. 245-266, (2002).
- [63] Christian. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, (1999-2000).
- [64]https://www.researchgate.net/figure/Formation-des-couches-barrieres-A-cathodiques-et-B-anodiques-interferant-avec-les_fig7_337076695
- [65] LARABI OUSSAMA "CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INHIBITION DE CORROSION D'UN ACIER AU CARBONE PAR DES COMPOSES ORGANIQUES EN MILIEU ACIDE AGRESSIF" MEMOIRE DE MASTER 2016/2017, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID
- [66][HTTPS://WWW.SEMANTICSCHOLAR.ORG/PAPER/%C3%89TUDE-DE-L'EFFET-DES-ALCALO%C3%AFDES-SUR-LA-CORROSION-%3A-FAUSTIN/466CCCB2F92A26E9E348D530BFCED8965A8F362A/FIGURE/85](https://www.semanticscholar.org/paper/%C3%89TUDE-DE-L'EFFET-DES-ALCALO%C3%AFDES-SUR-LA-CORROSION-%3A-FAUSTIN/466CCCB2F92A26E9E348D530BFCED8965A8F362A/figure/85)
- [67] E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.