

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE KSDI MERBEH



Faculté de Mathématique et sciences de la matière
Département de Physique

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en Physique
Option : Physique des Matériaux

***Contribution à l'étude des phénomènes de corrosion
des pipes APIN80 en présence d'un gradient de
température et en milieu eau de l'albien***

Fatiha CHELGHAM

Soutenue le : Le 24 octobre 2019

Devant Le Jury :

Président	M. O.Boukraa	Prof. Univ. Kasdi Merbah de Ouargla
Rapporteur	M. N. BOUZID	Prof. Univ.de Abbas Laghrour Khenchela
CO-Rapporteur	M. M. SAIDI	Prof. Univ. Kasdi Merbah de Ouargla
Examineurs	M. T. LANEZ	Prof. Univ. de Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued
	M. B. BEN HAOUA	Prof. Univ. de Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued
	M. L. Benmabrouk	M.C.A Univ. Kasdi Merbah Ouargla

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :
Mes très chers Parents, que Dieu les protège.
Mon cher mari
Mes Frères et Sœurs. Ma famille. Tous mes amis et collègues.
Ceux qui me sont chers.

Fatiha chelgham

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé à la faculté de mathématique et science de la matière de l'Université Kasdi Merbeh d'Ouargla, dans les Laboratoires, pédagogique du département de chimie et celui de la Valorisation et la Promotion des Ressources Sahariennes (VPRS).

*Cette thèse a été dirigée par Monsieur **BOUZID Nouraddine**, Professeur à l'université **Abbès Laghrour de Khenchela**, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadré et guidé, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.*

*Je remercie Monsieur **SAIDI Mokhtar**, Professeur à l'université Kasdi Merbah de Ouargla et Co-encadreur de cette thèse, pour l'aide et la facilité des tâches lors de la préparation de cette thèse.*

*Je tiens également à remercier, Monsieur **Boukraa Omar**, Professeur à l'université Kasdi Merbah de Ouargla, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse,*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **LANEZ Touhami**, Professeur à l'université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre de mon jury de thèse.*

*J'exprime toute ma gratitude à l'égard de Monsieur **BENHAOUA Boubekr** Professeur à l'université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued, d'avoir accepté de juger ce travail*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Benmabrouk lazhar** Maître de conférences à l'université Kasdi Merbah Ouargla, pour sa participation au jury de ma thèse.*

*Aussi, Je tiens à remercier Monsieur **Mohamed Hdjaj**, Professeur à l'université Kasdi Merbah de Ouargla et directeur du laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes VPRS, pour son aide précieuse et ses conseils.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes collègues, **Souhyla Boudjmaa**, **Abdelatif Mamanou**, **Adel Taabouche**, **Amira Ouakqaf**, **Hafsa Daoui**, **Zahya Ayat**, **Messaouda Dakmouche**, **Ghayaba Zineb**, pour leur disponibilité et leur aide qui m'a été précieuse dans la réalisation de cette thèse. Je leur dit merci beaucoup.*

*Je n'oublierai pas mes chers amis du laboratoire (VPRS), **Noura Meddoura** et **Shayma Ben sassi** pour leur disponibilité, leurs encouragements et leur amitié. Je leur dit merci beaucoup.*

Liste des figures

Figure I.1 :	Diagramme d'équilibre Fe-C	08
Figure I.2 :	Diagramme schématique des différents types de contraintes résiduelles de type I, II et III.	12
Figure I.3 :	Effet du pH sur le taux de corrosion de l'acier doux dans un milieu à 3% en poids de NaCl	17
Figure I.4 :	Métal au contact d'un milieu agressif	22
Figure I.5 :	Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	25
Figure II.1 :	Principe de la mesure de microdureté Vickers	37
Figure II.2 :	Diffraction des rayons X par des plans d'atomes (A-A' et B-B')	39
Figure II.3 :	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	42
Figure II.4 :	Représentations de :Nyquist, (b) Bode utilisées pour la visualisation des données EIS.....	44
Figure II.5 :	Dispositif d'essai sous transfert de chaleur	45
Figure II.6 :	Photographie de la cellule électrochimique	46
Figure III.1 :	Spectres de diffraction des rayons X de l'acier API N80 : Brut de livraison, (b) Revenu à différentes températures	52
Figure III.2 :	Relation entre la taille moyenne des grains et la température de revenu.....	53
Figure III.3 :	a) Spectres de diffraction des rayons X de l'acier API N80, (b) agrandissement du pic (110).....	56
Figure III.4 :	Relation entre la déformation ϵ et la température de revenu.....	56
Figure III.5 :	Courbe DSC de l'acier API N80 brut de livraison : a) $V=2$ °C/min, b) $V=5$ °C/min, c) $V=7$ °C/min, d) $V=10$ °C/min.....	58
Figures III.6:	Superposition des courbes DSC obtenues à différentes vitesses pour l'acier	59

	API N80 brut de livraison.....	
Figure III.7 :	Représentation de la relation de Starink : Cas de l'acier API N80 brut de livraison.....	60
La figure III.8 :	Variation de la microdureté Vickers en fonction de la température de revenu.....	61
Figure III.9 :	Microstructure de l'acier API N80 vue par microscope optique : a) Brut de livraison, b) Tr=200°C, c) Tr=400°C, d) Tr=500°C.....	63
Figures IV.1.1:	Courbes de polarisation de l'acier API N80 brut de livraison et revenu à différentes températures et à différents gradients de températures : a) $\Delta T=0^{\circ}\text{C}$, b) $\Delta T=3^{\circ}\text{C}$, c) $\Delta T=6^{\circ}\text{C}$, d) $\Delta T=9^{\circ}\text{C}$, e) $\Delta T=12^{\circ}\text{C}$, f) $\Delta T=16^{\circ}\text{C}$	69
Figure IV.1.2:	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du traitement du revenu.	72
Figure IV.1.3:	Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau Albien à différents gradients de températures.....	73
Figure IV.1.4:	Spectres d'absorption FTIR des produits de corrosion collectés sur: (a) surface interne, (b) surface externe, (c) residu1, (d) residu2.....	74
Figure IV.1.5:	Spectres d'absorption FTIR du dépôt de corrosion recueilli sur: (a) surface interne avec le spectre FTIR de CaSO_4 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (b) surface externe avec le spectre FTIR de SiO_2 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (c) residu1 avec le spectre FTIR de SiO_2 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (d) residu2 avec le spectre FTIR de FeCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	75
Figure IV.1.6 :	Spectres d'absorption FTIR des produits de corrosion dans le domaine de signature de l'hématite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4) et la goéthite ($\text{FeO}(\text{OH})$).....	77
Figure IV.1.7:	Spectres DRX des produits de corrosion de: surface interne, (b) surface externe, (c) residu1, (d) residu2.....	78
Figure IV.1.8:	Vues macrographiques des états des pipes pour: (a) la surface interne, (b) la surface extérieure.....	82
Figure IV.2.1:	Courbes de polarisation du pipe API N80 en milieu eau de l'albien à $\Delta T=0^{\circ}\text{C}$ et à différentes concentrations de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	85
Figure IV.2.3:	Diagrammes de Nyquist du pipe API N80 dans l'eau albienne à $\Delta T=0^{\circ}\text{C}$, sans inhibiteur et à différentes concentrations de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	86

Figure IV.2.4 :	Diagrammes de Bode des aciers API N80 dans l'eau albienne: courbe caractéristique amplitude-fréquence, b) courbe caractéristique phase-fréquence	87
Figure IV.2.5:	Variation de l'efficacité inhibitrice de $K_2Cr_2O_7$ en fonction de la concentration, en milieu eau de l'Albien.....	89
Figure IV.2.6:	Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de d'acier API N80 à différentes concentrations de $K_2Cr_2O_7$	92
Figure .IV.2.7:	Représentation $\ln (V / T)$ en fonction de T^{-1} à différentes concentrations de $K_2Cr_2O_7$	94
Figure .IV.2.8:	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier APIN 80 dans l'eau albienne à différentes concentrations en $K_2Cr_2 O_7$ et différents gradients de températures.....	95
Figure .IV.2.9:	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier APIN 80 dans l'eau albienne à différentes concentrations en $K_2Cr_2 O_7$ et différents gradients de températures.....	96
Figure .IV.2.10:	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier APIN 80 dans l'eau albienne à différentes concentrations en $K_2Cr_2 O_7$ et différents gradients de températures.....	96
Figure IV. 2.11:	Courbes de polarisation du pipe API N80 en milieu eau de l'albien à différentes concentrations de 5MBT	100
Figure IV.2.12:	Diagrammes de Nyquis d'un échantillon de pipe API N80 dans l'eau albienne à $\Delta T=0$ °C à différentes concentrations de 5MBT.....	101
Figure IV.2.13:	Diagrammes de Bode des aciers API N80 dans l'eau albienne: courbe caractéristique amplitude-fréquence, b) courbe caractéristique phase-fréquence	102
Figure IV.2.14:	Variation de l'efficacité inhibitrice de 5MBT en fonction de la concentration, en milieu eau de l'Albien	103
Figure IV.2.15:	Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de d'acier API N80 à différentes concentrations de 5 MBT.....	105
Figure IV.2.16:	Représentation $\ln V/T$ en fonction de $(1/T)$ à différentes concentrations de 5MBT	106
Figure IV.2.17:	Isotherme d'adsorption de Langmuir à différentes concentrations de 5 MBT et différents gradients de température.....	107
Figure IV.2.18:	Isotherme d'adsorption de Temkin à différentes concentrations de 5 MBT	

	et différents gradients de température.....	108
Figure IV.2.19:	Figure IV.2.19. Isotherme d'adsorption de Frumkin à différentes concentrations de 5 MBT et à $\Delta T=0^{\circ}\text{C}$	108
Figure IV.2.20:	Courbes de polarisation de l'acier APIN80 dans l'eau albien contenant différentes concentrations de KI	111
Figure IV.2.21:	Courbes de polarisation de l'acier API N80 dans l'eau albien contenant 10ppm de KI et différentes concentrations de 5MBT à $\Delta T=0^{\circ}\text{C}$	113
Figure IV.2.22:	Diagrammes de :a)-Nyquist, b) et c)- Bode d'un échantillon de pipe API N80 à $\Delta T=0^{\circ}\text{C}$ dans l'eau albienne contenant 10ppm de KI et différentes concentrations de 5MBT	115

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Principaux facteurs de la corrosion	16
Tableau I.2 :	Travaux réalisés sur différentes nuances de matériaux et pour différentes qualités d'eau	18
Tableau I.3 :	Inhibiteurs pour la protection de l'acier API N80	28
Tableau II.1 :	Composition chimique de l'acier API 5 CT grade N 80 (% massique)	36
Tableau II.2 :	Valeurs de l'indice de Langelier LI	47
Tableau II.3 :	Valeurs de l'indice de Stabilité de Ryznar RI	47
Tableau IV.1.1 :	Résultats de l'analyse chimique de l'eau de l'Albien.....	68
Tableau IV.1.2 :	Paramètres électrochimiques et efficacité du traitement de revenu pour différents gradients de température de l'acier API N80 dans l'eau albienne.....	70
Tableau IV.1.3 :	Attribution des bandes des modes de vibration fondamentaux dans les minéraux sulfate, carbonates, nitrates, sels minéraux SiO ₂ minéraux et d'autres groupes chimiques (en cm ⁻¹).....	76
Tableau IV.1.4.	Coefficients de dilatation thermique α_i	80
Tableau IV.1.5.	Valeurs du rapport de Pilling Bedworth (PBR).....	82
Tableau .IV.2.1 :	Propriétés et structure moléculaire du dichromate de potassium	83
Tableau IV.2.2:	Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier API N80 dans l'eau albienne à différentes concentrations de K ₂ Cr ₂ O ₇	84
Tableau IV.2.3 :	Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du pipe API N80 dans l'eau Albienne à différentes concentrations de K ₂ Cr ₂ O ₇ et à $\Delta T=0^{\circ}C$, déterminés à partir des diagrammes de Nyquist.....	88
Tableau IV.2.4 :	Les paramètres de polarisation de la corrosion du l'acier API N 80 en absence et en présence de k ₂ Cr ₂ O ₇ à différentes gradient de la température..	90
Tableau IV.2.5 :	Valeurs des énergies d'activations Ea à différentes concentrations de k ₂ Cr ₂ O ₇	92

Tableau IV.2.6 :	Valeurs des paramètres d'activation pour l'acier API N80 en milieu eau de l'Albien à différentes concentrations de $K_2Cr_2O_7$	94
Tableau IV.2.7 :	Valeurs du coefficient de corrélation linéaire R^2 pour les isothermes d'adsorption de $K_2Cr_2O_7$	97
Tableau IV.2. 8 :	Valeurs des paramètres d'adsorption de $K_2Cr_2 O_7$ pour différents gradients de températures.....	98
Tableau IV.2.9 :	Propriétés et structure moléculaire de 5 methyl 1-Henzotriazole	99
Tableau IV.2.10 :	Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier API N80 dans l'eau albienne à différentes concentrations de 5MBT.....	100
Tableau IV.2.11 :	Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion du pipe API N80 dans l'eau albienne à différentes concentrations de 5 MBT.....	103
Tableau IV.2. 12 :	Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier API N 80 à différentes concentrations de 5MBT et à différents gradients de la température.....	104
Tableau IV.2.13 :	Valeurs des énergies d'activations E_a à différentes concentrations de 5 MBT.....	106
Tableau IV.2.14 :	Valeurs des paramètres d'activation pour l'acier API N80 en milieu eau de l'Albien à différentes concentrations de 5 MBT	107
Tableau IV.2.15.	Valeurs des paramètres d'adsorption de 5 MBT pour différents gradients de température.....	109
Tableau IV.2.16 :	Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire R^2 pour les isothermes d'adsorption du 5 MBT.....	109
Tableau .IV.2.17 :	Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice dans l'eau albien contenant différentes concentrations de KI obtenus par courbes de polarisation	111
Tableau .IV.2.18:	Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice dans l'eau albien contenant différents concertation de 5- méthyl-1H-benzotriazole et de KI obtenus par courbes de polarisation	112
Tableau IV.2.19:	Paramètres d'impédance pour l'acier APIN80 dans une solution de l'eau albien l'absence et en présence de différentes concentrations de 5MBT et KI à $\Delta T=0^\circ C$	114

Liste des symboles et abreviations

β_a : Pente anodique de Tafel.

β_c : Pente cathodique de Tafel.

C_{inh} : Concentration en inhibiteur.

i_{inh} : Courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

K_{ads} : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

$K_{dés}$: Constante d'équilibre de la réaction de désorption.

$V_{dés}$: Vitesse de désorption.

ΔG_{ads}^0 : Energie d'adsorption.

API : American Petroleum Institute.

b : Coefficient d'adsorption.

C_{dl} : Capacité de la double couche.

DRX : Diffraction par Rayons X.

E_0 : Potentiel de charge nulle.

E_a : Energie d'activation en l'absence d'inhibiteur.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

ECS : Electrode au calomel-KCL saturée.

EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

h : Constante de Plank.

I_{corr} : Courant de corrosion en absence d'inhibiteur.

IR-TF : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

R : Constante des gaz parfaits= 8,314 [J.K⁻¹.mol⁻¹].

R : Rendement.

R^2 : Coefficient de corrélation.

R_e : Résistance d'électrolyte.

R_p : Résistance à polarisation.

R_t : Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur.

S : Surface de l'échantillon.

SIE : Spectroscopie Impédance Electrochimique.

V_{corr} : Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

-Z_{max} : Composant imaginaire de l'impédance maximale.

ΔH°_{ads} : Enthalpie standard d'adsorption.

ΔH_a : Enthalpie d'activation.

ΔS°_{ads} : Entropie standard d'adsorption.

ΔS_a : Entropie d'activation.

ϵ : Constante diélectrique relative du film.

ϵ_0 : Permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$).

θ : Taux de recouvrement de la surface.

λ : Longueur d'onde.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
 <u>Chapitre I : Etude Bibliographique</u> 	
I.1.Introduction.....	07
I.2. Généralités sur les aciers	07
I.2.1. Production des aciers	07
I.2.1.1. Ferrite	08
I.2.1.2. Cémentite	09
I.2.1.3. Perlite	09
I.2.1.4. Austénite	09
I.2.1.5. Martensite	09
I.2.1.6. Bainite	09
I.2.2. Traitement thermique	10
I.2.3. Contraintes résiduelles	11
I.2.3.1. Définition.....	11
I.2.3.1.1. Contraintes du 1er ordre (σ I, macro)	11
I.2.3.1.2. Contraintes du deuxième ordre (σ II, méso)	11
I.2.3.1.3. Contraintes du troisième ordre (σ III, micro)	11
I.2.3.2. Origines des contraintes résiduelles	12
I.2.4. Procédés de fabrication des pipes	13
I.2.5. Classification des métaux et alliages	13
I.3. Corrosion et protection	14
I.3.1. Introduction	14
I.3.2. Principaux facteurs de la corrosion	15
I.3.2.1. Facteurs en rapport avec le matériau	15
I.3.2.2. Facteurs en rapport avec le milieu environnant	15
I.3.2.2.1. Concentration des réactifs, diffusion	16
I.3.2.2.2. Conductivité	16
I.3.2.2.3. pH du milieu	17
I.3.2.2.4. Température	19
I.3.2.2.5. Salinité	20
I.3.3. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	21
I.3.3.1. Définition	21
I.3.3.2. Classification des inhibiteurs	23
I.3.3.3. Inhibiteurs organiques et efficacité d'inhibition	23
I.3.3.4. Adsorption des inhibiteurs de corrosion	25
I.3.3.4.1. Isothermes d'adsorption	25
I.3.3.4.1.1. Isotherme de Langmuir	25
I.3.3.4.1.2. Isotherme de Temkin	27
I.3.3.4.1.3. Isotherme de Frumkin	27
I.3.3.5. Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux	28
I.3.3.6. Inhibiteurs contenant des Chromate et Dichromate	28
I.3.3.7. Inhibiteurs contenant des atomes d'azote	29
Références	30

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Introduction.....	35
II.2. Méthodes d'analyses.....	35
II.2.1. Matériau étudié	35
II.2.2. Traitement thermique de revenu	36
II.2.3. Observations métallographiques	36
II.2.4. Mesures de la microdureté	37
II.2.5. La diffraction des rayons X	38
II.2.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	39
II.2.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	40
II.2.7.1. Préparation des échantillons pour les essais FTIR	41
II.3. Essais électrochimiques.....	41
II.3.1. Méthodes d'analyses électrochimiques	41
II.3.1.1. Méthode stationnaire: Courbes de polarisation	41
II.3.1.2. Méthodes transitoires : Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	42
II.3.2. Banc d'essai expérimental.....	45
II.3.3. Prélèvement et analyse des échantillons d'eau	46
II.3.3.1. Analyse chimique de l'eau.....	46
II.3.3.2. Indices de corrosion et potentiel de formation des dépôts dans l'eau.....	47
II.3.4. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques (électrodes de travail)	48
II.3.5. Conditions opératoires pour les tests électrochimiques	48
II.3.5.1. Courbes de polarisation	48
II.3.5.2. Impédance électrochimique	49
II.4. Conclusion	49
Références	50

Chapitre III : Etude du comportement mécanique et métallurgique du matériau après revenu

III.1. Introduction	51
III.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	51
III.2.1. Evolution structurale	51
III.2.2. Effet de la température de revenu sur la taille du grain	53
III.2.3. Effet de la température de revenu sur les contraintes résiduelles (CR)	54
III.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	57
III.3.1. Acier API N80 brut de livraison	57
III.3.2. Etude cinétique et énergie d'activation E_{act}	58
III.4. Variation de la dureté de Vickers en fonction de la température de revenu	60
III.5. Examens micrographiques	61
III.6. Conclusion	63
Références	65

Chapitre IV : Etude électrochimique

Introduction	67
Partie IV.1: Etude du comportement du API N80 en eau Albien	67
IV.1.1. Analyse chimique de l'eau	67
IV.1.2. Etude électrochimique de la corrosion du pipe API N80 en milieu eau d'albien	68
IV. 1.2.1. Courbes de polarization.....	68
IV. 1.2.2. Effet du gradient de température sur la corrosion du pipe API N80 en milieu eau de l'albien	70
IV. 1.2.3. Influence du traitement thermique de revenu sur la corrosion du pipe API N80 en milieu eau de l'Albien.....	71
IV.1.3. Détermination de la nature des dépôts de corrosion	73
IV.1.3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier ...	73
IV.1.3.2. Analyse par diffraction des rayons X	77
IV.1.3.3. Viscosité de l'eau	79
IV.1.3.4. Dilatation thermique.....	79
IV.1.3.5. Densité et rapport de Pilling Bedworth (PBR)	80
Partie IV.2: Etude de l'inhibition de la corrosion du pipe API N80 par les dichromates de potassium $K_2Cr_2O_7$ et le 5 methyl-1-H-benzotriazol	83
IV.2.1. Effet de l'inhibition du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ sur la corrosion de l'acier API N80 en milieu eau de l'Albien	83
IV.2.1.1. Inhibiteur utilisé.....	83
IV.2.1.1.1. Courbes de polarisation.....	83
IV.2.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)....	85
IV.2.1.2. Effet du gradient de température sur l'efficacité inhibitrice de $K_2Cr_2O_7$	89
IV.2.1.3. Isothermes d'adsorption	94
IV.2.2. Inhibition de la corrosion de l'acier API N80 par le composé 5- methyl-1H- benzotriazole en milieu eau de l'Albien.	99
IV.2.2.1. Inhibiteur utilisé	99
IV.2.2.1.1. Courbes de polarisation	99
IV.2.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)....	101
IV.2.2.2. Effet du gradient de température.....	104
IV.2.2.3. Isothermes d'adsorption.....	107
IV.2.3. Effet synergique sur la corrosion des pipes API N80.....	110
IV.2.3.1.Comportement électrochimique du pipe API N80 en présence de KI	110
IV.2.3.2.Effet synergique du 5- methyl-1H-benzotriazole et KI sur la corrosion des pipes API N80.....	111
IV.2.3.2.1.Courbes de polarisation	112
IV.2.3.2.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	113
Conclusion	116
Références.....	118
Conclusion générale	120

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est un fléau mondial dont l'impacte économique est très important dans l'industrie. Les installations de production dans les champs de pétrole peuvent aller de pratiquement zéro corrosion à des taux de corrosion extrêmement élevés. De nombreuses installations industrielles sont concernées par la corrosion, il y a les systèmes de refroidissement, les unités de raffinage, les pipelines utilisés pour l'extraction ou le transport contient de l'eau, les installations du traitement de l'eau, ...etc. [1].

La plupart des infrastructures utilisées dans l'industrie pétrolière, gazière ou pour le transport de l'eau se présentent sous la forme de pipes. De nos jours, plus d'un million de kilomètres de pipelines sont en exploitation dans l'industrie du pétrole et du gaz, ils sont fabriqués à partir d'aciers en carbone de spécification API et de différents grades. Les aciers au carbone sont vulnérables à la corrosion dans un environnement où il y a production de pétrole. La corrosion des gazoducs et des oléoducs par exemple est l'un des problèmes d'exploitation les plus intéressants à prévoir et à contrôler.

La région de Haoud Berkaoui, objet de cette étude, se situe à 100 Km au sud de Hassi Messaoud (wilaya d'Ouargla), elle comprend trois grands champs producteurs de pétrole. L'exploitation de ces champs c'est à dire l'extraction du pétrole des gisements nécessite l'injection, sous grande pression, d'eau dans les formations géologiques.

L'eau utilisée à cette fin était extraite de la nappe du jurassique qui se situe à des profondeurs pouvant atteindre les 3000 mètres, cette eau est traitée en tête de puits par des inhibiteurs de corrosion.

Au début des années 90 l'eau du jurassique fut abandonnée suite à des problèmes de corrosion causés par le bouchage des puits injecteurs d'eau par le sulfure de fer du en particulier à la présence de H_2S .

Pour augmenter les capacités d'injection, l'eau du jurassique fut remplacée par l'eau qui provient de la nappe Albienne, c'est une nappe fossile et profonde (jusqu'à 2000 mètres).

La nappe Albienne représente la principale source en eau souterraine dans le Sahara Algérien, elle s'étend sur une superficie de 600000 Km² et couvre, en plus du Sud-ouest Algérien, le Sud Tunisien et le Nord-Ouest Libyen. Sa capacité est estimée par les spécialistes à 50000 milliards de m³, elle peut fournir un débit de 1000 m³/s pendant une durée de deux milles ans.

L'eau de l'Albien a d'abord été utilisée en agriculture et pour les besoins domestiques, puis suite aux développements liés à l'apparition de pétrole dans le Sahara, cette eau est utilisée à une échelle industrielle notamment dans le domaine pétrolier ; elle est surtout utilisée dans les piscines des tours de refroidissement, dans les échangeurs de chaleur et dans les opérations de maintien de pression par injection.

Dans la région de Haoud Berkaoui 15 puits producteurs d'eau ont été forés, l'eau extraite de ces puits sert à alimenter l'unité d'injection dans laquelle a eu lieu l'opération de filtration (la filtration de l'eau du sable est de 2µm). Après l'opération de filtration, l'eau ainsi obtenue est supposée saine, elle est envoyée vers les puits injecteurs (32 puits), pour assurer le maintien de pression des gisements.

Les équipements de surface et de fond du dispositif de maintien de pression par injection d'eau doivent être rigoureusement protégés contre la corrosion.

Le dispositif de maintien de pression est constitué de puits sources ou puits producteurs d'eau forés à une profondeur variant de 1000 à 1300 mètres, ils sont constitués de tubes de production de diamètre extérieure égale à 17.78cm (7 pouces) de longueur totale de 1123 mètres, et d'une garniture de traitement appelée concentriques en acier de nuance API5 CT N80 de diamètre extérieur 4.216 cm (1.66 pouces), c'est à travers les concentriques que sont acheminés les produits de traitement de l'eau contre la corrosion.

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion à travers le monde a commencé dès le début du XIXe siècle. À cette époque, les inhibiteurs étaient utilisés pour protéger les métaux contre l'agressivité de l'eau dans les puits de pétrole acidifiés et dans les systèmes de refroidissement. Depuis les années 1950 et 1960, il y a eu des avancées significatives dans le développement de la technologie des inhibiteurs de corrosion [2], des études récentes estiment que la demande américaine en inhibiteurs de corrosion augmente de 4,1% par an, elle a atteint un cout de 2,5 milliards de dollars en 2017 [3].

Dans la région de HAOUD BERKAOUI, le traitement de l'eau se fait au niveau d'une unité appelée unité de traitement chimique de l'eau, cette opération permet l'injection des inhibiteurs de corrosion vers le fond de la nappe; le traitement a eu lieu par acheminement des produits chimiques de l'une unité de pompage jusqu'à la tête des puits sources à travers des lignes de diamètres extérieur 5.08 cm (2 pouces). Cette opération (traitement de l'eau au fond des puits) a été envisagée pour améliorer la qualité de l'eau, elle vise principalement la protection des équipements contre la corrosion, ce qui devrait nécessairement conduire à l'augmentation de la durée de vie de ces derniers. L'installation des concentriques à l'intérieur des puits producteurs d'eau a justement été envisagée pour atteindre ce but, (voir schémas d'un puits).

La durée de vie de ces derniers, prévue au départ pour 5 années, a été fortement réduite, c'est au bout de seulement 2 années que les concentriques n'assurent plus le rôle pour lequel ils étaient envisagés, ils sont sévèrement affectés par la corrosion et sont dans un état de dégradation très poussé, des perforations sont apparues sur les pipes retirés des puits, comme conséquences la société SONATRACH a subi d'énormes pertes en temps et argent (en rapport avec l'arrêt de la production), ces pertes sont estimées à 300 000 Dollars par année.

La cause de la dégradation rapide des pipes est en rapport avec la température ; en effet la température de l'eau qui circule à l'intérieur des concentriques (fluide descendant) est de 25 °C, elle arrive au fond du puits à 65 °C. La température de l'eau qui circule à l'extérieur du concentrique (fluide ascendant) varie quand à elle de 65 °C (au fond du puits) jusqu'à 25°C (en tête de puits) si bien qu'il se crée un gradient de température $\Delta T = T_{\text{ext}} - T_{\text{int}}$ variable en profondeur et atteignant les 16 °C pour une profondeur de 980 m [4]. Sur les surfaces internes et externes de la pipe API N80 retiré après une durée d'exploitation de deux années, on peut constater une corrosion généralisée avec perforation.

La température peut affecter de plusieurs façons la corrosion des pipes. Pour une même qualité d'eau, la corrosion peut être significativement différente d'une température à l'autre. Les pipes soumis à une variation de température (croissante, décroissante ou cycliques) se corrodent différemment de ceux qui restent à des températures constantes. En raison des changements de température, des contraintes mécaniques peuvent se produire sur les parois des pipes à cause principalement de l'hétérogénéité [5].

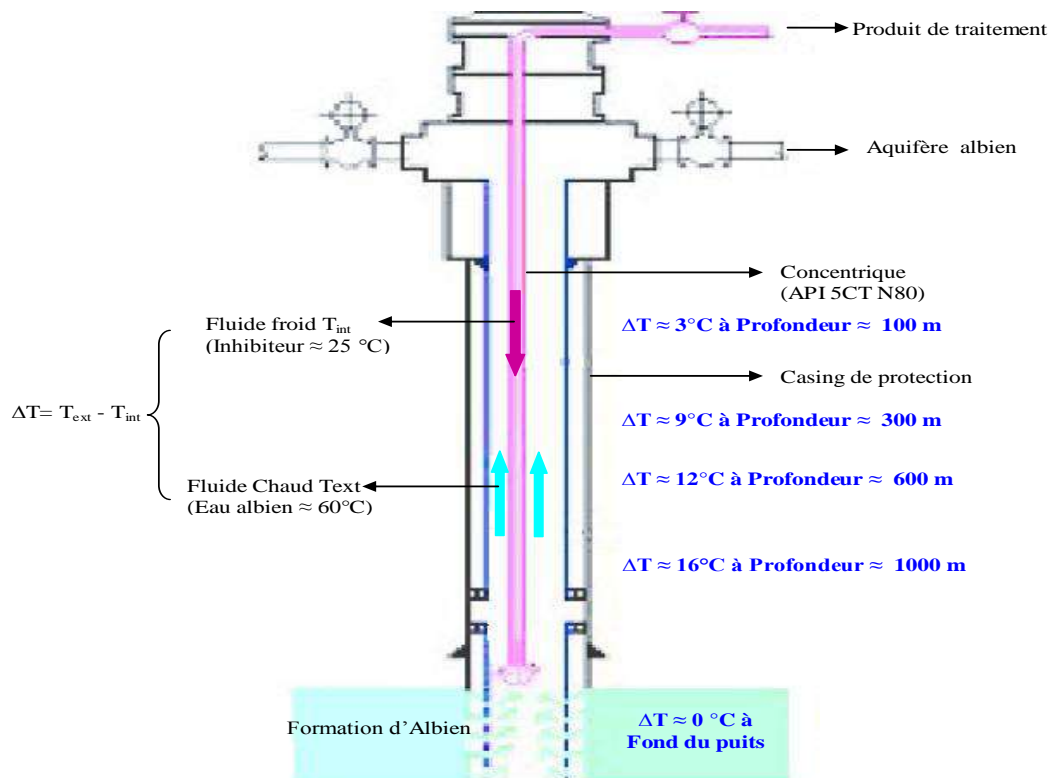


Schéma d'un puits producteur d'eau.

L'objectif essentiel de notre travail est l'étude de l'action combinée de la température et du traitement de revenu sur la tenue à la corrosion des pipes API N 80 en milieu eau de l'Albien. Différents inhibiteurs de corrosion ont été testés dans le but d'améliorer la durée de vie des pipes.

Au chapitre I de cette thèse, nous allons faire une description détaillée du matériau à étudier. Ainsi qu'une étude théorique et bibliographique des phénomènes qui peuvent provoquer la dégradation d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques sous

l'influence du milieu environnant. L'influence des inhibiteurs sur la tenue à la corrosion des matériaux sera exposée dans la deuxième partie de ce chapitre.

Au chapitre II, nous décrivons les différentes techniques expérimentales d'investigation employées pour mettre en évidence, et tenter d'expliquer les divers phénomènes de la corrosion des pipes. Il s'agit des traitements thermiques de revenu, des mesures de microdureté, des observations métallographiques, de la diffraction des rayons X, de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Les méthodes électrochimiques sont employées pour étudier l'efficacité de différents inhibiteurs de corrosion.

Le chapitre III est consacré à l'investigation par microdureté, diffraction des rayons X, analyse DSC et observations métallographiques de l'acier API N80. L'influence du traitement thermique de revenu sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier est largement discutée dans ce chapitre.

Le chapitre IV est divisé en deux grandes parties, dans la première nous exposons les résultats des analyses électrochimiques, réalisées sur des échantillons de pipes ayant subi un traitement thermique de revenu isotherme de deux heures à différentes températures, en milieu eau de l'albien et en présence d'un gradient de température. L'identification des différents composés du dépôt de corrosion recueillis, sur un pipe retiré du puits après 2 années d'exploitation, a été possible grâce à la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR).

Deux types d'inhibiteurs de corrosion, le premier inorganique (le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$), le second organique (le 5 methyl 1H benzotriazol : 5MBT) ont été testé ; le mode d'adsorption de ces deux inhibiteurs est largement discutée dans la seconde partie de ce chapitre.

Références :

- [1] B. Sanyal, "Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments -A review," *Progress in Organic Coatings*, 9 (1981), 165-236.
- [2] M. Pourbaix. "Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice," *Corrosion Science*, 14(1974), 25-82.
- [3] C.G. Dariva , A. F. Galio (2014). *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. Developments in Corrosion Protection.*
- [4] N. Bouzid, N.Settou, T. Lanez, A. Djelloul, A.A. Bebba et F. Chelgham , Rôle des transferts thermiques sur la corrosion des concentriques utilisés dans les puits producteurs d'eau albienne , *Revue des Sciences de l'Eau* 22(3) (2009) 397-406.
- [5] L.S. McNeill, M.Edwards, The importance of Temperature in assessing Iron Pipe Corrosion in Water Distribution Systems, *Environ. Monit. Assess.*, 77(2002), 229-242.

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction :

Ce chapitre est divisé en deux parties principales, dans la première partie nous faisons une description détaillée du matériau à étudier. Comme la corrosion est la dégradation d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques sous l'influence du milieu environnant, une étude théorique et bibliographique de ces phénomènes y a été exposée avec détails l'influence des inhibiteurs de corrosion sera exposée dans la deuxième partie de ce chapitre.

I.2. Généralités sur les aciers :

I.2.1. Production des aciers :

L'acier au carbone est produit sous forme de lingots, de tôles ou de tôles plates et sont livrés à l'état tel que roulé ou normalisé.

L'acier est défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présentant une teneur en carbone inférieure à 2 %. Lors de la production de l'acier au carbone, des impuretés telles que l'oxygène, le soufre, le phosphore, l'azote, l'étain, l'antimoine et l'arsenic peuvent être incorporées. Certains de ces éléments diminuent les propriétés de l'acier, d'autres éléments sont intentionnellement ajoutés pour améliorer les propriétés de ce dernier. L'acier peut aussi contenir donc d'autres éléments tels que Mn, Cr, Ni ...etc., c'est le carbone qui a l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier.

Les propriétés des aciers varient en grande partie avec la teneur en carbone ainsi qu'avec les teneurs d'autres éléments. D'une façon générale, l'une des raisons de la domination écrasante des aciers est la grande variété de microstructures et de propriétés pouvant être générées par la transformation et le traitement à l'état solide. Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux [1]. En fait, il existe trois grandes familles d'aciers [2] :

Les aciers non-alliés : ce sont les aciers utilisés dans les travaux publics et le bâtiment, il existe cependant des aciers non-alliés spéciaux utilisés pour la fabrication des moules et certains outils ou les pièces mécaniques soudables ;

Les aciers faiblement alliés : Ce sont des aciers dont aucun élément additionnel ne dépasse 5 % en masse, Les aciers fortement alliés : Ce sont les aciers dont au moins un des éléments d'addition dépasse 5 % en masse, ils sont réservés à des utilisations très spécifiques nécessitant des caractéristiques particulières comme une très grande résistance à l'usure et à la corrosion, et une très haute résistance mécanique.

Les constituants microstructuraux de l'acier peuvent être classés en monophasés ou biphasés [3]. A partir des conditions de refroidissement et des éléments de l'alliage, différentes transformations de phases à l'état solide peuvent se produire (Figure I.1) Les constituants monophasés sont l'austénite, la ferrite, la martensite et la cémentite, les constituants biphasés comprennent les produits de la transformation Eutectoïde de la perlite et de la bainite.

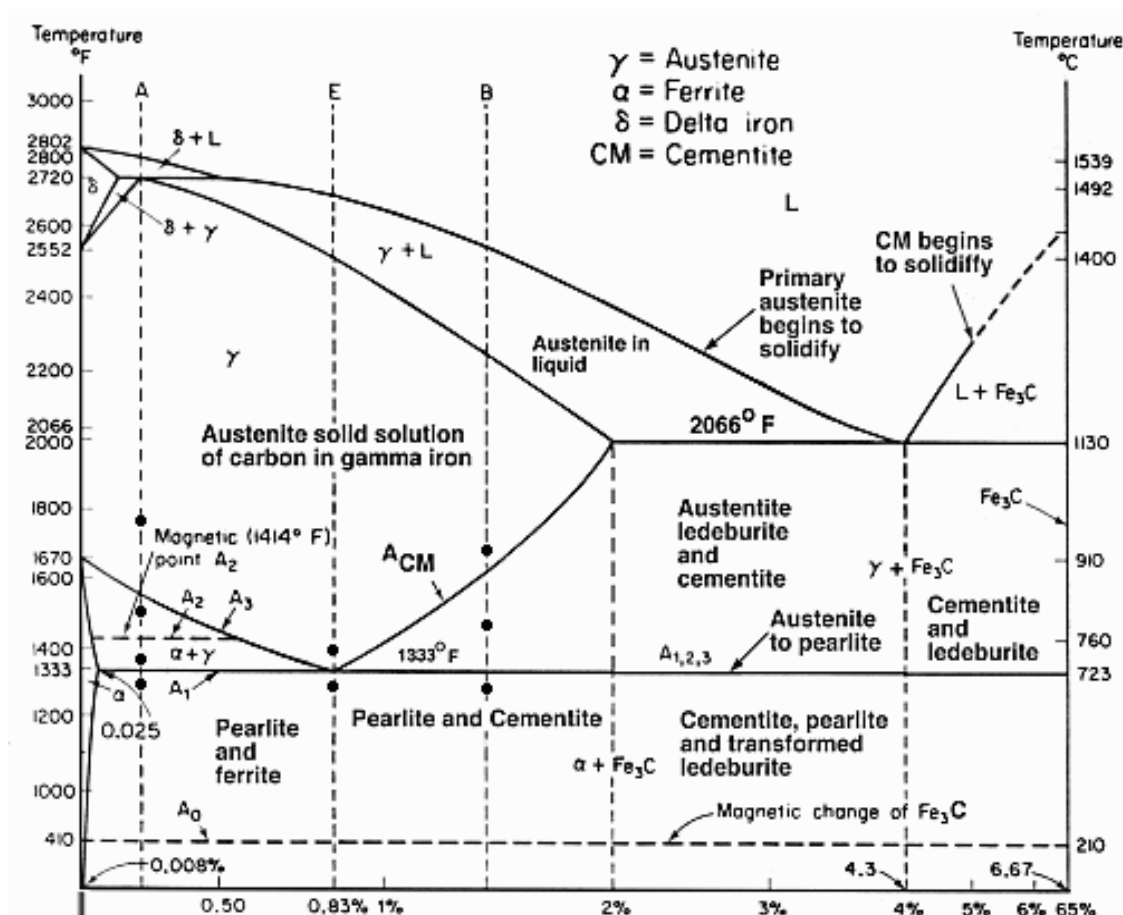


Figure I.1: Diagramme d'équilibre Fe-C

I.2.1.1. Ferrite :

La ferrite est le constituant majeur des aciers au carbone, Il s'agit essentiellement de fer contenant moins de 0,005% de carbone à la température ambiante, c'est une solution solide

d'insertion de carbone dans le fer α dont la structure cristalline est cubique centrée. En raison de sa faible teneur en carbone, la microstructure ferritique n'est pas dure et peut facilement se déformer.

I.2.1.2. Cémentite :

Tout carbone dépassant la limite de solubilité dans la phase ferrite précipite sous forme de carbure de fer connu sous le nom de cémentite (Fe_3C) de composition égale à 6.67% en masse de carbone, c'est un composé interstitiel à maille orthorhombique .

La cémentite peut apparaître dans la microstructure de ferrite en tant que phase massive, moyenne ou dispersée, elle est dure, cassante et nuit à la formabilité de l'acier au carbone; par conséquent, la formation de cette phase n'est pas souhaitable dans l'acier à faible teneur en carbone.

I.2.1.3. Perlite :

La phase perlitique est un autre constituant commun de l'acier au carbone. La perlite est un constituant biphasé qui consiste en une alternance de phases de ferrite et de cémentite. L'agrégat de perlite (ferrite et cémentite) est formé de plaques de morphologie lamellaire.

I.2.1.4. Austénite :

L'austénite est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer γ , sa structure cristalline est cubique à faces centrées. L'austénite n'est pas une microstructure courante dans un acier à faible teneur en carbone à la température ambiante, la présence d'une phase austénitique dans un acier améliore sa ductilité.

I.2.1.5. Martensite :

La martensite est essentiellement de la ferrite sursaturée en carbone, c'est un constituant dur. Elle n'est pas souhaitable dans les aciers à faible teneur en carbone, elle peut cependant l'être dans certains aciers spéciaux à faible teneur en carbone.

I.2.1.6. Bainite :

La bainite est également biphasée, elle est constituée de ferrite et cémentite, son apparence est totalement différente de celle de la perlite. On distingue deux types de bainite, la bainite supérieure et la bainite inférieure, elles se forment respectivement à des températures supérieures et inférieures lors de la transformation de l'austénite.

I.2.2.Traitement thermique :

Pour contrôler la microstructure et les propriétés mécaniques et autres, des traitements thermiques sont appliqués aux aciers. Les traitements thermiques consistent généralement à soumettre un métal à un cycle température-temps défini; trois opérations sont habituellement impliquées, elles consistent en un chauffage à une température définie avec maintien à cette température pendant un certain temps pour permettre un changement de phase et une homogénéisation de la microstructure suivis d'un refroidissement à une vitesse programmée pour obtenir les microstructures et propriétés souhaitées [3].

L'acier au carbone est souvent traité thermiquement dans le domaine austénitique, puis refroidi à la température ambiante.

Si l'acier subit un refroidissement lent (refroidissement du four), le processus est alors appelé «recuit». Le but général d'un recuit est d'augmenter la souplesse de l'acier et de produire une structure qui facilite les processus de fabrication ultérieurs. La structure de l'acier recuit est proche de l'équilibre, elle dépend de la teneur en carbone de sorte qu'il pourrait contenir de la perlite et de la ferrite.

Lorsque l'acier subit un refroidissement à vitesse moyenne (refroidissement à l'air), le processus s'appelle «normalisation». La normalisation est utilisée pour produire une microstructure uniforme, affiner les grains, améliorer l'usinabilité et fournir les propriétés mécaniques requises.

L'acier subit une trempe lorsqu'il est refroidi rapidement à l'air ou par immersion dans de l'eau ou de l'huile. La trempe a eue lieu à une vitesse supérieure à la température d'austénitisation, elle entraîne la suppression de la transformation par diffusion, elle produit ainsi une microstructure martensitique de dureté plus élevée.

L'acier est souvent réchauffé, ce processus est appelé «revenu». Le revenu est un traitement thermique réalisé généralement après la trempe, et qui a pour but de corriger les défauts causés par la trempe d'un acier (contraintes résiduelles et fragilités). Un procédé de traitement thermique, dans lequel l'acier trempé, est réchauffé à une température inférieure à la température critique (cette température est généralement inférieure à 738 °C), puis refroidi pour augmenter la ductilité et la ténacité de l'acier.

I.2.3. Contraintes résiduelles :

I.2.3.1. Définition :

Les contraintes résiduelles peuvent être définies comme les contraintes qui restent dans un matériau ou un corps après la fabrication. La contrainte résiduelle en général est un paramètre qui aide à estimer les propriétés telles que : les propriétés mécaniques, le comportement thermique, la durée de vie... etc. [4]. On distingue trois ordres de contraintes résiduelles qui peuvent être évaluées, entre autres techniques, par celle de la diffraction des rayons X, le diagramme schématique de la Figure I.2, illustre ces trois types de contraintes. les principales techniques de mesures des contraintes résiduelles sont citées dans les travaux de [5, 6].

I.2.3.1.1. Contraintes du 1er ordre (σI , macro) :

Ce sont des contraintes qui se rapportent aux contraintes résiduelles macroscopiques qui se développent dans le corps d'un composant sur une échelle plus grande que la taille des grains du matériau. Elles définissent la contrainte moyenne dans une phase d'un matériau multiphasé. Dans le cas d'un matériau monophasé, la contrainte de premier ordre est équivalente à la macrocontrainte.

I.2.3.1.2. Contraintes du deuxième ordre (σII , méso) :

Ce sont des contraintes résiduelles microscopiques qui varient sur l'échelle d'un grain individuel. On peut s'attendre à ce que de telles contraintes existent dans les matériaux monophasés en raison de l'anisotropie dans le comportement de chaque grain. Ils peuvent également se développer dans des matériaux polyphasés en raison des différentes propriétés des différentes phases.

I.2.3.1.3. Contraintes du troisième ordre (σIII , micro) :

Ce sont des micro-contraintes résiduelles qui existent dans un grain, résultant essentiellement de la présence des dislocations et d'autres effets cristallins. Les types II et III sont souvent regroupés en microstructures.

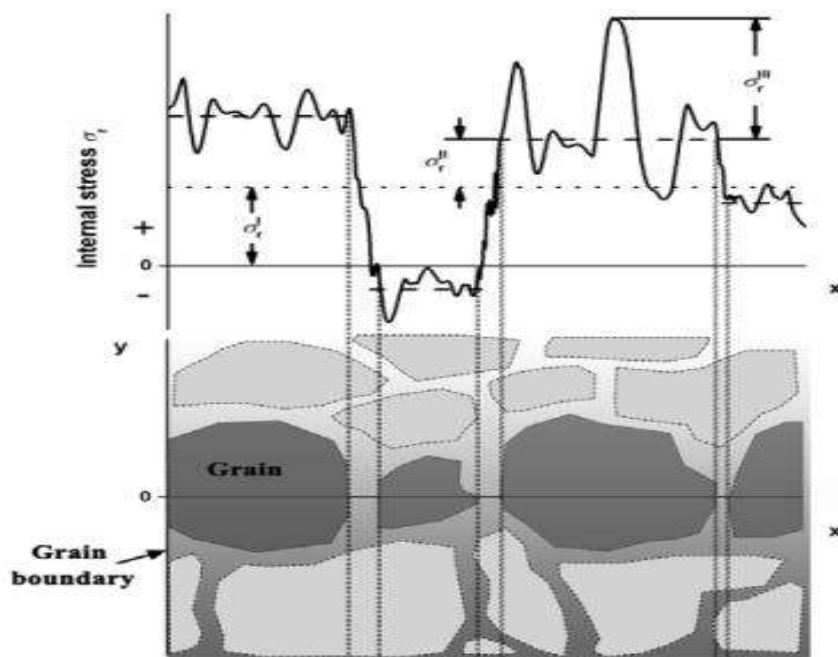


Figure I.2. Diagramme schématique des différents types de contraintes résiduelles de type I, II et III.[7]

I.2.3.2.Origines des contraintes résiduelles :

Les contraintes résiduelles se développent pendant la plupart des processus de fabrication impliquant la déformation du matériau tels que : le traitement thermique, l'usinage ou les opérations de traitement qui transforment la forme ou change les propriétés d'un matériau.

Les contraintes résiduelles peuvent être suffisamment importantes pour provoquer un écoulement local et une déformation plastique à la fois au niveau microscopique et macroscopique, et peuvent gravement affecter la performance du composant. Pour cette raison, il est essentiel que certaines connaissances de l'état de contrainte interne puissent être déduites soit par mesures, soit par prédictions de modélisation.

Généralement, la contrainte résiduelle cause des effets négatifs sur les composants de soudage, dont l'effet est la contrainte de traction [8]. La contrainte résiduelle peut réduire la résistance au flambement, la résistance à la rupture fragile, la résistance à la fatigue et provoque une corrosion sous contrainte et une fissuration par l'hydrogène dans les composants soudés [9-11].

I.2.4.Procédés de fabrication des pipes :

La plupart des infrastructures utilisées dans l'industrie pétrolière, gazière ou pour le transport de l'eau se présentent sous la forme de pipes qui sont produit à partir d'une plaque plate d'acier (pipes soudés) ou de lingots d'aciers ronds (pipes sans soudure).

Pour produire des tubes soudés, des plaques plates (appelées skelp) sont pressées en forme de U par une presse en U, puis en forme de O par une presse en O, puis soudé longitudinalement.

Les méthodes de soudage les plus courantes comprennent le soudage par résistance électrique (electric resistance welding (ERW ERW), le soudage à l'arc sous flux (submerged arc welding (SAW)) et le soudage à l'arc sous flux double (double-submerged arc welding (DSAW)). Les pipes ainsi obtenus se présentent sous forme de cylindres de longueur normalisée égale à 12 mètres.

Les pipes peuvent également être fabriqués sans soudure selon trois processus : le processus du laminoir à mandrin, celui dit du laminoir, et celui de l'extrusion qui est le procédé de mise en forme des matières.

Dans les trois procédés, le lingot d'acier qui pèse des tonnes est chauffé à des températures allant jusqu'à 1 370 °C (Domaine austénitique). Dans le premier processus du laminoir à mandrin, un trou est percé au centre du lingot et élargi par un allongeur rotatif. Ce processus produit généralement un pipe de diamètre compris entre 6 et 16 pouces (150 et 400 mm). Dans le processus du mandrin, on utilise un mandrin rotatif à la place de l'allongeur, ce processus produit généralement des pipes d'un diamètre compris entre 25 et 150 mm. Lors du processus d'extrusion, le lingot d'acier est extrudé à l'aide d'une filière en acier. Le processus d'extrusion est utilisé pour produire des pipes en acier fortement allié, des pipes à paroi épaisse et des pipes de grand diamètre.

I.2.5.Classification des métaux et alliages :

Il existe des milliers de métaux et d'alliages à travers le monde utilisés dans différents domaines, il serait donc extrêmement difficile de tous les identifier sans les classer dans des groupes ; pour cela diverses organisations de normalisation ont élaboré des directives pour la classification et l'identification des métaux et alliages. Certaines normes couramment utilisées dans l'industrie du pétrole et du gaz ont été élaborées par: l'institut américain du fer et de

l'acier (American Iron and Steel Institute (AISI)); l'institut américain du pétrole (American Petroleum Institute (API)); la société américaine d'essais et de matériaux (American Society of Testing and Materials (ASTM)). Il existe plusieurs autres organisations internationales qui ont leurs propres normalisations telles que la Société américaine des ingénieurs en mécanique (ASME); l'association française de normalisation ou l'organisation nationale française de normalisation (AFNOR); l'association canadienne de normalisation (CSA); les normes nationales chinoises (GB)...etc

Dans le système API, les matériaux sont classés en fonction de leurs applications. La norme API identifie également plusieurs «Niveaux de spécification de produit» ou« grades» dans chaque spécification.

Sous l'appellation API 5CT Par exemple, il existe plusieurs grades tels que : H40, J55, K55, N80, R95, M65, L80, C90, T95, P100 et Q125 alors que sous l'appellation API 5L existe les grades «X» tels que : X52, X60. , X70 et X80.

Dans de nombreux cas, les qualités API sont utilisées sans référence aux spécifications de l'API (par exemple, X60, K55, etc.). Le système API ne spécifie pas les exigences chimiques, mais uniquement les exigences mécaniques pour des applications spécifiques. Par exemple, de nombreux matériaux répondent aux exigences mécaniques de la norme API J55, mais leur composition chimique peut varier considérablement.

I.3. Corrosion et protection :

I.3.1. Introduction:

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont en contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température,etc) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou

moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donnée et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original, d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [12].

I.3.2.Principaux facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs, ces facteurs sont de deux types, on distingue ceux liés au métal ou l'alliage et ceux en rapport avec leur milieu environnant,

I.3.2.1.Facteurs en rapport avec le matériau:

Les facteurs en rapport avec le matériau sont :

- Les facteurs métallurgiques tels que la composition de l'alliage, le procédé de sa fabrication, les impuretés qu'il contient et les traitements thermiques et mécaniques qu'il a subit,
- Les facteurs définissant les conditions d'emploi tels que l'état de surface, la forme des pièces, les sollicitations mécaniques, les procédés d'assemblage et l'emploi d'inhibiteurs,
- Les facteurs dépendant du temps (le vieillissement), les tensions mécaniques, la température.

I.3.2.2.Facteurs en rapport avec le milieu environnant :

Ces facteurs définissent les modes d'attaque, il s'agit de la concentration du réactif, de la teneur en oxygène, du pH du milieu, de la température et de l'addition d'inhibiteurs (natures et concentrations).

Notons que le taux de corrosion peut être contrôlé ou réduit en appliquant des revêtements anti-corrosion ou certaines techniques de protection contre la corrosion telles que l'application des composés de réparation composites ou les mastics de réparation en métal.

Les différents facteurs cités plus haut peuvent être classés en quatre groupes principaux que nous avons regroupés dans le tableau suivant (Tableau I.1)

Tableau I.1 : Principaux facteurs de la corrosion

Facteur définissant les modes d'attaque	Facteur Métallurgiques	Facteur définissant les conditions d'emploi	Facteur dépendant du temps
- Concentration du réactif, - Teneur en oxygène, - pH du milieu, - Addition d'inhibiteurs, - Température, - Pression.	- Composition de l'alliage, - Procédé d'élaboration, - Impuretés, - Traitement thermique. - Traitement mécanique	- Etat de la surface, - Forme de pièce, - Sollicitation mécanique, - Emploi d'inhibiteurs, - Procédés d'assemblage.	- Vieillessement, - Tension mécanique, - Température, - Modification des revêtements protecteurs.

Nous allons dans ce qui suit parler de certains de ces facteurs qui sont en rapport avec le sujet, nous négligerons volontairement de donner plus de détails concernant les autres.

I.3.2.2.1. Concentration des réactifs, diffusion :

De manière générale, les vitesses de corrosion des métaux sont contrôlées par la diffusion des réactifs vers et depuis la surface métallique. Les surfaces d'acier nu, fraîchement exposées se corrodent plus rapidement que celles recouvertes d'une couche compacte de rouille.

La vitesse de corrosion est également fortement contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers l'eau à la surface de l'acier. Dans les régions où la diffusion d'oxygène est répandue, la corrosion semble se produire à des vitesses plus rapides. Les zones à haut débit, comme celles à proximité des embouchures des cloches par exemple, auront tendance à présenter des taux de corrosion plus élevés en raison de l'augmentation des niveaux d'oxygène.

I.3.2.2.2. Conductivité :

Pour que la corrosion se produise, il doit y avoir un milieu conducteur entre les deux parties de la réaction de corrosion. La corrosion ne se produira pas dans l'eau distillée et la vitesse de corrosion augmentera à mesure que la conductivité augmente en raison de la présence de plus en plus d'ions dans la solution. Le taux de corrosion de l'acier atteint un maximum proche de

la teneur ionique normale de l'eau de mer ; l'eau douce corrode l'acier dans une moindre mesure que l'eau saumâtre ou estuarienne, l'eau de mer étant généralement la plus corrosive pour l'acier.

I.3.2.2.3. pH du milieu:

Le pH est probablement l'un des paramètres les plus importants de la corrosion, le taux de corrosion est en général, plus élevé en pH acide qu'en pH neutre ou alcalin ; une baisse du pH entraîne une augmentation des taux de corrosion et inversement, la figure I.3 est un exemple qui illustre cet état de fait. Dans le cas du fer, il se forme à fort pH, un revêtement protecteur d'oxyde de fer qui empêche la corrosion; pour des pH plutôt bas, une corrosion sévère se produit. Cette caractéristique relative au fer n'est pas toujours vraie car pour certains métaux tel que l'aluminium, le taux de corrosion est élevé même à pH élevé. Le rôle du pH sera étudié avec plus de détails dans la partie expérimentale [13].

Nous avons regroupés dans le tableau I.2 les travaux réalisés sur différentes nuances de matériaux et pour différentes qualités d'eau. En ce qui nous concerne, nous nous intéressons plus particulièrement à la corrosion des pipes API N80 en milieu eau de l'Albion dont les propriétés seront développées plus loin.

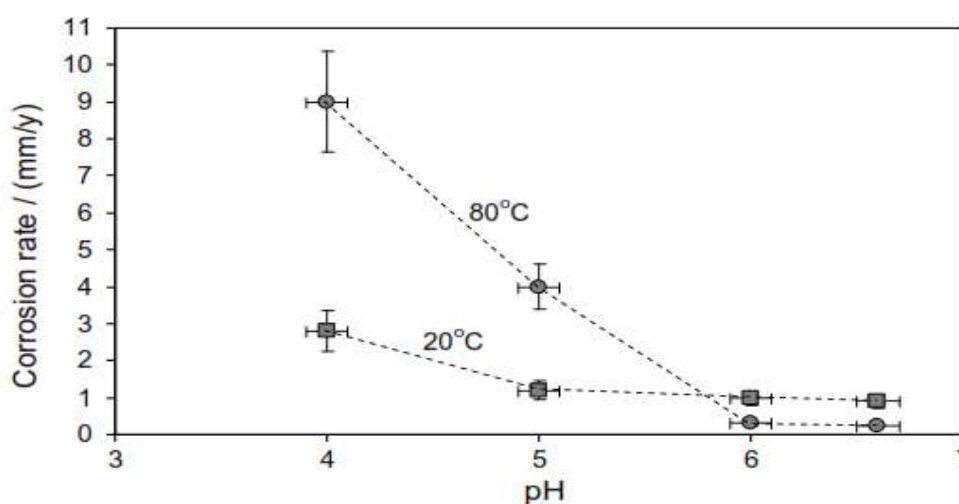


Figure I.3. Effet du pH sur le taux de corrosion de l'acier doux dans un milieu à 3% en poids de NaCl [13]

Tableau I.2. Travaux réalisés sur différentes nuances de matériaux et pour différentes qualités d'eau

Nature de l'eau	Composition chimique de l'eau	pH	Métaux	Références
Eau de refroidissement	HCO_3^- , CO_3^{2-} Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+	8.2	Acier doux	[14]
Eau saturée en CO_2	/	/	API 5 L X65	[15, 16]
Eau de formation saturée en CO_2	NaCl , CaCl_2 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 ,	/	PI AN 80	[17]
Eau salée	CaCO_3 , Cl , SO_4^{2-} CaO , CO_3 , HCO_3	7.45	API X52	[18]
Eau de champ pétrolifère	Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , HCO_3^-	/	J55, N80 et P110	[19]
Eau saline	Li , Na , K , Mg , Na , Cu , Cl^- , Br^- , NaHCO_3 , SO_4^{2-}	6.85	Acier	[20, 21]
Eau de mer	NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , KCl	/	Acier	[22]
Eau	NaCl , KCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3	/	N80	[22]
Eau saturée supercritique CO_2	/	/	Acier N80	[23]
Eau de formation de puits de pétrole	NaCl , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- , Cl^- , Ca , Mg , K , Zn	6.38	X-65	[24]

I.3.2.2.4. Température :

La température peut affecter de différentes manières la corrosion des pipes, pour une même qualité de l'eau, la corrosion peut être significativement différente d'une température à une autre.

De nombreux paramètres qui influencent la corrosion peuvent varier en fonction de la température, ce sont la solubilité de l'oxygène dissous (OD), les propriétés de la solution telles que la viscosité et la mobilité des ions, le taux d'oxydation du fer ferreux ainsi que les propriétés thermodynamiques

Les pipes sujets à des variations de températures (augmentation, diminution ou cyclique) se corrodent totalement différemment de ceux qui se trouvent dans des environnements où la température est constante. Généralement, l'effet d'une diminution de la température devrait entraîner une diminution de la vitesse de corrosion des matériaux métalliques car les réactions anodiques et cathodiques ainsi que la conductivité de l'électrolyte sont des procédés thermiquement activés, [25-27].

De plus, le produit de corrosion déposé sur les parois des pipes, généralement hétérogène, présente de grandes différences de propriétés physiques, telles que la densité et les coefficients d'expansion thermique si bien que lorsqu'il est exposée à des gradients de température ou à des variations cycliques, ces différences peuvent provoquer des contraintes mécaniques au sein du dépôt, ce qui conduit à l'effritement ou à la formation de fissures.

Des études menées par l'équipe de S.D. Zhu [17] sur des Pipes API N80 dans un milieu contenant du CO_2 ont montré que l'augmentation de la température du milieu accélère la dissolution du métal et favorise la précipitation de FeCO_3 .

Il y a peu d'étude de l'effet du gradient de température sur la corrosion des pipes, Jason C. Rushing et al [28] ont réalisé des expériences pour déterminer l'effet du gradient de température prolongés de 20 °C sur la corrosion des pipes de cuivre en présence d'eau potable et dans des conditions stagnantes. Un appareil a été construit pour appliquer des gradients de température réalistes sur les pipes, surveiller la libération de cuivre dans l'eau et mesurer les courants thermo-volcaniques entre les sections chaude et froide du pipe.

Lorsqu'un gradient de température est imposé à un pipe, des courants thermogalvaniques accélérant la corrosion peuvent se développer, les gradients de température et l'orientation des pipes sont des facteurs importants pour comprendre le processus de corrosion du cuivre dans les tuyauteries domestiques et peuvent être essentiels pour expliquer des problèmes spécifiques tels que la corrosion excessive du cuivre ou le cuivre libéré dans certains systèmes. Ces auteurs ont montré qu'un gradient de température de 20°C influence considérablement la nature des dépôts de corrosion.

Par ailleurs, la température de l'eau dans une conduite peut changer tout au long de l'année en raison des variations saisonnières de la source d'eau. Ainsi, les pipes peuvent présenter un comportement à la corrosion, totalement différent selon que l'on soit en hiver ou en été. Selon une étude réalisée par L. Fiksdal [29], la perte de poids a diminué pour les échantillons de fer maintenus à 13°C contre ceux se trouvant à 20°C

Enfin l'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide, a fait l'objet de plusieurs études. En effet lors des opérations de décapage et de détartrage à haute température et dans le but d'enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour assurer la protection de ces dernières face aux attaques acides.

I.3.2.2.5. Salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, ils sont souvent à l'origine de la corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires. D'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, d'autre part la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux. Le chlore Cl^- peut également jouer un rôle important dans la rupture des films passifs et quasi-passifs formés sur des matériaux métalliques [30]. Les électrolytes contenant des chlorures favorisent les réactions de corrosion électrochimiques, le processus de corrosion est de ce fait souvent facilité par la présence de Cl^- [25]

I.3.3. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion :

I.3.3.1 .Définition :

Les processus de corrosion sont responsables de nombreuses pertes, principalement dans le champ d'application industrielle. Il est clair que la meilleure façon de combattre ce problème est la prévention qui doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet. Parmi les différentes méthodes permettant d'éviter ou de prévenir la destruction et la dégradation de la surface du métal, l'inhibiteur de corrosion est l'une des meilleures méthodes de protection connue contre la corrosion et les plus utiles dans l'industrie.

Les inhibiteurs de corrosion constituent donc un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Un inhibiteur est une substance chimique organique ou inorganique, qui, lorsqu'elle est rajoutés en petites quantités à un système corrosif (eau ou tout autre fluide), diminue de manière significative la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Les inhibiteurs de corrosion forment ainsi des films de protection sur la surface du matériau ou réagissant avec la surface de celui-ci pour former des composés inertes.

Selon la norme ISO 8044, et la National Association of Corrosion Engineers (NACE International, 2007): un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. Sur l'exemple de la figure I.4 on remarque l'efficacité de l'inhibition.

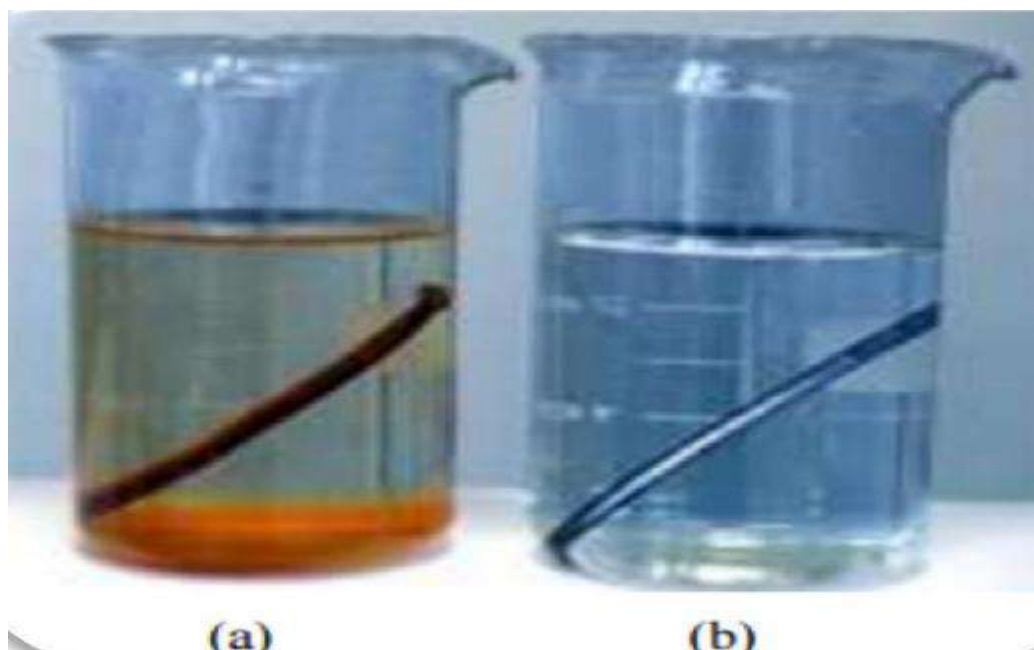


Figure I.4 : Métal au contact d'un milieu agressif
a) sans inhibiteur de corrosion b) avec inhibiteur de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion ont plusieurs domaines traditionnels d'application, ils sont utilisés dans le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.), dans l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc...) [31], et comme additifs dans les peintures pour assurer la protection anticorrosion des métaux.

Dans la région de Haoud Berkaoui le dispositif de maintien de pression d'eau est composé de puits sources (puits producteurs d'eau), et d'une unité de traitement conçue afin d'assurer le traitement des eaux et leurs injections dans les puits après traitement par inhibiteurs. L'efficacité du traitement par les inhibiteurs utilisés par les techniciens de la station de Haoud Berkaoui n'atteint que 30%, cet état de fait ne peut pas remédier au problème de corrosion dont souffrent les installations.

I.3.3.2 .Classification des inhibiteurs :

Habituellement, les inhibiteurs agissent en s'adsorbant sur une surface métallique corrosive (organique) ou réagissent avec la surface pour former un film mince inerte (inorganique), il existe donc des inhibiteurs organiques tels que le benzotriazole , les mercaptans (thiols) , et certains extraits de plantes utilisés récemment, ils contiennent généralement de l'azote, du soufre ou de l'oxygène (N, S ou O) dans leurs structures.

Les inhibiteurs inorganiques sont de deux types :

-Oxydants tels que les chromates et les nitrites, ceux-ci ne nécessitent pas d'oxygène pour fonctionner comme inhibiteurs [32, 33].

-Non oxydants tels que les benzoates, les phosphates et des silicates, ceux-là nécessitent par contre de l'oxygène pour agir comme inhibiteurs. En général, les inhibiteurs inorganiques oxydants agissent en favorisant la passivité des métaux corrosifs [34].

Les applications de la plupart de ces inhibiteurs inorganiques sont actuellement limitées en raison de leur dangerosité (facteurs environnementaux).

Les inhibiteurs ralentissent les processus de corrosion en interférant avec la réaction d'une ou de plusieurs façons, soit par l'augmentation des réactions de polarisation anodique ou cathodique ; soit par formation d'une résistance au mouvement ou à la diffusion d'ions vers ou depuis la surface métallique, diminuant ainsi les vitesses des réactions cathodiques ou anodiques ; en conséquences il serait possible de les classer en inhibiteurs anodiques ou cathodiques, en fonction de la façon dont ils agissent sur les réactions de corrosion dans le système corrosif.

Une troisième classification prend en compte l'environnement dans lequel l'inhibiteur peut être utilisé de manière optimale, c'est-à-dire qu'un inhibiteur qui agit dans une solution acide est un inhibiteur acide [31].

I.3.3.3 .Inhibiteurs organiques et efficacité d'inhibition

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs, parfois cathodiques, anodiques ou mixte, agissent en règle générale par un processus d'adsorption de surface, désigné comme filmogène. Naturellement, l'apparition de molécules présentant une forte affinité pour les surfaces métalliques montre une bonne efficacité d'inhibition et un faible risque environnemental [35] .

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure. I.5).

Le mécanisme d'action d'inhibition par les composés organiques est l'adsorption ; il existe deux types de processus d'adsorption, l'une dite adsorption physique ou physisorption et l'autre appelée adsorption chimique ou chimisorption.

La physisorption est une adsorption de type physique, l'inhibition de la corrosion peut résulter de la formation de barrières mécaniques par des espèces inhibitrices, cela entravera le mouvement des espèces ioniques à la surface du métal corrosif.

Pour la chimisorption, la réaction chimique a lieu à la surface du métal corrosif, avec formation ultérieure d'un revêtement mince, ceci empêche le mouvement des espèces vers et depuis la surface corrodante.

Les caractéristiques de la physisorption sont les suivantes:

- Le type de liaison est constitué par les liaisons de Van der Waals ; ces liaisons faibles sont formées à la suite d'une attraction électrostatique entre les extrémités polaires des inhibiteurs et la surface métallique chargée.
- En ce qui concerne la cinétique, l'adsorption physique se produit rapidement et l'énergie d'activation est faible, généralement de l'ordre de 2 à 3 kcal / mol ; la chaleur d'adsorption est également faible.
- En raison des faibles forces en fonctionnement, l'adsorption physique et l'inhibition peuvent être facilement inversées par dilution.
- L'inhibition par adsorption physique n'est pas très spécifique, c'est-à-dire qu'un inhibiteur de cette nature peut inhiber la vitesse de corrosion de différents métaux et alliages dans des environnements variés [36] .

Pour les chimisorptions, les caractéristiques sont opposées à celles de la physisorption; celles-ci sont comme suit:

- Les liaisons entre la surface métallique et les inhibiteurs sont des liaisons chimiques fortes avec formation d'ions métalliques (les composés inhibiteurs corrosifs sont déposés sous forme de film).
- L'énergie d'activation pour cette réaction est élevée (supérieure à 12 kcal / mol) : la chaleur d'adsorption est élevée.
- En raison de la forte liaison chimique, l'action d'inhibition est très difficile à inverser : un composé chimique inerte peut avoir été formé.

- Cette action d'inhibition est très spécifique en raison des charges partagées entre les espèces inhibitrices et les métaux corrosifs [31, 36].

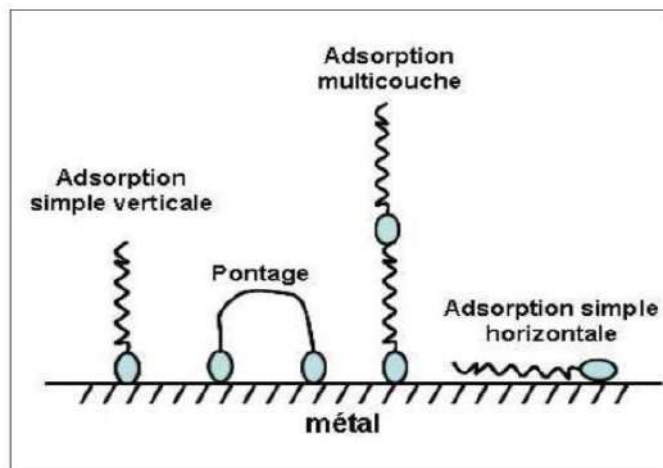


Figure. I.5. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

I.3.3.4. Adsorption des inhibiteurs de corrosion

I.3.3.4.1. Isothermes d'adsorption

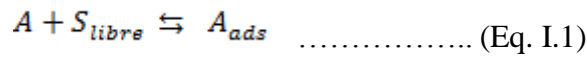
L'adsorption des inhibiteurs organiques est habituellement décrite par des isothermes appelées isothermes d'adsorption. Une isotherme d'adsorption peut fournir des indicateurs importants sur la nature des interactions entre les inhibiteurs et les métaux [37].

Pour une température donnée, les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes : celle de Langmuir, celle de Frumkin et celle de Temkin.

I.3.3.4.1.1. Isotherme de Langmuir

Les observations expérimentales ont conduit les scientifiques à développer plusieurs modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption, le plus connu est celui de Langmuir, il a pour objectif de décrire de façon simple la formation d'une couche d'un adsorbat que l'on notera A (molécules de l'inhibiteur) sur une surface libre S_{libre} .

Langmuir suppose qu'il y a un nombre fixe de sites sur cette surface, chacun de ces sites est capable d'adsorber un seul atome ou une seule molécule, le système peut donc être traité comme un équilibre chimique :



Dans ce modèle on suppose que le taux d'adsorption à la surface S_{libre} est proportionnel à la concentration C_{inh} et à la proportion de sites non occupés $(1-\theta)$, θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) [38].

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}}(1 - \theta) C_{\text{inh}} \quad \dots\dots\dots (\text{Eq. I.2})$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction des sites occupés par les particules adsorbées :

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \theta \quad \dots\dots\dots (\text{Eq. I.3})$$

À l'équilibre, ces deux vitesses sont égales :

$$k_{\text{ads}}(1 - \theta) C_{\text{inh}} = k_{\text{des}} \theta \quad \dots\dots\dots (\text{Eq. I.4})$$

Ce qui donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{1 - \theta}{\theta} C_{\text{inh}} = \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}}} = \frac{1}{b} \quad \dots\dots\dots (\text{Eq. I.5})$$

Le rapport entre les constantes k_{ads} et k_{des} correspond à la constante de l'équilibre d'adsorption-désorption, on l'appelle souvent affinité ou coefficient d'absorption et on le note par K_{ads} ou par b ,

$$b = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad \dots\dots\dots (\text{Eq. I.6})$$

La fraction des sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface sera donnée par la relation:

$$\theta = \frac{b C_{\text{inh}}}{1 + b C_{\text{inh}}} \quad \dots\dots\dots (\text{Eq. I.7})$$

I.3.3.4.1.2. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , et les constantes de vitesse chimiques sont en fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est donnée par l'expression suivante :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \dots\dots\dots (Eq. I.8)$$

Dans laquelle a est une constante d'interaction entre les particules adsorbées, b est le coefficient d'adsorption et C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I.3.3.4.1.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln\left[\frac{\theta}{C_{inh}(\theta - 1)}\right] = \ln k_{ads} + 2a\theta \dots\dots\dots (Eq. I.9)$$

Où :

K_{ads} représente la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ;

C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur et a est le paramètre d'interaction qui relie la variation de l'énergie d'adsorption au taux de recouvrement.

Si le paramètre a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, elles sont répulsives dans le cas où a est négatif. L'isotherme de Frumkin se rapproche de celle de Langmuir lorsque $a \rightarrow 0$.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement [39].

I.3.3.5. Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

L'inhibition de la corrosion des métaux ferreux, en milieux neutres, acides ou alcalins a fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles différentes techniques ont été utilisées. D'une manière générale, il existe une famille d'inhibiteurs propices à une protection satisfaisante contre la corrosion pour chaque matériau. Dans le tableau I.3 sont décrits d'une façon succincte les travaux traitant particulièrement le domaine de la protection de l'acier API N80 contre la corrosion. Tous les inhibiteurs répertoriés permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux différents, qu'ils soient utilisés pour la suite indépendamment les uns des autres ou de manière synergique.

Tableau I.3. Inhibiteurs pour la protection de l'acier API N80

Molécules inhibitrices	Milieu	Références
(N- (3- (diméthylhexadécylammonio) propyl), le palmitamide	1 Mole de HCl	[40]
N, N ' - (pyridine-2,6-diyl) bis (1- (4-méthoxyphényl) méthanimine)	NaCl à 3,5%	[41]
bromure de N- (3- (diméthyl-octylamino) propyl) palmitamide	1,0 M HCl	[42]
5,10,15,20-tétrakis (4-hydroxyphényl) -21H, 23H-porphyrine (HPTB), 5,10,15,20-tétra (4-pyridyl)	NaCl% saturée avec du CO ₂	[43]
N'-octane-1,8-diyl-bisquinolinium	HCl à 15%	[44]
5-styryl-2,7-dithio- 2,3,5,6,7,8-hexahydropyrimido [4,5-d] pyrimidine-4 (1H) one (PP-1)	15% de HCl	[45]
,4-diamino-5- (phénylthio) -5H-chroméno [2,3-b] le pyridine-3-carbonitrile (PPC-1)	15% de HCl	[46]
1- (2-aminoéthyl) -2-oléylimidazoline (AEOI)	15% de HCl	[47]
dérivés de benzimidazole	15% de HCl	[48]
dérivés de la pyridine	15% de HCl	[49]

Dans ce qui suit nous allons passer en revue les études réalisées sur l'efficacité de certains inhibiteurs couramment utilisés pour lutter contre la corrosion de divers matériaux.

I.3.3.6. Inhibiteurs contenant des Chromate et Dichromate

Il existe plusieurs études réalisées par un grand nombre de chercheurs sur l'efficacité des chromates et dichromates utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Les dichromates et les

chromates sont des inhibiteurs anodiques, l'anion chromate CrO_4^{2-} est plus efficace par rapport à l'anion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Breslin et al. [6] ont étudié l'efficacité de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0 à 0.2M) sur l'aluminium dans un milieu contenant 0,5M de NaCl ; ils ont pu constater que les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ améliorent la résistance à la corrosion du matériau en décalant le potentiel vers les potentiels les plus positifs.

L'inhibition de la corrosion d'un acier inoxydable martensitique a été évaluée à différentes concentrations de H_3PO_4 . Les expériences réalisées par C. A. Loto et al. [50] à la température ambiante de 27°C, ont montrées que pour les différentes concentrations utilisées, l'inhibiteur $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$ donne une bonne protection contre la corrosion dans un milieu acide.

L'effet du chromate de potassium (K_2CrO_4) sur les performances inhibitrices de l'acier doux a été étudié par O.S.I. Fayomi et al. [51]. Ces auteurs ont montré après analyses des résultats obtenus à l'aide de la technique de polarisation que le composé organique était efficace dans une solution d'acide chlorhydrique pour toutes les concentrations de (K_2CrO_4) avec une efficacité inhibitrice moyenne supérieure à 60%.

I.3.3.7. Inhibiteurs contenant des atomes d'azote

Les triazoles sont des composés organiques composés de trois atomes d'azote. Citons par exemple le benzotriazole (BTA) qui est de loin, le plus utilisé de tous comme inhibiteur de corrosion. Le benzotriazole (BTA) et ses dérivés sont des inhibiteurs efficaces pour de nombreux métaux, en particulier pour le cuivre [52-54].

À faible concentration, le BTA est légèrement adsorbé en surface.

Les propriétés d'inhibition de la corrosion du dérivé de triazole, le 3,4-diamino-1,2,4-triazole (TRD) ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et par les techniques de la polarisation potentiodynamique. Les résultats des recherches électrochimiques obtenus par Y. El aoufir et al [55] ont révélé que le TRD était adsorbé à la surface du métal par un mécanisme d'adsorption et se comporte comme un inhibiteur de type mixte avec une efficacité maximale de 90% à 10^{-3}M .

Une étude réalisée par Casenave et al. [56] Sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en présence de BTA (8,4 mM) en milieu neutre contenant 0,5 M de NaCl a montrée après analyse des courbes de polarisation que le BTA est un très bon inhibiteur cathodique.

Référence :

- [1] R. Honeycombe, H. Bhadeshia, *Steels, Microstructure and Properties*, Metallurgy and Materials Science, Edward Arnold Butterworth Heinemann, London, England, 1995.
- [2] I. Bouali, *Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications*, Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc), 2018.
- [3] L.E. Samuels, *Optical microscopy of carbon steels*, 1980.
- [4] M.E. Fitzpatrick, A. Lodini, *Analysis of residual stress by diffraction using neutron and synchrotron radiation*, CRC Press 2003.
- [5] P.J. Withers, H. Bhadeshia, Residual stress. Part 1—measurement techniques, *Materials science and Technology*, 17 (2001) 355-365.
- [6] C. Breslin, G. Treacy, W. Carroll, Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions, *Corrosion Science*, 36 (1994) 1143-1154.
- [7] F. Mo, G. Sun, J. Li, C. Zhang, H. Wang, Y. Chen, Z. Liu, Z. Yang, H. Li, Z. Yang, Recent Progress of Residual Stress Distribution and Structural Evolution in Materials and Components by Neutron Diffraction Measurement at RSND, *Quantum Beam Science*, 2 (2018) 15.
- [8] J.-B. Ju, J.-S. Lee, J.-i. Jang, W.-s. Kim, D. Kwon, Determination of welding residual stress distribution in API X65 pipeline using a modified magnetic Barkhausen noise method, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 80 (2003) 641-646.
- [9] N. Rossini, M. Dassisti, K. Benyounis, A.-G. Olabi, Methods of measuring residual stresses in components, *Materials & Design*, 35 (2012) 572-588.
- [10] M. James, Residual stress influences in mechanical engineering, *Proceedings of the XVIII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*, 2010, pp. 1-13.
- [11] Y. Yang, S. Babu, J. Kikel, F. Brust, Investigation of Weld Crack Mitigation Techniques with Advanced Numerical Modeling and Experiment—Summary, *Hot Cracking Phenomena in Welds III*, Springer 2011, pp. 353-365.
- [12] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie Générale*, Masson et Cie, Editeurs, Paris VI, (1969) 49-52.
- [13] R.W. Revie, *Uhlig's corrosion handbook*, John Wiley & Sons 2011.

- [14] M. Saremi, C. Dehghanian, M.M. Sabet, The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1404-1412.
- [15] Y.-S. Choi, S. Netic, D. Young, Effect of impurities on the corrosion behavior of CO₂ transmission pipeline steel in supercritical CO₂- water environments, *Environmental science & technology*, 44 (2010) 9233-9238.
- [16] A. Dugstad, B. Morland, S. Clausen, Corrosion of transport pipelines for CO₂-effect of water ingress, *Energy Procedia*, 4 (2011) 3063-3070.
- [17] S. Zhu, A. Fu, J. Miao, Z. Yin, G. Zhou, J. Wei, Corrosion of N80 carbon steel in oil field formation water containing CO₂ in the absence and presence of acetic acid, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3156-3165.
- [18] D. Martínez, R. Gonzalez, K. Montemayor, A. Juarez-Hernandez, G. Fajardo, M. Hernandez-Rodriguez, Amine type inhibitor effect on corrosion-erosion wear in oil gas pipes, *Wear*, 267 (2009) 255-258.
- [19] Z. Cui, S. Wu, C. Li, S. Zhu, X. Yang, Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide, *Materials letters*, 58 (2004) 1035-1040.
- [20] F.E.-T. Heakal, M. Osman, M. Deyab, A. Elkholy, Electrochemical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition potential of camellia sinensis leaves extract for carbon steel in produced water, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232 (2017) 13-35.
- [21] F.E.-T. Heakal, M. Deyab, M. Osman, A. Elkholy, Performance of Centaurea cyanus aqueous extract towards corrosion mitigation of carbon steel in saline formation water, *Desalination*, 425 (2018) 111-122.
- [22] G. Zhang, D. Liu, Y. Li, X. Guo, Corrosion behaviour of N80 carbon steel in formation water under dynamic supercritical CO₂ condition, *Corrosion Science*, 120 (2017) 107-120.
- [23] Y. Xiang, Z. Long, C. Li, H. Huang, X. He, Inhibition of N80 steel corrosion in impure supercritical CO₂ and CO₂-saturated aqueous phases by using imino inhibitors, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 63 (2017) 141-149.
- [24] A. Al-Sabagh, N. Nasser, E. Khamis, T. Mahmoud, Synthesis of non-ionic surfactants based on alkylene diamine and evaluation of their corrosion inhibition efficiency on carbon steel in formation water, *Egyptian Journal of Petroleum*, 26 (2017) 41-51.

- [25] M. Esmaily, M. Shahabi-Navid, J.-E. Svensson, M. Halvarsson, L. Nyborg, Y. Cao, L.-G. Johansson, Influence of temperature on the atmospheric corrosion of the Mg–Al alloy AM50, *Corrosion Science*, 90 (2015) 420-433.
- [26] J. Tidblad, Atmospheric corrosion of metals in 2010–2039 and 2070–2099, *Atmospheric environment*, 55 (2012) 1-6.
- [27] J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl; Influence of SO₂ and NO₂, *Corrosion Science*, 34 (1993) 721-740.
- [28] J.C. Rushing, M. Edwards, The role of temperature gradients in residential copper pipe corrosion, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1883-1894.
- [29] L. Fiksdal, Water quality and internal corrosion of iron pipes, *Proc. Internal Corrosion in Water Distribution Systems*. Goteborg, Sweden, (1995) 111-115.
- [30] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr, *Atmospheric chemistry. Fundamentals and experimental techniques*, (1986).
- [31] R. Javaherdashti, C. Nwaoha, H. Tan, *Corrosion and materials in the oil and gas industries*, CRC Press 2016.
- [32] I.L.v. Rozenfel'd, *Corrosion inhibitors*, McGraw-Hill Companies 1981.
- [33] A. Nestle, C. Nathan, *Corrosion inhibitors in petroleum production primary recovery*, *Corrosion Inhibitors*, (1973).
- [34] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, in: 10179 (Ed.) Patent Wo, 2002.
- [35] A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid, *Alexandria Engineering Journal*, 52 (2013) 129-135.
- [36] N. Hackerman, A. Makrides, Action of polar organic inhibitors in acid dissolution of metals, *Industrial & Engineering Chemistry*, 46 (1954) 523-527.
- [37] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 420-426.
- [38] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, EPFL press 2007.
- [39] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, PPUR presses polytechniques 1997.

- [40] A. Fouda, M. Elmorsi, S.M. Shaban, T. Fayed, O. Azazy, Evaluation of N-(3-(dimethyl hexadecyl ammonio) propyl) palmitamide bromide as cationic surfactant corrosion inhibitor for API N80 steel in acidic environment, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2017).
- [41] A. Singh, K. Ansari, X. Xu, Z. Sun, A. Kumar, Y. Lin, An impending inhibitor useful for the oil and gas production industry: Weight loss, electrochemical, surface and quantum chemical calculation, *Scientific reports*, 7 (2017) 14904.
- [42] S. Shaban, A.E. Fouda, M. Elmorsi, T. Fayed, O. Azazy, A study on the effect of new prepared amide cationic amphipathic on the corrosion inhibition of API N80 steel pipelines in oil wells industries, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65 (2018) 197-209.
- [43] A. Singh, Y. Lin, M. Quraishi, L. Olasunkanmi, O. Fayemi, Y. Sasikumar, B. Ramaganthan, I. Bahadur, I. Obot, A. Adekunle, Porphyrins as corrosion inhibitors for N80 Steel in 3.5% NaCl solution: Electrochemical, quantum chemical, QSAR and Monte Carlo simulations studies, *Molecules*, 20 (2015) 15122-15146.
- [44] X. Zhang, Y. Zheng, X. Wang, Y. Yan, W. Wu, Corrosion inhibition of N80 steel using novel diquatery ammonium salts in 15% hydrochloric acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 14199-14207.
- [45] J. Haque, K. Ansari, V. Srivastava, M. Quraishi, I. Obot, Pyrimidine derivatives as novel acidizing corrosion inhibitors for N80 steel useful for petroleum industry: a combined experimental and theoretical approach, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49 (2017) 176-188.
- [46] K. Ansari, M. Quraishi, A. Singh, Chromenopyridin derivatives as environmentally benign corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 22 (2017) 45-54.
- [47] M. Yadav, D. Behera, U. Sharma, Nontoxic corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) S1487-S1495.
- [48] M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L. Olasunkanmi, I. Bahadur, E. Ebenso, Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid, *Journal of Molecular Liquids*, 213 (2016) 122-138.
- [49] K. Ansari, M. Quraishi, A. Singh, Pyridine derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl: Electrochemical, surface and quantum chemical studies, *Measurement*, 76 (2015) 136-147.

- [50] C. Loto, R. Loto, Corrosion Polarization and $K_2Cr_2O_7$ Inhibition Behaviour of Martensitic Stainless Steel in H_3PO_4 and $H_3PO_4 + 3.65\% NaCl$ Environments, *Silicon*, 8 (2016) 187-193.
- [51] O. Fayomi, O. Joseph, Assessment of Potassium Chromate Inhibition and Adsorption on Type A513 Mild Steel in Simulated Contaminated Media, *Energy Procedia*, 119 (2017) 883-890.
- [52] P. Fox, G. Lewis, P. Boden, Some chemical aspects of the corrosion inhibition of copper by benzotriazole, *Corrosion Science*, 19 (1979) 457-467.
- [53] F. Zucchi, G. Trabanelli, C. Monticelli, The inhibition of copper corrosion in 0.1 M NaCl under heat exchange conditions, *Corrosion Science*, 38 (1996) 147-154.
- [54] D.-q. Zhang, L.-x. Gao, G.-d. Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corrosion Science*, 46 (2004) 3031-3040.
- [55] Y. El Bakri, Y. Kerroum, H. Lgaz, A. Harmaoui, A. Chetouani, J. Sebhaoui, R. Salghi, Y. Ramli, A. Guenbour, E. Essass, Triazole derivative as new and effective corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid: Electrochemical and quantum chemical studies, *Moroccan Journal of Chemistry*, 5 (2017) 5-4 (2017) 2545-2559.
- [56] C. Casenave, N. Pebere, F. Dabosi, An electrochemical impedance study of the corrosion inhibition of a 2024 aluminum alloy in neutral chloride solutions, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 1995, pp. 599-610.

Chapitre II

Techniques d'étude et conditions expérimentales

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Introduction :

Pour une bonne compréhension des phénomènes intervenant en corrosion, il est nécessaire de connaître la structure métallurgique ainsi que la microstructure de l'acier à étudié. En effet, un matériau polyphasé pourra être sensible à la corrosion aux joints de grains, à celle provoquée par les contraintes résiduelles, au couplage galvanique entre particules de natures différentes ou à la corrosion localisée (piqûres) s'amorçant sur des défauts ponctuels.

Les différentes méthodes d'investigations mises en jeu dans ce travail sont :

Les traitements thermiques de revenu, les mesures de la microdureté, les observations métallographiques, la diffraction des rayons X, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et les essais électrochimiques.

II.2. Méthodes d'analyses

Pour une bonne compréhension des phénomènes intervenant en corrosion, il est nécessaire de connaître la structure métallurgique ainsi que la microstructure de l'acier à étudié. En effet, un matériau polyphasé pourra être sensible à la corrosion aux joints de grains, à celle provoquée par les contraintes résiduelles, au couplage galvanique entre particules de natures différentes ou à la corrosion localisée (piqûres) s'amorçant sur des défauts ponctuels.

Les différentes méthodes d'investigations mises en jeu dans ce travail sont :

Les traitements thermiques de revenu, les mesures de la microdureté, les observations métallographiques, la diffraction des rayons X, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et les essais électrochimiques.

II.2.1. Matériau étudié

Le matériau objet de cette étude est un pipe en acier de norme API 5 CT grade N 80 (Américain Petroleum Institut), ces pipes appelés communément macaroni sont des tubes cylindriques de diamètre intérieur égale à 4,216 cm (1,660 pouces), qui lorsqu'ils sont mis bout à bout atteignent 1200 m de profondeur : ces pipes assurent l'acheminement des produits

de traitement vers la nappe Albienne. La composition chimique de cet acier est donnée dans le Tableau II. 1.

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier API 5 CT grade N 80 (% massique)

Elements %	Fe	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
Composition %	98.48	0.21	0.75	0.1	0.007	0.007	0.05	0.12	0.05	0.16	0.01

Les échantillons d'acier destinés à subir les différents tests et essais ont été découpés à partir d'un pipe brut de livraison. Après l'opération de découpage, les échantillons ont subi un polissage à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie décroissante (180, 400, 1200, 2000). C'est une opération mécanique qui permet d'avoir des états de surface semblable à celui d'un miroir. Cette opération se fait sous jet continu d'eau d'éviter l'échauffement de l'échantillon. Le polissage de finition est un polissage à la pâte diamantée.

II.2.2. Traitement thermique de revenu :

Le traitement de revenu modifie la microstructure du matériau et améliore ses propriétés mécaniques. Pour l'acier API N80, le revenu consiste en un chauffage à différentes températures (200, 400, 500 °C), avec maintien d'une heure à ces températures suivi d'un refroidissement au four, la vitesse de chauffage était de 50°C /min. Nous avons utilisé un four sous vide primaire de type Neytech Qex 1200 (ce type de four peut fonctionner également sous atmosphère d'un gaz), les températures maximales atteintes par ce four est de 1200 °C.

II.2.3. Observations métallographiques :

La microscopie optique a été utilisée principalement pour caractériser la structure des grains et révéler les différentes phases de l'acier. Les examens métallographiques nécessitent au préalable une attaque chimique appropriée à chaque nuance pour mettre en évidence les structures. Cette opération donne une différence de couleur entre les différentes phases, car elle est directement liée à la différence de vitesse de réaction des constituants. Le réactif chimique utilisé pour notre acier (acier faiblement allié) est le Nital à 2 % (2mL d'acide nitrique + 98 mL d'alcool éthylique), il s'agit de plonger l'échantillon pendant 2 à 5 secondes dans ce réactif. Cette attaque, permet la mise en évidence des phases des échantillons.

Les observations métallographiques ont été faites à l'aide d'un microscope optique 'EUROMEX', muni d'un appareil photo.

II.2.4. Mesures de la microdureté:

La dureté est définie comme étant la résistance qui oppose un matériau à sa pénétration par un autre corps plus dur que lui. Elle est mesurée grâce à l'empreinte que laisse un pénétrateur dans un matériau sous une force donnée. Il existe différents essais selon la forme du pénétrateur et la nature de la mesure de l'empreinte (surface ou profondeur). Nous avons utilisé dans ce travail la dureté Vickers ; couramment utilisée, elle s'effectue avec un pénétrateur en diamant de forme pyramidale à base carrée, d'angle au sommet 136° , sous une charge F présélectionnée et une durée d'action bien déterminée (Fig.II.1).

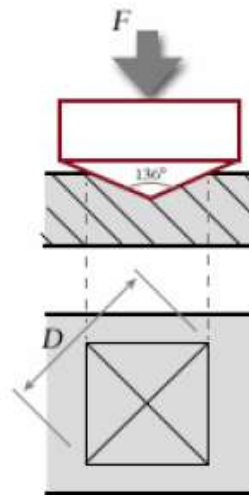


Figure II.1 : Principe de la mesure de microdureté Vickers.

La dureté Vickers HV est liée à la charge appliquée (F exprimée en Kg) et à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d exprimée en mm) par la relation :

$$HV = 1.8544 \frac{F}{d^2} \dots\dots\dots(\text{Eq. II.1})$$

Les mesures de HV sont réalisées sous une charge de 200g appliquée pendant 15 secondes, à l'aide d'un microduromètre Vickers de type "System Zwick".

Les échantillons d'acier ont subi un polissage soigneux jusqu'à obtention d'une surface miroir. Pour chaque échantillon, la valeur de la microdureté correspondante représente une moyenne de quatre mesures prises sur différents grains.

II.2.5. Diffraction des rayons X :

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique qui ont des énergies élevées et de courtes longueurs d'onde. Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse la matière, une partie de ce faisceau est dispersée dans toutes les directions par les électrons des atomes ou des ions du solide sans perte d'énergie (les longueurs d'onde des faisceaux incident et diffusé sont égales), cette diffusion élastique étant de plus cohérente, elle peut engendrer des effets d'interférences : c'est la diffraction.

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus puissantes utilisées pour différents objectifs. Elle est utilisée pour l'identification des phases cristallines, l'étude de la texture cristallographique des échantillons, la croissance des grains et la détermination des contraintes résiduelles, ...etc.

Soient deux plans parallèles des atomes A-A' et B-B' (figure II.2), de mêmes indices de Miller (hkl) et séparés par l'espacement inter planaire d_{hkl} . Lorsqu'un faisceau parallèle, monochromatique et cohérent (en phase) de rayons X de longueur d'onde λ est incident sur ces deux plans d'un angle θ . Il y a diffraction si la différence de marche entre les rayons diffusés et incidents est un multiple entier de la longueur d'onde du rayonnement monochromatique incident ; c'est la relation de Bragg, elle est donnée par la relation :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots (\text{Eq. II .2})$$

Avec :

- d_{hkl} = Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ , angle de Bragg = Demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n = Ordre de diffraction (nombre entier) ;
- λ = Longueur d'onde des rayons X

L'amplitude de la distance entre deux plans d'atomes adjacents et parallèles (c'est-à-dire l'espacement inter planaire d_{hkl}) est une fonction des indices de Miller (h, k et l) et des paramètres du réseau.

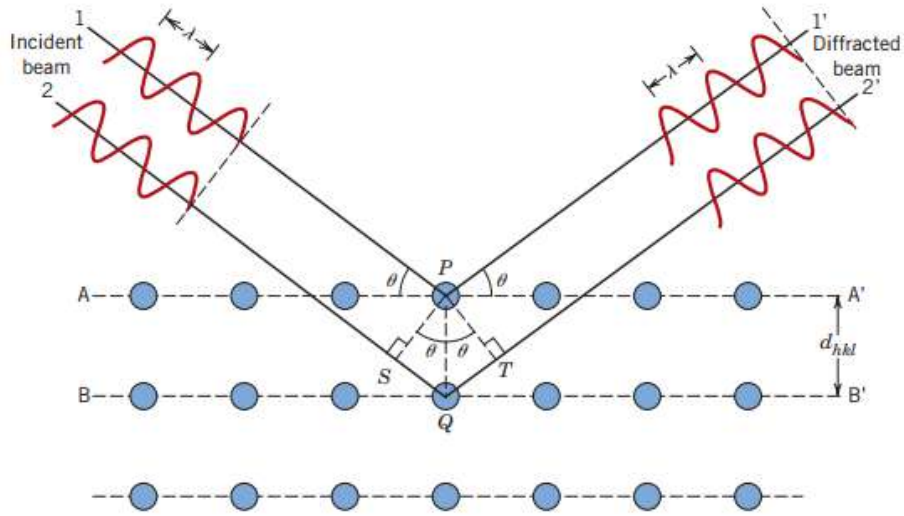


Figure II.2. Diffraction des rayons X par des plans d'atomes (A-A' et B-B') [1].

Les spectres de diffraction de rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de type (X'Pert HighScore PANalytical) X-Pert Philips ; la longueur d'onde utilisée est celle de la raie $\lambda_{k\alpha}$ du cuivre ($\lambda_{k\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$), La tension, l'intensité et la vitesse de balayage ont été égales respectivement à 34 KV, 22 mA, et $2^\circ/\text{mn}$.

Les spectres de diffraction de rayons X ont été réalisés sur des échantillons de pipes bruts de livraison et vieillis à différentes températures de revenu.

Pour les pipes très affectés par la corrosion (ayant servis pendant une période de deux années et remontés des puits), des dépôts de corrosion prélevés sur les parties internes et externes de ces derniers ont également été analysés par DRX afin de déterminer leur nature.

II.2.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer les chaleurs libérées ou absorbées par un échantillon durant un cycle thermique. Ces flux de chaleurs mesurés sont représentatives des modifications microstructurales.

Les essais de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectués dans un appareillage DSC LINSEIS STA PT1600 à flux de chaleur permettant d'atteindre une température maximale de

1650°C, sous atmosphère contrôlée. Les échantillons de l'analyse calorimétrique ont été préparés mécaniquement sous la forme de parallélépipédique (environ 4 x 4 x 1 mm³).

Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante à 750 °C pour l'étude de acier API N80, avec différentes vitesses de chauffage variant entre 2 °C/min et 10 °C/min, suivi d'un maintien d'une heure et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la mêmes vitesse.

II.2.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse simple à mettre en œuvre, elle ne fait aucune différence entre composés organiques et inorganiques, elle est sensible au mouvement des atomes les uns par rapport aux autres.

L'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge (domaine visible), sa longueur d'onde est comprise entre 780 nm et 1 000 000 nm. La spectroscopie FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques existantes au sein du matériau.

Lorsque la longueur d'onde sera proche de l'énergie de vibration de la molécule à analyser, celle-ci va alors absorber le rayonnement IR, ce qui entraîne une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le principe consiste donc à envoyer à travers l'échantillon un faisceau infrarouge et de calculer l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge se situe entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (2.5 – 25 µm), il correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse des produits inorganiques peut se faire de manière très efficace, sur de faibles quantités par micro-prélèvement (~30 mg), à condition d'avoir des produits soigneusement broyés. Grace à la spectroscopie FTIR il est ainsi possible identifier la plupart des produits inorganiques (amorphes, bien ou mal cristallisés). Le domaine de signature des matériaux (oxydes, carbonates, sulfates, ou autres) se situe entre ~1500 et 200 cm⁻¹, cette partie du spectre FTIR est une empreinte moléculaire de l'échantillon, elle est nommée finger-print, (empreinte digitale).

La technique FTIR a été utilisée dans les modes d'absorbance dans la gamme de 200-4000 cm⁻¹.

Pour les oxydes, il est impératif d'avoir toutes les bandes de fréquences caractéristiques (comprises entre 200 et 1000 cm⁻¹).

Afin de minimiser les perturbations associées à l'air ambiant (contamination liée à la présence de vapeur d'eau et de CO₂), l'appareil est équipé d'un système permettant la réduction des cours d'optique dans l'air.

Les spectres FTIR ont été obtenus en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer dont la résolution est de 8cm⁻¹. Pour chaque échantillon, 120 scans ont été utilisés, l'incertitude sur la position des différents pics est de ±2 cm⁻¹.

II.2.7.1. Préparation des échantillons pour les essais FTIR :

Les échantillons à analysé proviennent du produit de corrosion récupéré sur les pipes usés, ils ont été prélevés par grattage sur les parties internes et externes du pipes puis mélangés pendant une minute dans un mortier en Agathe après leur avoir ajouté 25 mg de KBr, (KBr sert comme support, son spectre peut aller jusqu'à 400cm⁻¹), le mélange est introduit dans un moule puis comprimé et pastillé dans une presse hydraulique (P=150 MPa), les échantillons ainsi obtenus se trouvent sous forme de pastilles d'épaisseur de 200 - 250 µm.

Les spectres de transmission ont été obtenus après un temps relativement cours (20 secondes), tous les spectres infrarouges sont des rapports d'absorbance ($A = -\log \left(\frac{I}{I_0}\right)$), en fonction des nombres d'ondes incidentes.

II.3. Essais électrochimiques

II.3.1. Méthodes d'analyses électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude des phénomènes de corrosion peuvent être divisées en deux catégories, il y a les méthodes dites stationnaires et celles dites transitoires.

II.3.1.1. Méthode stationnaire: Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution estimant la vitesse de corrosion et déterminant le type de l'inhibition (cathodique, anodique, mixte) est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, elle ne rend cependant compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer les courbes de polarisations, nous faisons varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (Figure II.6).

Ces mesures permettent de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le potentiel de corrosion (E_{corr}), la vitesse

instantanée de corrosion (V_{corr}), les courants limites de diffusion, les pentes de Tafel et la résistance de polarisation (R_p).

Le courant de corrosion est déterminé graphiquement à partir de la courbe $\log I = f(E)$, la valeur de l'intensité du courant de corrosion (I_{corr}) peut alors être obtenue par extrapolation des droites de Tafel, cathodique et anodique, jusqu'au potentiel de corrosion (E_{corr}) (Figure II.3).

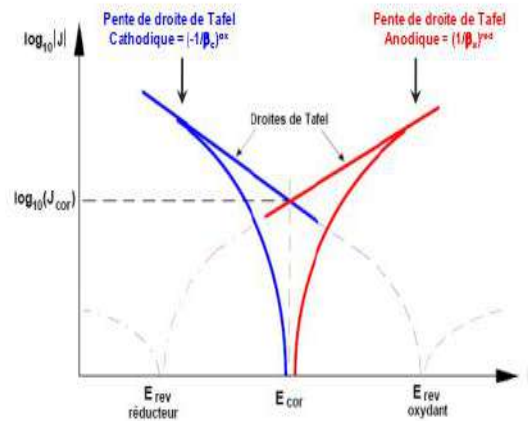


Figure II.3. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.3.1.2. Méthodes transitoires : Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique puissante appliquée à la recherche sur la corrosion. Dans cette technique, le système est perturbé par un signal alternatif (potentiel ou courant) de faible amplitude, résultant en un signal de sortie (courant ou potentiel). Tandis que la résistance est un paramètre décrivant l'opposition au flux d'électrons dans une résistance idéale, l'impédance étant utilisée pour des systèmes plus compliqués contenant d'autres éléments que seulement une résistance.

Les méthodes utilisées pour tracer les données d'impédance ont commencé avec les tracés de résistance et de capacité effective, reflétant l'utilisation de ponts pour la mesure. Ces parcelles ont cédé la place à des parcelles de Nyquist et de Bode, qui restent le moyen traditionnel de représentation des données d'impédance. Plus récemment, les auteurs ont encouragé l'utilisation de tracés Bode corrigé pour la résistance ohmique et l'utilisation de tracés logarithmiques de l'impédance imaginaire en fonction de la fréquence [2].

Si un signal de potentiel d'excitation est utilisé (Eq. II.3), la réponse est un signal de courant avec un déphasage (Eq. II.4), uniquement si le système a un comportement linéaire:

$$E_t = E_0 \sin \omega t = E_0 \exp(j\omega t) \dots\dots\dots (\text{Eq. II.3})$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \dots\dots\dots (\text{Eq. II.4})$$

E_0 est l'amplitude du potentiel d'entrée, I_0 est l'amplitude du courant de sortie, t est le temps et ϕ est le déphasage.

Par conséquent, l'impédance sera:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \dots\dots\dots (\text{Eq. II.5})$$

Où j est le nombre imaginaire ($j = \sqrt{-1}$) et Z_0 (en Ohm) est le module de l'impédance et est obtenu à partir des parties réelles (Z_r) et imaginaires (Z_i) de l'impédance selon l'équation II.6) :

$$Z_0 = |Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \dots\dots\dots (\text{Eq. II.6})$$

Le déphasage est lié aux parties réelle et imaginaire de Z par la relation

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_i}{Z_r} \dots\dots\dots (\text{Eq. II.7})$$

Comme mentionné ci-dessus, le signal d'excitation doit avoir une petite amplitude afin de maintenir le système linéaire. La linéarité signifie que la réponse à un signal d'entrée constitué de la somme pondérée de plusieurs signaux doit être la somme pondérée (superposition) du signal. Réponses à chaque signal individuel. Les systèmes électrochimiques ne sont pas linéaires. Par conséquent, en gardant l'amplitude du signal d'excitation suffisamment basse, il est possible de rester dans le domaine linéaire.

Les tracés les plus populaires pour la représentation des données EIS sont les tracés de Nyquist (Figure II.4.a) et Bode (Figure II.4.b).

Dans le graphique de Nyquist, l'opposé de la partie imaginaire ($-Z_i$) est tracé en fonction de la partie réelle (Z_r). Les résultats sont présentés sous la forme d'un groupe de points, chacun correspondant à une fréquence mesurée. L'inconvénient de ce type de représentation est que la dépendance en fréquence n'est pas claire, car la fréquence ne peut pas être lue sur les axes. La limite haute fréquence (HF) (à gauche) correspond à la résistance de l'électrolyte (R_e), tandis que la limite basse fréquence (LF) correspond à la résistance de polarisation (R_p). Le tracé de

Bode, y compris deux axes y, représente le logarithme du module et de l'angle de phase par rapport au logarithme de la fréquence. Cette représentation a l'avantage de montrer explicitement la fréquence. D'autres types de représentations sont également développés pour une meilleure analyse des données EIS, facilitant ainsi la visualisation des données [3].

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de transfert de charge (R_t), la résistance de l'électrolyte (R_e) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques. [4].

R_t est la résistance de transfert de charge, définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de l'électrolyte R_e est la limite de l'impédance à haute fréquence.

C_{dc} est la capacité de la double couche, déterminée à partir de la relation suivante [4] :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f} \dots\dots\dots \text{(Eq. II.8a)}$$

Dans le modèle d'Helmholtz, la relation entre l'épaisseur du dépôt et la capacité de la double couche est donnée par la relation suivante [5] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e} \dots\dots\dots \text{(Eq. II.8b)}$$

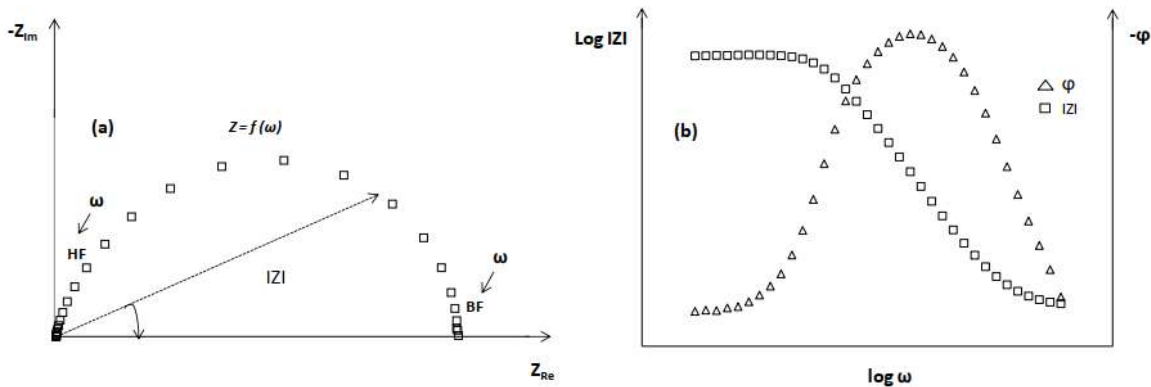


Figure II.4: Représentations de :
 (a) Nyquist, (b) Bode utilisées pour la visualisation des données EIS

II.3.2. Banc d'essai expérimental

Afin de reproduire au mieux les conditions d'utilisation des pipes dans les puits producteurs d'eau, nous avons réalisé un banc d'essai expérimental similaire à un puits, ce dispositif qui représente la cellule électrochimique est composé d'un tubage de production et d'un d'un concentrique de traitement, l'ensemble constitue deux cylindres coaxiaux.

Le premier cylindre est composé d'une cuve en verre de dimension 30x20x20 cm, munie de deux trous permettant l'introduction de l'électrode de référence au calomel saturée en KCl et l'électrode auxiliaire en platine de section 1 cm². Dans la cuve on place le milieu corrosif qui n'est autre que l'eau de l'Albien du puits OKJHA3.

Comme il est question d'étudier l'effet de la température sur le comportement de l'acier à la corrosion, le chauffage de l'eau est assuré par une résistance chauffante commandée par un thermostat réglable pour contrôler la température du milieu corrosif. La température est indiquée par un thermomètre digital.

Le deuxième cylindre est composé d'une cuve cylindrique de dimensions plus petites, il est muni d'une ouverture au fond où est placé l'acier à étudier représentant l'électrode de travail. La cuve cylindrique est aussi chauffée à l'aide d'une résistance chauffante contrôlée par un thermostat réglable et la lecture de la température se fait également à l'aide d'un thermomètre digital. Le schéma du dispositif expérimental décrit précédemment est présenté et détaillé sur la figure II.5.

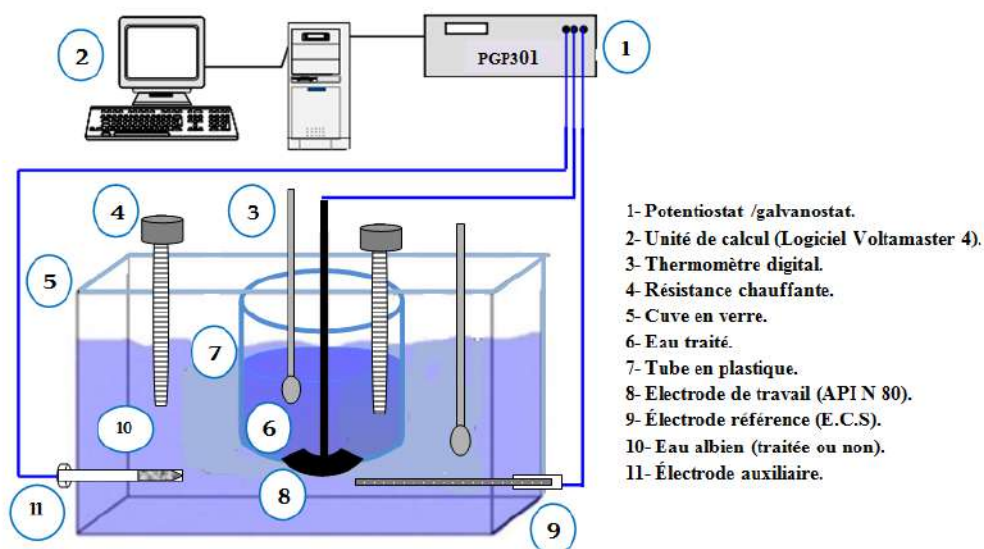


Figure II.5. Dispositif d'essai sous transfert de chaleur



Figure II.6. Photographie de la cellule électrochimique

II.3.3. Prélèvement et analyse des échantillons d'eau :

II.3.3.1. Analyse chimique de l'eau :

Les échantillons d'eau ont été prélevés en tête du puits OKJHA3 de la région de HAOUD BERKAOUI, les prélèvements s'effectuent dans des tubes en polyéthylène à des températures de 25°C, la température a une influence directe sur les mesures de pH. Lorsque la température augmente, les vibrations moléculaires augmentent, ce qui entraîne la capacité de l'eau à s'ioniser et à former plus d'ions hydrogène. En conséquence, le pH va chuter. Comme la température à l'intérieur des puits est variable (de 25°C en tête de puits jusqu'à 65°C en profondeur) alors la valeur du pH est quelque peu modifier, ceci peut induire des ambiguïtés sur la nature corrosive de l'eau. Les principales grandeurs chimiques analysées sont le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium, les chlorures, les bicarbonates, les sulfates, les nitrates et le pH. Le pHs ou pH de saturation est mesuré sur les mêmes échantillons d'eau auxquels est ajouté 1/3 en volume de poudre de CaCO_3 .

II.3.3.2. Indices de corrosion et potentiel de formation des dépôts dans l'eau :

Les indices communément admis pour la corrosion et la formation de tartre sont: l'indice de saturation de Langelier (LSI), l'indice de stabilité de Ryznar (RSI), l'indice de Puckorius (PSI), l'indice de Larson-Skold (LR) et l'indice d'agressivité (AI).

L'existence de nombreux indices montre qu'il n'y a pas de solution unique et explicite pour déterminer la corrosion de l'eau et la formation de tartre. La tendance corrosive de l'eau est un phénomène compliqué dont l'étendue n'est pas seulement fonction des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau mais aussi du système de transfert d'eau. Nous avons retenu seulement deux des indices précédents pour déterminer la nature de l'eau ; celui de Langelier défini $LI = pH - pH_s$ et celui de Stabilité de Ryznar défini par : $RI = 2 pH_s - pH$ dans lesquels le pH_s est le pH de saturation, il est mesuré sur le même échantillon d'eau après ajout de 1/3 en volume de poudre de $CaCO_3$.

Les différentes valeurs de l'indice LI et leur interprétation sont données dans le tableau II. 2.

Tableau II. 2. Valeurs de l'indice de Langelier LI

Valeurs de l'indice de Langelier: LI	Interprétation	Valeurs de l'indice de Langelier: LI	Interprétation
-5	Corrosion sévère	0	Equilibrée (neutre)
-4	Corrosion moyenne	0.5	Faible formation de dépôts
-3	Corrosion moyenne	1	Formation modérée de dépôts
-2	Corrosion moyenne	2	Formation modérée de dépôts
-1	Faible corrosion	3	Formation moyenne de dépôts
-0.5	Faible corrosion	4	Formation accrue de dépôts

Celle de l'indice RI sont données dans le tableau II. 3.

Tableau II. 3. Valeurs de l'indice de Stabilité de Ryznar RI

Indice de Stabilité de Ryznar: RI	Interprétation
RI < 5.5	Formation élevée de dépôts
5.5 < RI < 6.2	Relative formation de dépôts et corrosive
6.2 < RI < 6.8	Equilibrée
RI > 8.5	Corrosive

L'indice de Ryznar est expérimental, il est surtout utilisé pour les eaux dans les pipes avec un certain débit bien connu.

II.3.4. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques (électrodes de travail) :

L'électrode de travail (en acier API N80) se présente sous forme de pastille de 14 cm² de surface. Qu'elle soit celle relative à l'acier brut de livraison ou celles ayant subi les traitements de revenu, toutes les électrodes de travail ont subi un polissage au carbure de silicium du grade 320 jusqu'au grade 2000, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et d'un séchage à l'air comprimé.

II.3.5. Conditions opératoires pour les tests électrochimiques :

II.3.5.1. Courbes de polarisation :

Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat de type PGP 301, relié à un ordinateur qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées grâce au logiciel VoltaMaser4. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, potentiodynamiques, sont enregistrées à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s, après 40 minutes d'immersion de l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques (bc) et anodiques (ba) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion ; on estime que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

L'efficacité inhibitrice (E), a été calculée à l'aide de la relation suivante:

$$E\% = \left(1 - \frac{i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}}\right) \times 100 \dots\dots\dots(\text{Eq. II.9})$$

Dans laquelle i_{corr} et i'_{corr} sont les densités de courant de corrosion de l'acier, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

II.3.5.2. Impédance électrochimique :

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, après différentes concentrations et temps d'immersion.

Les mesures EIS ont été effectuées après 30 minutes d'immersion dans la solution. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

II.4. Conclusion :

Différentes techniques expérimentales d'investigation sont employées. Il s'agit des traitements thermiques de revenu, des mesures de microdureté, des observations métallographiques, de la diffraction des rayons X, de la calorimétrie différentiel à balayage et de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Les méthodes électrochimiques sont employées pour étudier l'efficacité de différents inhibiteurs de corrosion; les composés testés sont le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et le 5-méthyl-1H-benzotriazol (5MBT) avec des additifs de KI pour améliorer l'efficacité de ce dernier grâce aux effets synergiques.

Référence :

- [1] W. D. Callister, Jr. D. G. Rethwisch, Fundamentals of Materials Science and Engineering :An Integrated Approach fundamentals,third edition, JOHN WILEY & SONS, INC.,2007
- [2] M. E.Orazem, B.Tribollet, Electrochemical impedance spectroscopy. John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [3] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B129
- [4] M. Faustin, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M :Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane , 2013
- [5] C. Bataillon, S. Brunet, Electrochimica Acta 39 (1994) 455-465.

Chapitre III

***Etude du comportement mécanique
et métallurgique du matériau après revenu***

Chapitre III : Etude du comportement mécanique et métallurgique du matériau après revenu

III.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'investigation par microdureté , diffraction des rayons X (DRX), analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et observations métallographiques de l'acier API N80. L'influence du traitement thermique de revenu sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier sont largement discutés dans ce chapitre.

III.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

III.2.1. Evolution structurale :

Les figures III.1 (a et b) montrent les spectres de diffraction des rayons X de l'acier API N80 brut de livraison et revenu à différentes températures. Dans chaque cas, quatre pics prononcés apparaissent à $2\theta = 44.759^\circ$, 64.975° , 82.327° , et 98.921° . Ils sont attribués, respectivement aux plans (110), (200), (211), et (220) de la ferrite cubique centrée, aucun pic relatif à la cémentite dont la structure est orthorhombique n'a été détecté par DRX, ceci n'exclue pas pour autant son existence au sein de l'acier (fait constaté par analyse DSC), les précipités sont très petits, il n'ont donc pas d'effet diffractif significatif, un tel phénomène a été observé par [1] . La valeur du paramètre de maille de la ferrite a été trouvée égale à ($a = 2,867\text{Å}$, fichier JCPDS n ° 06-0696)

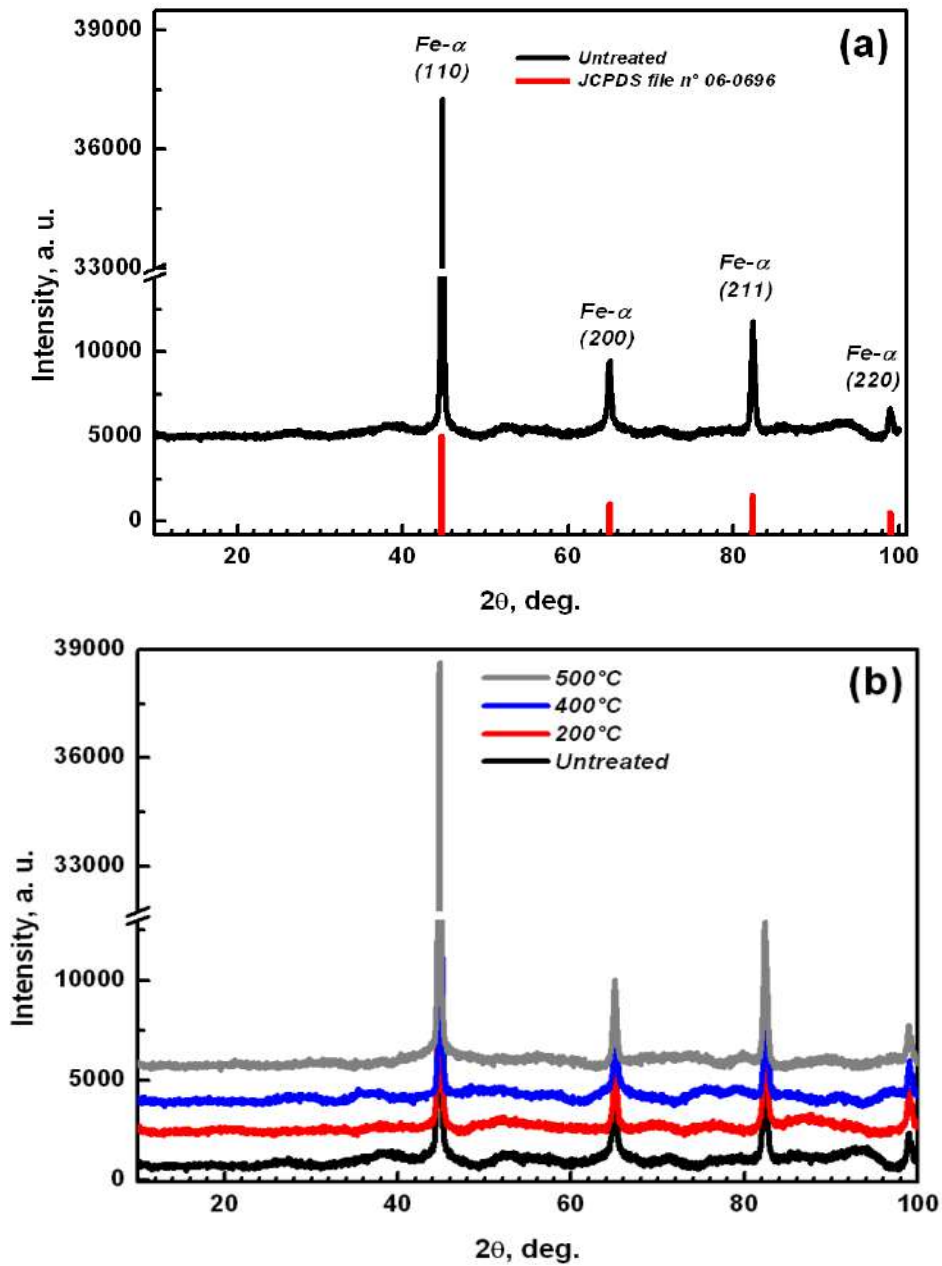


Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X de l'acier API N80.

(a) Brut de livraison, (b) Revenu à différentes températures.

III.2.2. Effet de la température de revenu sur la taille du grain :

La taille des grains (D) des différents échantillons a été estimée à l'aide de la formule de Scherrer donnée par la relation [2]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.1})$$

Dans laquelle λ , θ et β sont la longueur d'onde des rayons X, l'angle de diffraction de Bragg et la largeur à mi-hauteur respectivement ; nous avons utilisé un diffractomètre à anticathode de cuivre, soit une longueur d'onde des rayons X, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$.

Dans la figure III.2 nous avons reporté la variation de la taille moyenne des grains ferritique en fonction de la température de revenu, comparativement à l'état brut de livraison, aucun changement mesurable de la taille des grains de ferrite par rapport à l'état de référence n'a été noté. En fait l'étude réalisée par A.DISCHINO et al. 2002 [3] sur la corrosion d'un acier austénitique AISI 304 a révélé que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la taille des grains à cause principalement de la concentration des défauts au niveau des joints de grains, en effet plus la taille des grains est grandes plus le nombre des joints est réduit, la corrosion diminue en conséquence.

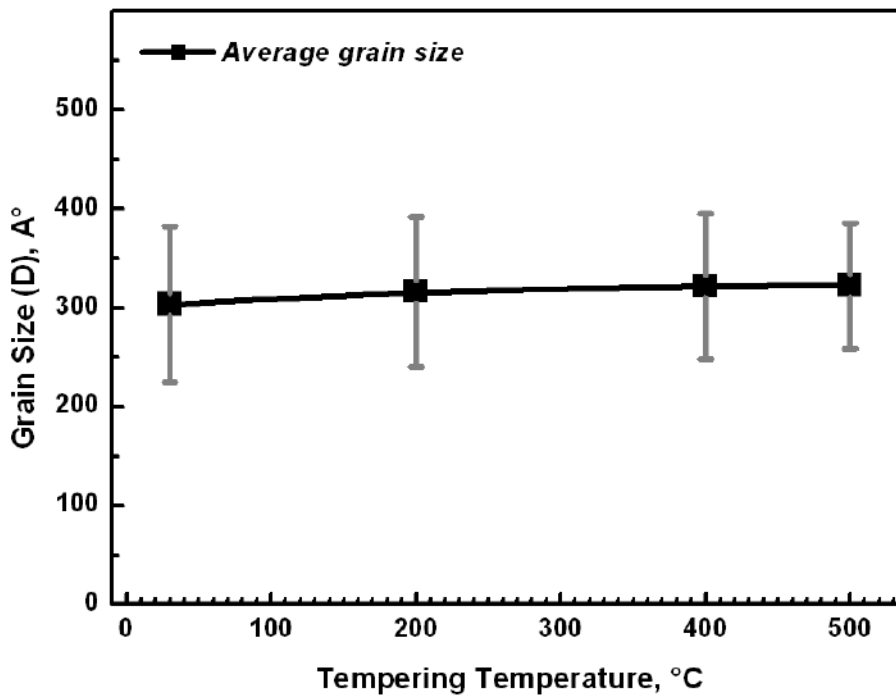


Figure III.2. Relation entre la taille moyenne des grains et la température de revenu.

III.2.3. Effet de la température de revenu sur les contraintes résiduelles (CR) :

L'analyse des contraintes par diffraction des rayons X est basée sur la mesure de la variation de la distance interréticulaire d'une famille de plans cristallins qui varie en fonction des contraintes volumiques engendrées dans le matériau, cela va se traduire par un déplacement $\Delta\theta_{hkl}$ du pic de diffraction.

La loi de Bragg donnée par la relation :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots(Eq.III.2)$$

Permet après différentiation d'accéder à la déformation normale aux plans réticulaires de la famille hkl sélectionnées ; la relation donnant la déformation est la suivante:

$$\epsilon_{hkl} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = -\cotg \theta_{hkl} \Delta \theta_{hkl} \dots\dots\dots(Eq.III.3)$$

Dans cette équation seule la déformation élastique mésoscopique qui engendre un déplacement du pic de diffraction est prise en compte ; la déformation plastique entraîne quand à elle un élargissement du pic de diffraction.

Connaissant le module d'Young E du matériau étudié et son coefficient de Poisson ν , la mécanique des milieux continus appliquée à un solide homogène continu et isotrope permet, grâce aux lois de Hooke, de relier déformations et contraintes c'est ce que l'on appelle la loi des $\sin^2\Psi$. Notre but n'est pas de quantifier ces contraintes mais de voir si les traitements thermiques de revenu conduisent à minimiser l'effet de ses dernières sur la tenue à la corrosion des pipes API N80.

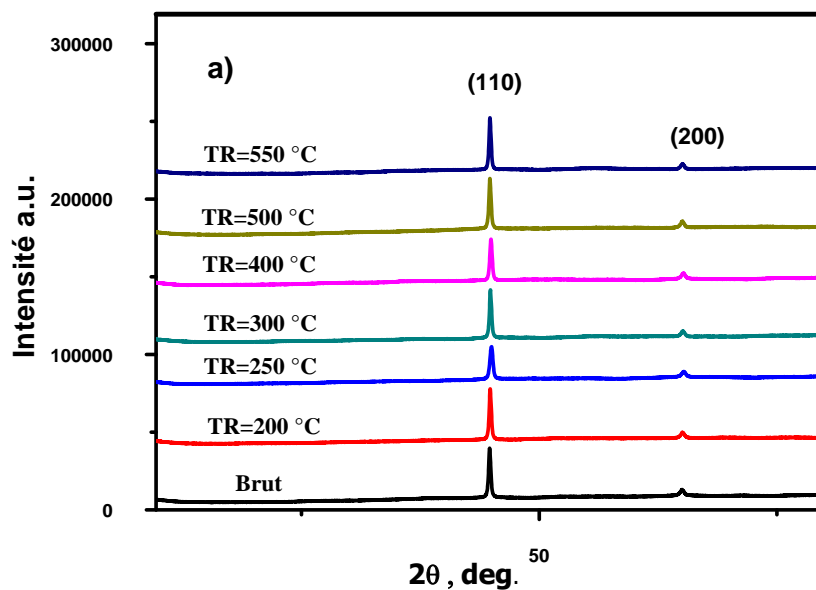
Sachant que la profondeur de pénétration des rayons X est de quelques microns, le volume de l'échantillon à analysé est de ce fait relativement faible, la mesure est alors superficielle.

Pour estimer la déformation ϵ_{hkl} nous avons choisi le pic de diffraction (110) qui est le mieux défini et le plus intense des spectres de diffraction de la figure III .3 (a et b).

La figure III.4 représente la variation de la déformation en fonction de la température de revenu, sur cette figure nous pouvons constater une baisse légère de la déformation pour les basses températures de revenu, elle s'accroît pour les plus hautes températures, Le revenu supprime complètement ou partiellement les contraintes internes, la suppression de ces

dernières est d'autant plus complète que la température de revenu est plus élevée. La vitesse de refroidissement après revenu joue également un rôle très important sur les contraintes résiduelles, en effet plus le refroidissement est lent plus les contraintes sont faibles; nous avons tenu compte de ce facteur lors des traitements de revenu imposé à nos aciers (le refroidissement a été effectué à four éteint).

La répartition des contraintes au sein de l'acier peut ne pas être homogène ceci conduit à la création de zones à forte concentration de ces dernières, ces zones seront des sites préférentiels d'attaque, il se crée ainsi un couple galvanique dans un milieu aqueux. Les zones à forte concentration de contraintes jouent le rôle de cathodes, en conséquence le matériau se corrode et se dégrade.



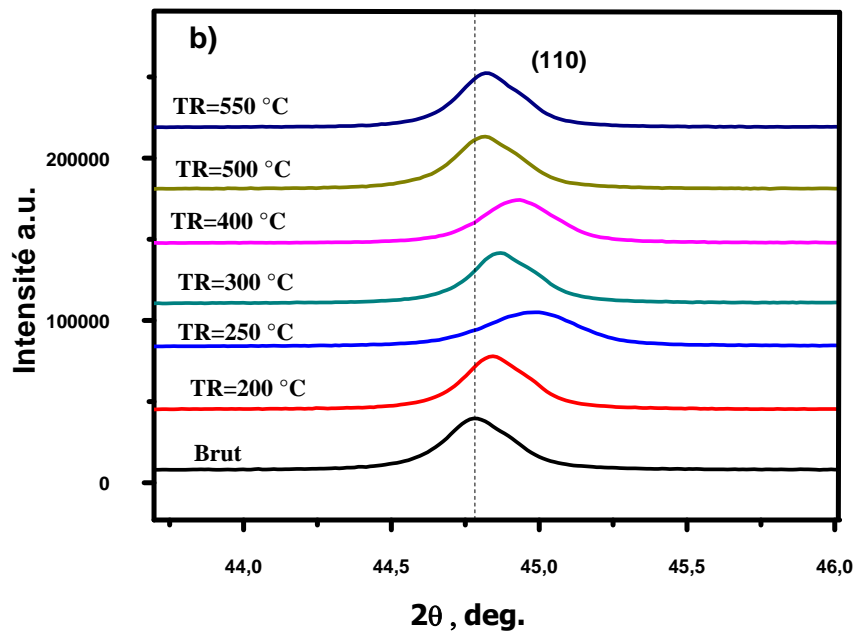


Figure III.3. a) Spectres de diffraction des rayons X de l'acier API N80, (b) agrandissement du pic (110).

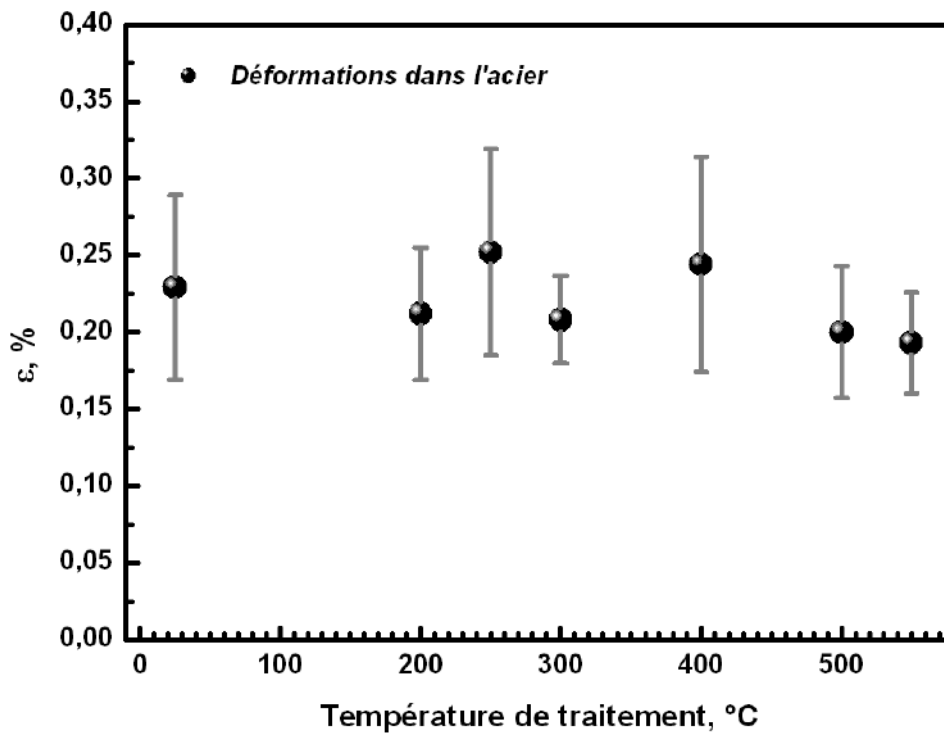


Figure III.4. Relation entre la déformation ϵ et la température de revenu.

III.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) :

III.3.1. Acier API N80 brut de livraison :

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de suivre l'évolution structurale d'un acier au cours d'un traitement thermique, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) constitue la technique d'analyse thermique la plus utilisée, elle permet la mesure des variations d'enthalpie dans un matériau dues à l'évolution de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la température ou du temps. Sur les courbes DSC la formation d'une phase se traduit par un pic exothermique, alors que sa dissolution est représentée par un pic endothermique.

Les résultats des analyses calorimétriques différentielles à balayage réalisées sur les pipes API N80 brut de livraison sont représentés sur la figure III.5. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage depuis la température ambiante jusqu'à atteindre 800°C, avec maintien de 3 min à cette température, s'ensuit un refroidissement jusqu'à la température ambiante; les vitesses de chauffages et de refroidissement mise en jeu sont 2, 5, 7 et 10 °C/min. Les courbes DSC obtenues sont interprétées à la lumière de la littérature et du diagramme d'équilibre Fe-C, elles présentent les effets suivants :

- Un pic endothermique entre 200 à 400 °C avec un minimum pas très net (difficile à préciser) qui peut être attribué à la dissolution de cémentite (Fe_3C) ou des carbures substitutionnels de type $(Fe, Mn, Si \dots)_3C$ [4,5] .
- Un pic exothermique observé à la température de 630°C lequel étant du à la transformation perlitique, au dépend de la phase ferritique α (ce point correspond sur le diagramme d'équilibre fer-carbone à AC_1 ,
- Un pic endothermique vers 720°C lié à la dissolution de la ferrite et la formation complète de la phase γ (c'est la température de la ligne AC_3 d'après le diagramme d'équilibre) [6] .

Lorsque la vitesse de chauffage augmente, le pic à 720°C est plus marqué et décalé vers les hautes températures, alors que celui observé entre 200 à 400° C devient plus accentué.

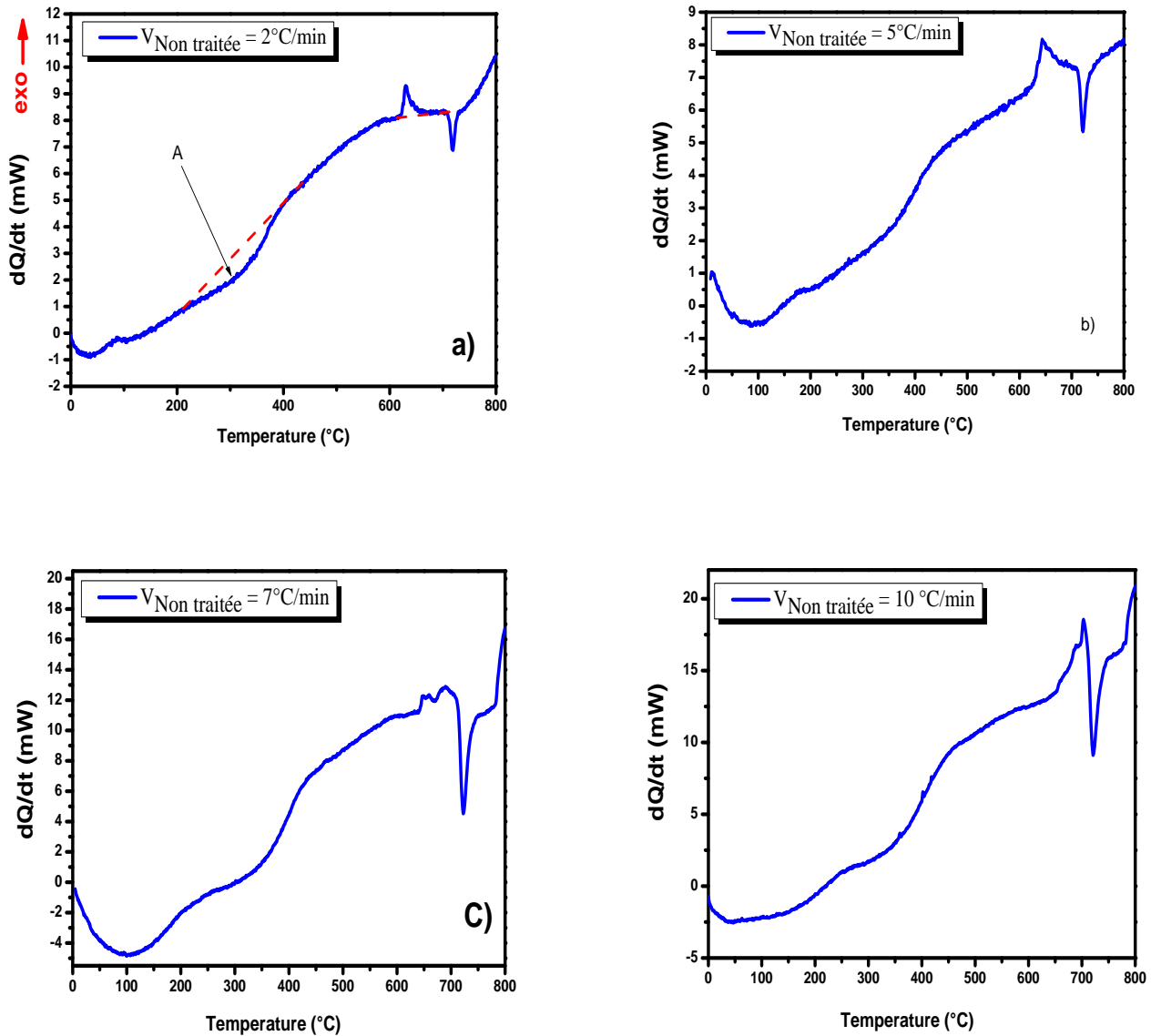


Figure. III.5. Courbe DSC de l'acier API N80 brut de livraison :

a) $V=2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) $V=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, c) $V=7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, d) $V=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

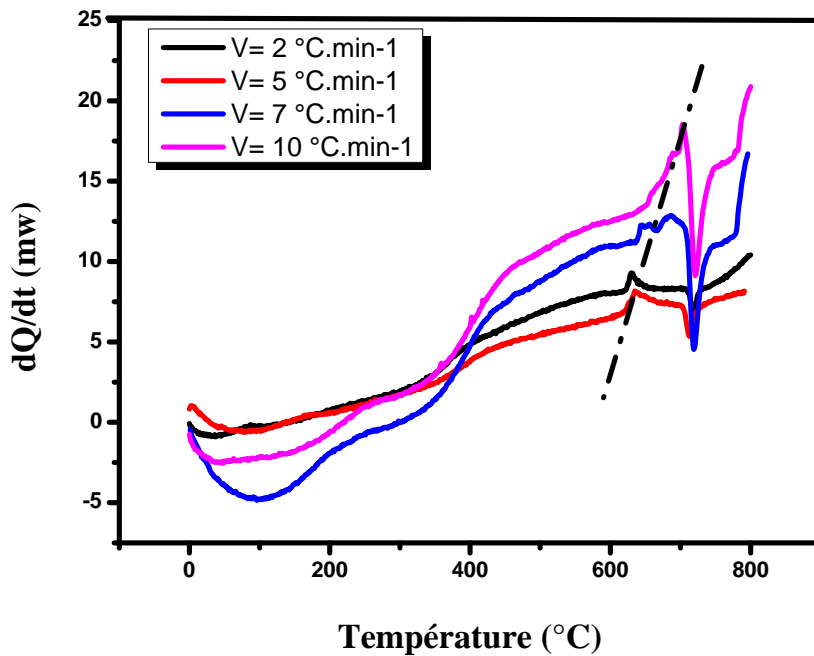
III.3.2. Etude cinétique et énergie d'activation E_{act} :

Pour déterminer les paramètres cinétiques, principalement l'énergie d'activation par DSC, les échantillons ont été homogénéisés sous vide à 750 °C. Les essais de DSC ont été réalisés avec différentes vitesses de chauffage. Sur la figure III.6 sont superposées les courbes des analyses calorimétriques différentielles à balayage réalisées sur l'acier API N80 brut de livraison avec les vitesses de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $7^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; elles présentent pratiquement le même effet : un pic exothermique dans l'intervalle de température

600 - 650°C qui est attribué à la transformation perlitique, et révèlent que l'augmentation de la vitesse du chauffage que l'on désigne par β conduit au décalage des maximums des pics de températures (T_p) vers les hautes valeurs.

La méthode de Starink permet le calcul de l'énergie d'activation de la transformation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum des pics (T_p) en fonction de la vitesse β à l'aide de la relation suivante [7] :

$$\ln \left(\frac{T_p^{1.92}}{\beta} \right) = 1.008 \frac{E_a}{RT_p} + const \dots \dots \dots (Eq.III.4)$$



Figures III.6. Superposition des courbes DSC obtenues à différentes vitesses pour l'acier API N80 brut de livraison.

La représentation de $\ln (T_p^{1.92} / \beta)$ en fonction de $(1/T_p)$ (Figure III.7.) donne une relation linéaire, la pente de la courbe égale à $1.008E_a/R$ permet de déterminer l'énergie d'activation du système. Pour l'acier API N80 brut de livraison, nous avons trouvés la valeur de E_a suivante: ($E_a = 105,12 \pm 49,92 \text{ KJ.mol}^{-1}$).

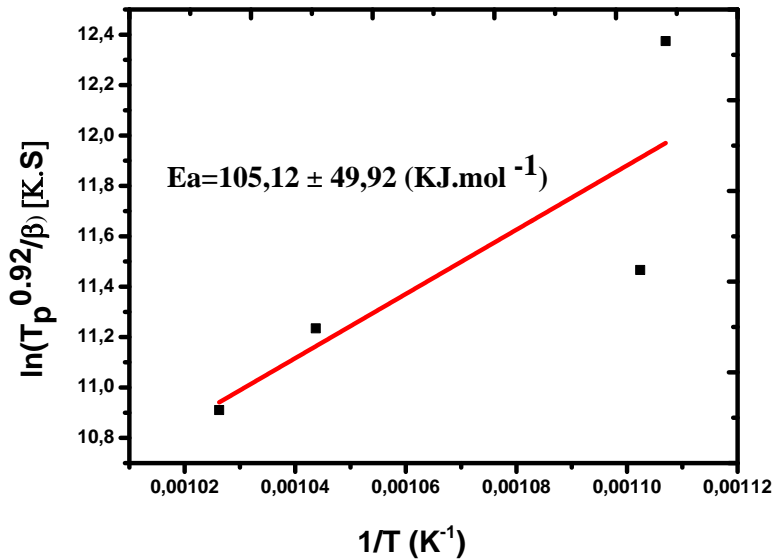


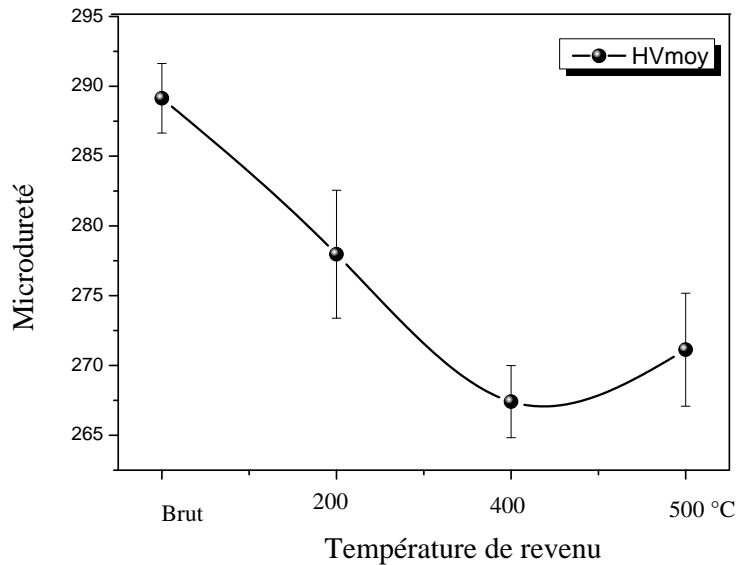
Figure III.7. Représentation de la relation de Starink : Cas de l'acier API 80 brut de livraison

III.4. Variation de la dureté de Vickers en fonction de la température de revenu

Sur la figure III.8 représentant la variation de la microdureté Vickers en fonction de la température de revenu de l'acier API N80, on constate qu'il y a une relation inversement proportionnelle entre microdureté et température de revenu. La dureté diminue au fur et à mesure que la température mise en jeu augmente ceci provoque un adoucissement de l'acier. La dureté des aciers revenu dans le domaine de températures [200 - 250 °C] dépend uniquement de la teneur en carbone de la ferrite et ne dépend pas des éléments d'alliage ; le revenu à hautes températures (entre 250 et 600 °C) qui s'accompagne par une baisse progressive de la microdureté provoque lui un adoucissement de l'acier du à la suppression des distorsions après l'opération de recristallisation.

Nous avons par ailleurs constaté lors des études calorimétriques différentielles à balayage réalisées sur les pipes API N80 brut de livraison la présence d'un pic endothermique entre 200 à 400 °C attribué à la dissolution de la cémentite qui est un carbure très dure, sa dissolution, ou le cas échéant sa coalescence, entraîne nécessairement une modification des propriétés mécaniques donc baisse de la microdureté.

La légère augmentation de la microdureté observée pour la plus haute température peut quand à elle être attribué au phénomène de durcissement secondaire. Ceci est généralement associé à la formation des carbures Fe_3C dans la ferrite, un tel phénomène a également été observé par Sadok [8] et Babaei [9] .



La figure III.8. Variation de la microdureté Vickers en fonction de la température de revenu.

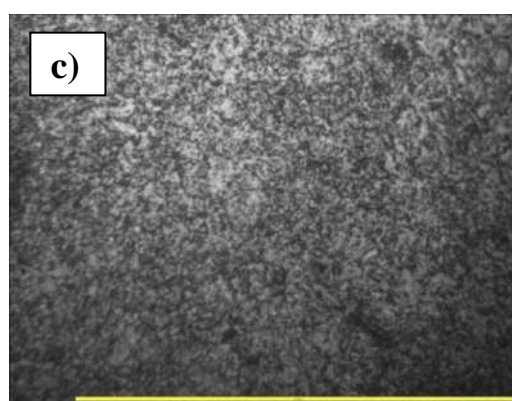
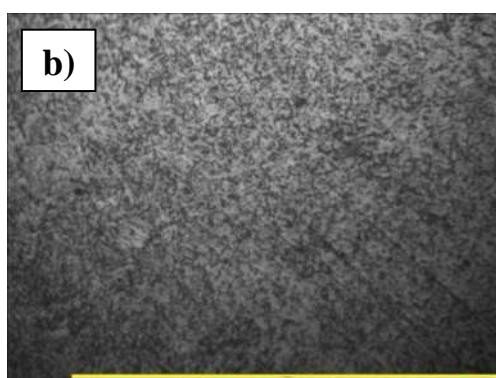
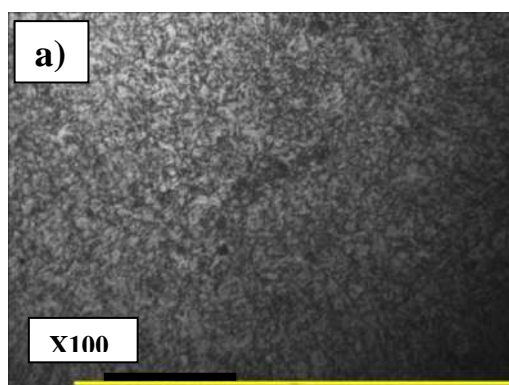
III.5. Examens micrographiques

Les observations métallographiques de la Figure III.9 n'ont pas révélé de différences majeures dans la microstructure du matériau étudié qui pourrait être revendiquée comme responsable de différences importantes dans les propriétés mécaniques de l'acier APIN 80; il s'agit d'une structure ferrito-perlitique pour l'acier brut de livraison ou revenu.

Les rapports relatifs aux études réalisées par [10-12] , ont montré que la cémentite (Fe_3C) se comporte comme une zone disponible pour les réactions cathodiques, elle pourrait servir de cathode dans les cellules micro-électrochimiques en raison de son potentiel plus positif que celui de la ferrite. En conséquence, la vitesse de corrosion de la ferrite, qui jouerait le rôle d'anode, est ainsi accélérée.

De nombreuses enquêtes [13-16] avaient démontré que la microstructure de l'acier joue un rôle important dans la corrosion. La plupart des chercheurs ont montré que les aciers au

carbone à microstructure ferrito-perlitique présentent une meilleure résistance à la corrosion que ceux ayant une microstructure martensitique ou bainitique [17].



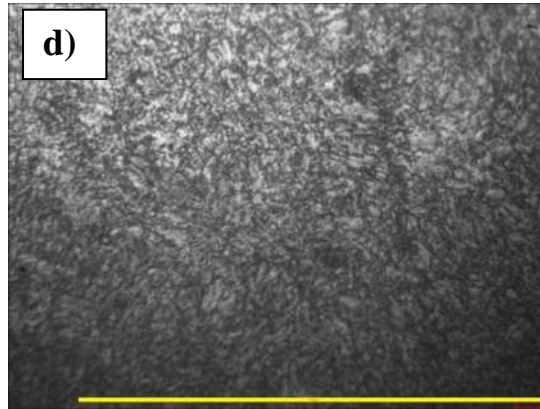


Figure III.9. Microstructure de l'acier API N80 vue par microscope optique :
a) Brut de livraison, b) Tr=200°C, c) Tr=400°C, d) Tr=500°C.

III.6. Conclusion :

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X de l'acier API N80 brut de livraison et celui revenu à différentes températures révèle la présence de quatre pics prononcés relatifs à la ferrite cubique centrée de paramètre de maille $a = 2,867\text{\AA}$. Aucun pic relatif à la cémentite n'a pu être observé. Les diagrammes (DSC) montrent l'existence de deux pics endothermiques, l'un entre 200 à 400 °C attribué à la dissolution de la cémentite (Fe_3C), l'autre vers 720°C lié à la dissolution de la ferrite et la formation complète de la phase γ ; le pic exothermique à 630°C est du à la transformation perlitique, au dépend de la phase ferritique α . Les résultats obtenus au terme de l'étude que nous avons entreprise et qui a porté sur la corrosion des pipes API N80 en milieu eau de l'Albien se résument comme suit :

L'analyse des specters de diffraction des rayons X de l'acier API N80 brut de livraison et celui revenu à différentes températures révèle la présence de quatre pics prononcés relatifs à la ferrite cubique centrée de paramètre de maille $a = 2,867\text{\AA}$.

L'évolution structurale de l'acier en fonction de la température à été réalisée à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage, les diagrammes (DSC) montrent l'existence de deux pics endothermiques, l'un entre 200 à 400 °C attribué à la dissolution de la cémentite (Fe_3C), l'autre vers 720°C lié à la dissolution de la ferrite et la formation complète de la phase γ ; le pic exothermique à 630°C est du à la transformation perlitique, au dépend de la phase ferritique α .

L'analyse par DSC permet également le calcul de l'énergie d'activation E_{act} de la formation de la phase γ , elle est estimée à $105,12 \pm 49,92 \text{ KJ.mol}^{-1}$ pour l'acier API N 80.

La dureté de l'acier diminue au fur et à mesure que la température de revenu augmente entraînant un adoucissement de l'acier dû à la suppression des distorsions.

Une baisse légère de la déformation pour les basses températures de revenu a été enregistrée, elle s'accroît pour les plus hautes températures, le revenu supprime complètement ou partiellement les contraintes internes, la suppression de ces dernières est d'autant plus complète que la température de revenu est plus élevée.

Références :

- [1] R. Zapala, B.Kalandyk & P.Wawro, Effect of Tempering Temperature on the Mechanical Properties of Cast L35HM Steel. *Archives of Foundry Engineering*, 17(2017), 151–156.
- [2] E. F. Bertaut, Raies de Debye–Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallographica*, 3(1950), 14–18.
- [3] A. Di schino, J. m. Kenny, Effects of grain size on the corrosion behavior of refined AISI 304 austenitic stainless steels, *J. Mater. Sci. Lett.*, 21(2002)1631-1634
- [4] V. Dudko, A.Belyakov, & R. Kaibyshev,. Effect of Tempering on Mechanical Properties and Microstructure of a 9% Cr Heat Resistant Steel. *Materials Science Forum*, 706-709 (2012), 841–846.
- [5] A. Y.Kipelova, A. N. Belyakov, V. N. Skorobogatykh, I. A. Shchenkova, & R. O. Kaibyshev, Tempering-induced structural changes in steel 10Kh9K3V1M1FBR and their effect on the mechanical properties. *Metal Science and Heat Treatment*, 52(2010), 100–110.
- [6] CAU Laurent ,Contribution à l'étude des transformations de phases et du comportement mécanique d'aciers non alliés à hautes températures après chauffage rapide par conduction électrique, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995
- [7] M. Starink, . The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 404(2003), 163–176.
- [8] A. Sadok , Z. Semari, influence des traitements de revenu sur les caractérisations mécanique d'un acier rapide , *Ann .chim.sci.Mat.*, 26(2001) 13-202001, 26
- [9] H. Babaei, K. Amini, A. Shafyei, The effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure of the AISI 422 martensitic stainless steel, *MECHANIKA.*,22(2016) 576–580
- [10] W. Liu, H. Zhang, Z. Qu, Y. Zhang, & J. Li, Corrosion behavior of the steel used as a huge storage tank in seawater. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(2009) 965–973
- [11] J. Mora-Mendoza, & Turgoose, S. Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions. *Corrosion Science*, 44(2002) 1223–1246.
- [12] J. B. Sun, G. A. Zhang, W. Liu, & Lu, M. X. The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution. *Corrosion Science*, 57(2012) 131–138.

- [13] S. Al-Hassan, B. Mishra, D. L. Olson, & M. M. Salama, Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide. *CORROSION*, 54(1998) 480–491.
- [14] D. A. López, S. N. Simison, & S. R. Sánchez, The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole. *Electrochimica Acta*, 48(2003) 845–854.
- [15] D. López, W. Schreiner, S. Sánchez, & S. Simison, . The influence of inhibitors molecular structure and steel microstructure on corrosion layers in CO₂ corrosion. *Applied Surface Science*, 236(2004) 77–97.
- [16] J. Mora-Mendoza, & S. Turgoose, Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions. *Corrosion Science*, 44(2002) 1223–1246.
- [17] C. A. Palacios, & J. R. Shadley, Characteristics of Corrosion Scales on Steels in a CO₂-Saturated NaCl Brine. *CORROSION*, 47(1991)122–127.

Chapitre IV

Etude électrochimique

Chapitre IV: Etude électrochimique

Introduction :

Comme la corrosion est l'interaction entre la surface d'un matériau et son environnement, dans ce chapitre nous allons tout d'abord faire une analyse chimique de l'eau de l'Albien afin de déterminer sa nature, les résultats obtenus par les différentes méthodes d'investigations seront regroupés dans deux grandes parties. Dans la première nous allons exposer les résultats des analyses électrochimiques réalisés sur des échantillons de pipes ayant subi un traitement thermique de revenu isotherme de une heure à différentes températures (200, 400 et 500°C) en milieu eau de l'albien et en présence d'un gradient de température. La détermination de la nature du dépôt de corrosion recueillis sur un pipe retiré du puits après 2 années d'exploitation a été possible grâce à la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'inhibition de la corrosion sera largement discutée dans la seconde partie de ce chapitre, il s'agit en fait de l'étude de l'effet des dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ et du 5 méthyl-1H-benzotriazol sur la corrosion de l'acier API N 80 en milieu eau de l'Albien. L'efficacité inhibitrice de chaque composé a été évaluée en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Partie IV.1 : Etude de la corrosion du pipe APIN80 en milieu eau de l'Albien

IV.1.1. Analyse chimique de l'eau :

Comme la corrosion est un phénomène où la nature du milieu joue un rôle essentiel dans le processus, l'analyse du milieu est de ce fait indispensable ; les résultats de l'analyse chimique de l'eau sont reportés dans le tableau IV.1.1, ces résultats correspondent à des valeurs moyennes sur plusieurs mesures faites sur des échantillons d'eau du puits OKJHA3 de la région de Haoud Berkaoui, D'après les résultats de l'analyse on constate qu'il s'agit d'une eau chlorurée riche en phosphates et bicarbonates.

Les valeurs des indices de Larson ($LI = pH - pH_s = 1.02$) et de Ryznar ($RI = 2pH_s - pH = 5.55$) montrent que cette eau n'est pas corrosive mais plutôt entartrante.

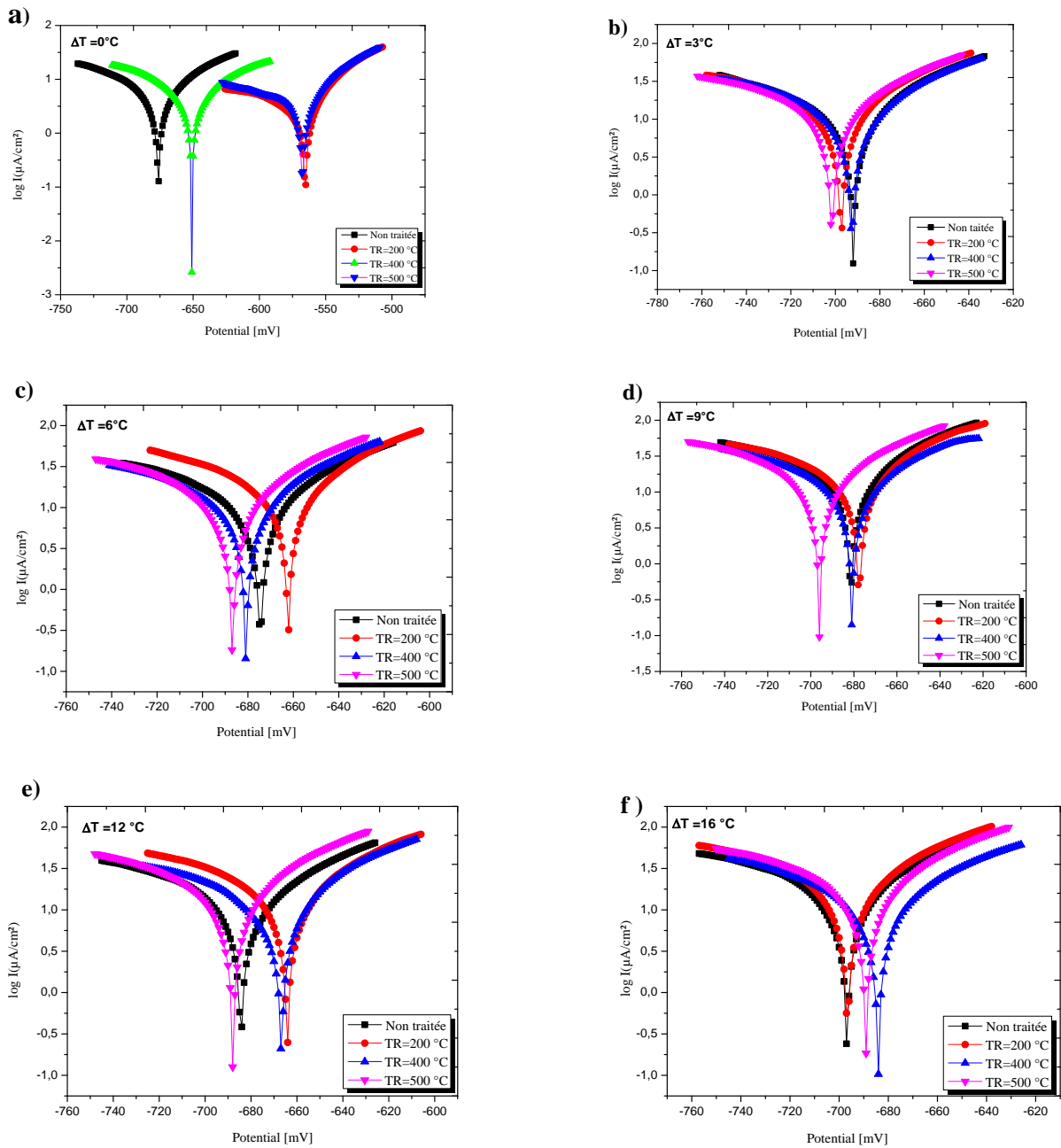
Tableau IV.1.1. Résultats de l'analyse chimique de l'eau de l'Albien

Elements	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	pH	pH _s
Composition (mg/l)	175.56	92.82	284.28	33	526.85	561.14	150.14	11.85	7.79	6.77

IV.1.2. Etude électrochimique de la corrosion du pipe API N80 en milieu eau d'albien

IV. 1.2.1. Courbes de polarisation:

Les figures IV.1.1 représentent les courbes de polarisation potentiodynamique typique d'un pipe API N80 dans de l'eau Albienne à différents gradients de température. L'extrapolation des droites de Tafel, cathodique et anodique de ces figures, jusqu'au potentiel de corrosion (E_{corr}) a permis de calculer les paramètres cinétiques de corrosion (i_{corr} , E_{corr} , b_a et b_c). Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier brut de livraison et ceux ayant subi un revenu à différentes températures sont reportées dans le tableau IV.1.2.



Figures IV.1.1. Courbes de polarisation de l'acier API N80 brut de livraison et revenu à différentes températures et à différents gradients de températures :

a) $\Delta T=0^\circ\text{C}$, b) $\Delta T=3^\circ\text{C}$, c) $\Delta T=6^\circ\text{C}$, d) $\Delta T=9^\circ\text{C}$, e) $\Delta T=12^\circ\text{C}$, f) $\Delta T=16^\circ\text{C}$.

Tableau IV.1.2. Paramètres électrochimiques et efficacité du traitement de revenu pour différents gradients de température de l'acier API N80 dans l'eau albienne.

Gradient de la Température (°C)	Température de Revenu (°C)	E_{corr} (mv)	b_a (mv/dec)	- bc (mv/dec)	i_{corr} (μ Acm ⁻²)	Vitesse de Corrosion V (μ m/y)
$\Delta T=0$	Non traitée	-676,3	74,6	104,6	5,6451	66,02
	200	-565.5	44.7	163.6	3.1637	37.00
	400	-651.0	53.8	59.7	3.2252	37.72
	500	-567.4	58.8	263.7	4.7198	55.20
$\Delta T=3$	Non traitée	-691.8	67.4	109.6	10.9596	128.1
	200	-697.4	57.7	88.7	10.1174	118,3
	400	-692.6	66,7	96,6	9,9807	116,7
	500	-701.5	64.3	91.3	10.5998	123,9
$\Delta T=6$	Non traitée	-674.7	74,7	111,6	11,2376	131,4
	200	-662.1	47.9	62.0	9.3889	109,8
	400	-680,6	49,1	72,3	7,2869	85,23
	500	-686,9	50,7	65,7	8,0118	93,70
$\Delta T=9$	Non traitée	-681,3	53,4	74,2	11,4212	133,5
	200	-677,6	50,0	76,6	11,0538	129,2
	400	-680,8	59,0	78,3	9,1917	107,5
	500	-696,1	62,3	80,7	12,1969	142,6
$\Delta T=12$	Non traitée	-684,2	80,5	112,2	12,7339	148,9
	200	-664,2	54,6	70,0	10,5654	123,5
	400	-666,9	55,5	89,4	9,2195	107,8
	500	-688,0	71,4	108,9	14,9331	174,6
$\Delta T=16$	Non traitée	-696,9	76,1	114,7	16,1128	188,4
	200	-696,6	62,3	81,9	15,1511	177,2
	400	-684,2	77,2	102,1	11,9362	139,6
	500	-689,1	66,7	89,0	15,9677	186,7

IV. 1.2.2. Effet du gradient de température sur la corrosion du pipe API N80 en milieu eau de l'albien

Nous avons représenté sur la figure IV 1.3 la variation de la vitesse de corrosion des échantillons de pipes pour différents traitement de revenu en fonction du gradient de température. La vitesse de corrosion croit à mesure que le gradient de température augmente, ce comportement est le même pour les aciers, brut de livraison ou revenu.

Le gradient de température (auquel le pipe API N80 est soumis dans les conditions réelles d'exploitation des puits produisant de l'eau Albienne) entraîne une augmentation non négligeable du taux de corrosion; l'acier a tendance à être peu résistant à la corrosion à mesure

que le gradient température augmente. Il est bien connu que la température affecte le taux de corrosion, la solubilité des solides sur les parois internes du pipe; de graves problèmes mécaniques de tensions peuvent survenir dans les conduites en raison des variations de température, principalement parce que le dépôt corrosion est de nature hétérogène [1].

Le rôle de la température dans le phénomène de corrosion de nos échantillons sera discuté avec plus de détail dans le paragraphe suivant. Notons par ailleurs que, pour l'eau de l'Albien, l'effet des ions Cl^- semble plus néfaste que celui des ions SO_4^{2-} en raison de leur taille relativement petite et de leur forte électronégativité, ce qui accélérera la vitesse de dissolution de l'acier.

IV. 1.2.3. Influence du traitement thermique de revenu sur la corrosion du pipe API N80 en milieu eau de l'Albien :

L'analyse des résultats des essais électrochimiques montre que pour un gradient de température donné, la densité du courant de corrosion (i_{corr}) diminue à mesure que la température de revenu augmente (sauf pour la température de 500°C) (Figure IV.1.1) ,alors que le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace vers les valeurs les plus positives. La vitesse de corrosion diminue de façon appréciable à mesure que la température du revenu augmente (Figure IV.1.2).Ces résultats sont semblables à ceux de [2,3].Le traitement thermique est un moyen efficace d'améliorer la résistance à la corrosion des aciers [4-6].

Le revenu agit de deux manière sur la tenue à la corrosion des aciers, il permet l'élimination des contraintes résiduelles présentent au sein du matériau, qui peuvent être des sites préférentiels d'attaque, comme il peut provoquer une modification de la taille des grains. Le joint de grain agit comme une barrière physique contre la corrosion, la petite taille des grains crée davantage de joints, ce qui ralentit le taux de corrosion dans la microstructure à petits grains par rapport à celle à grains grossiers, il semble enfin que le revenu améliore la résistance à la corrosion des pipes API N80 en milieu eau de l'albien.

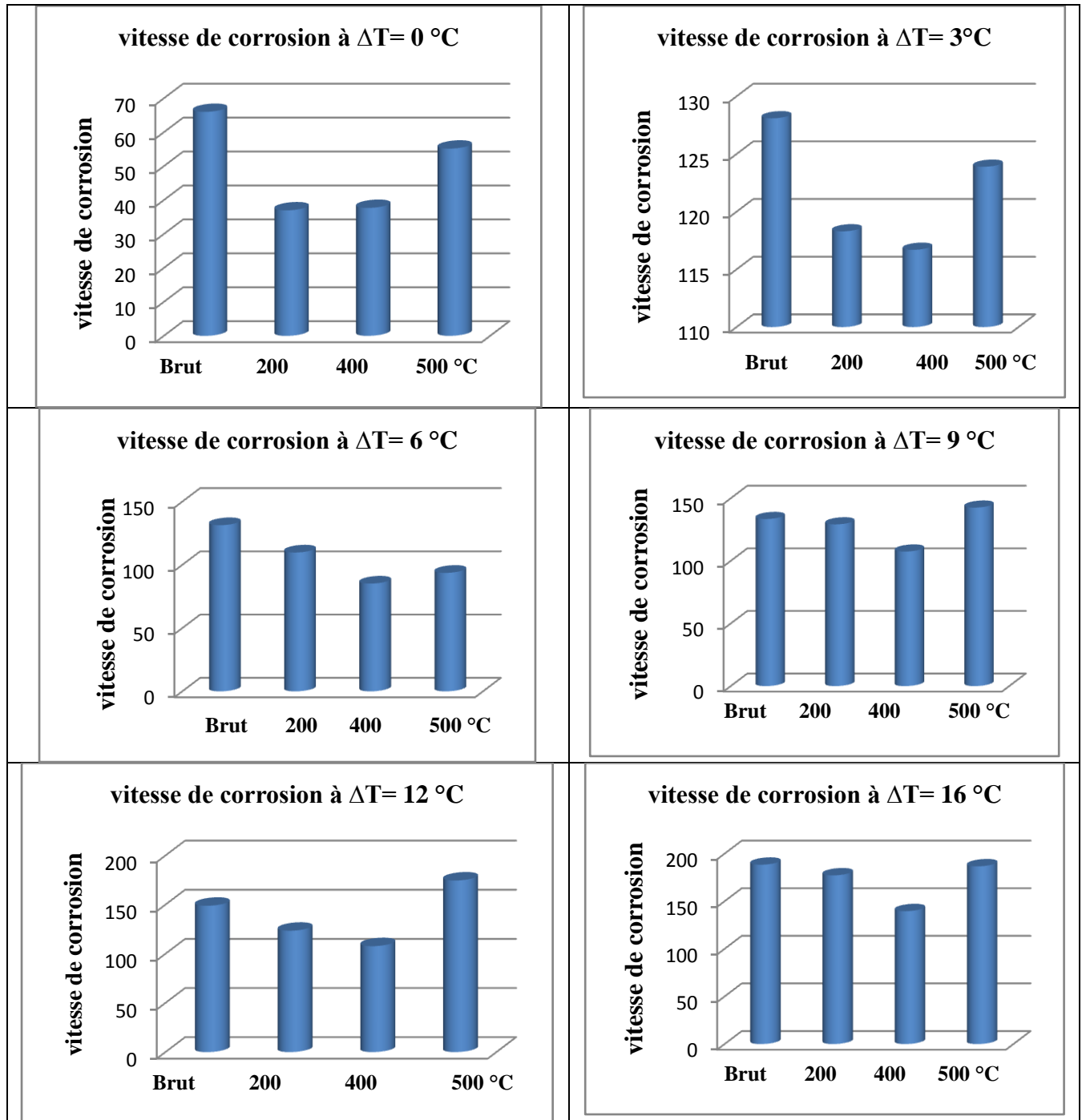


Figure IV.1.2. Variation de la vitesse de corrosion en fonction du traitement du revenu.

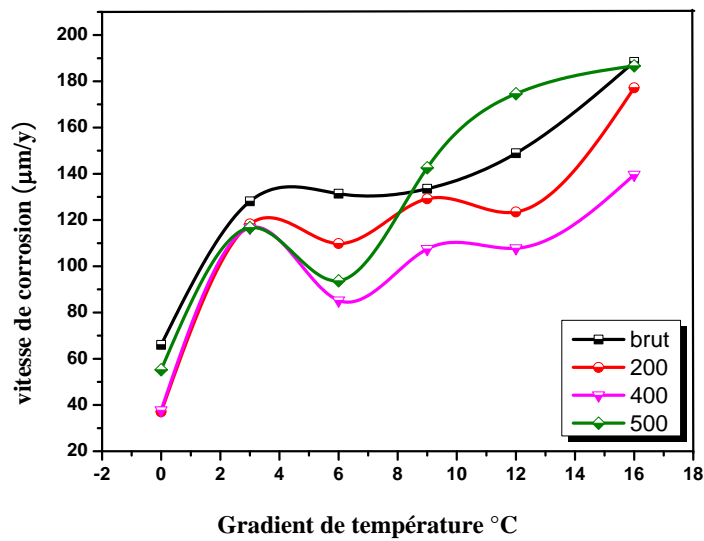


Figure IV.1.3. Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau Albien à différents gradients de températures.

IV.1.3. Détermination de la nature des dépôts de corrosion

Afin de déterminer la nature des composés des dépôts de corrosion observés sur les pipes API N80 retirés du puits après deux années d'exploitation, nous avons procédé à un prélèvement par grattage sur les surfaces interne et externe du pipe, d'échantillons à analyser. Nous avons également collecté des produits recueillis sur des zones gravement affectées par la corrosion. L'analyse des différents dépôts a été réalisée d'abord par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR puis par diffraction des rayons

IV.1.3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier:

L'importance de la spectroscopie FTIR est due au fait qu'elle est sensible à tous les produits qu'ils sont amorphes ou cristallins. Il convient de rappeler que nous avons comparé les oxydes, les carbonates, les sulfates et les mélanges complexes avec des produits de laboratoire ayant servi à obtenir des spectres FTIR de référence, ce qui présente l'avantage d'avoir des résultats dans les mêmes conditions d'enregistrement que celles de nos produits de corrosion.

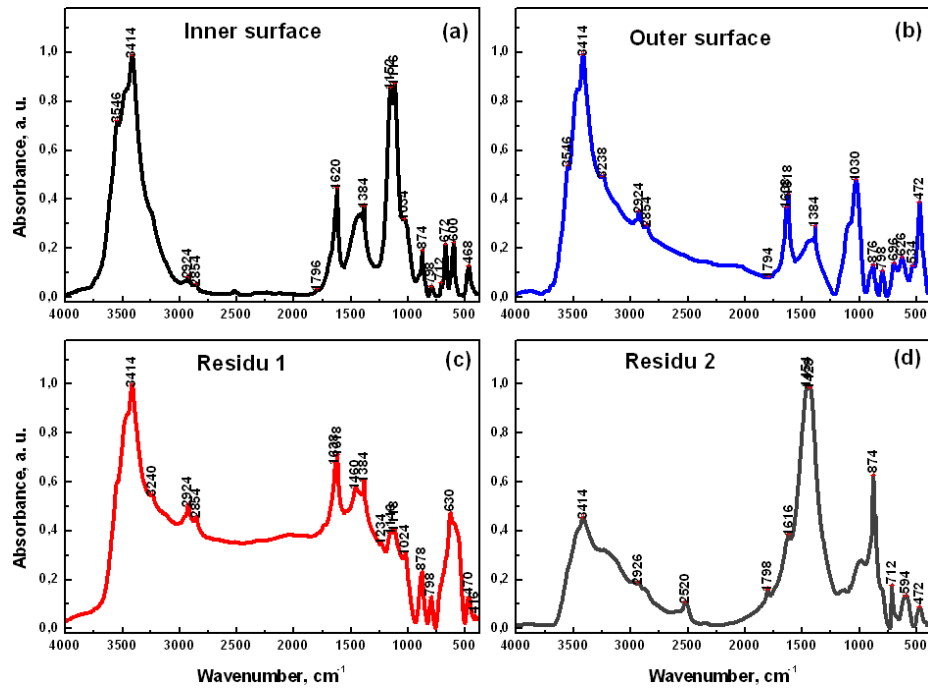


Figure IV.1.4. Spectres d'absorption FTIR des produits de corrosion collectés sur: (a) surface interne, (b) surface externe, (c) residu1, (d) residu2.

Sur Les figures IV.1.4.a et IV.1.4.b sont montré les spectres d'absorption FTIR des produits de corrosion collectés sur la partie intérieure et extérieure du pipe. Sur les figures IV.1.4.c et IV.1.4.d sont représentées celles des produits recueillis de zones gravement affectées par la corrosion, nous les appelons residu1 et residu 2.

Afin de procéder à la comparaison des résultats de l'analyse nous avons superposé sur les différents spectres FTIR des échantillons analysés, ceux des composés suivants : CaSO_4 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, SiO_2 et FeCO_3 , les résultats sont représentés sur les figures IV.1.4.a, IV.1.4.b, IV.1.4.c et IV.1.4.d.

Les spectres d'absorption FTIR de CaSO_4 , et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ sont, dans la région de 500-3800 cm^{-1} , semblables à ceux des produits de corrosion de la surface interne des API N80, ceci indique la présence de groupes fonctionnels similaires. Les dépôts de corrosion de la surface interne du pipe présente des pics à 468, 600, 672, 712, 798, 874, 1034, 1116, 1152, 1384, 1620, 1796, 2854, 2924, 3414 et 3546 cm^{-1} , ceux de la surface externe présentent des pics à 472, 534, 626, 696, 798, 876, 1030, 1384, 1618, 1638, 1794, 2854, 2924, 3238, 3414 et 3546 cm^{-1} . Les pics à 880 et 1384 cm^{-1} indiquent la présence du groupe nitrate.

La figure IV.1.4.c montre que le résidu1 contient des composés similaires à ceux formés sur la partie extérieure du pipe API N80, sur cette figure nous constatons l'existence d'une large bande d'absorption comprise entre 550 et 750 cm^{-1} , que nous avons attribué au groupement C-S ou C-Cl .Pour le résidu 2, la comparaison des spectres FTIR de la figure IV.1.4.d donne une très bonne satisfaction, le résidu 2 semble contenir du FeCO_3 et du $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Les pics d'absorbance à 470 cm^{-1} et 800 cm^{-1} révèlent la présence de quartz.

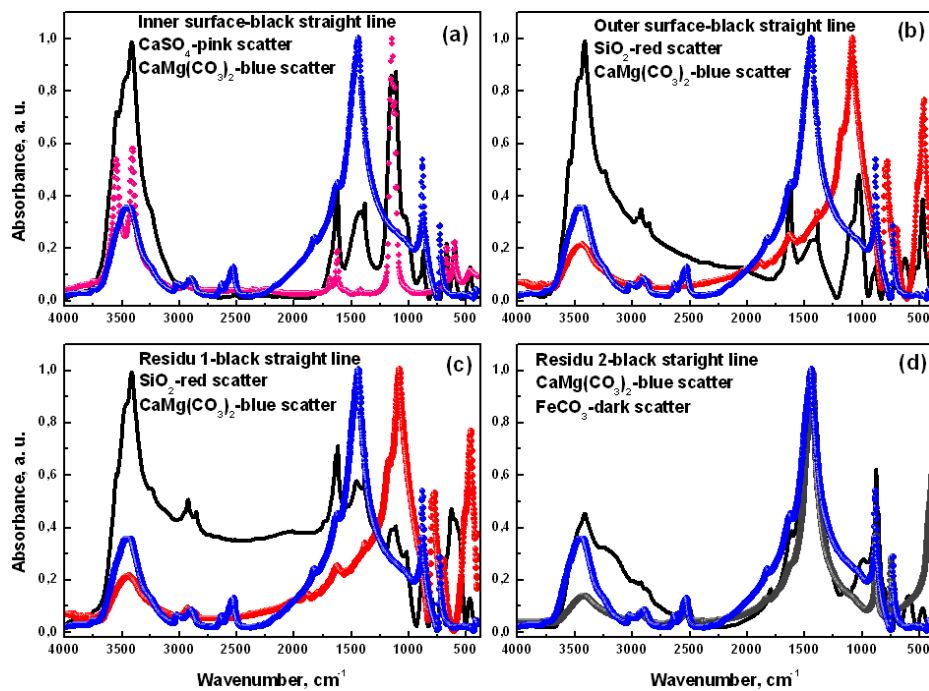


Figure IV.1.5. Spectres d'absorption FTIR du dépôt de corrosion recueilli sur: (a) surface interne avec le spectre FTIR de CaSO_4 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (b) surface externe avec le spectre FTIR de SiO_2 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (c) residu1 avec le spectre FTIR de SiO_2 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (d) residu2 avec le spectre FTIR de FeCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Tableau IV.1.3. Attribution des bandes des modes de vibration fondamentaux dans les minéraux sulfate, carbonates, nitrates, sels minéraux SiO₂ minéraux et d'autres groupes chimiques (en cm⁻¹).

Groupes Chimiques /mineral	Bandes d'absorption	Références
CO₃²⁻	728-880-1438-1618-1822-2524- 2628	[2, 3]
SO₄²⁻	602-674-1122-1145-1620	[2, 3]
Si-O, Si-O-Si (SiO₂)	458-694-778-796-1082-1168-1624	[4]
NO₃⁻	880-1384	[5]
CH₂ – (v_s, v_{as})	2854-2924	[6]
Eau adsorbée	1638-3020-3548	[7, 8]

Dans le but de révéler la présence des oxydes de fer dans le dépôt de corrosion, nous avons exploité les spectres FTIR dans la zone comprise entre 400 et 900 cm⁻¹ figure IV.1.5; cette zone représente le domaine de signature de ces minéraux [9, 10].

L'analyse de la figure IV.1.6 révèle la présence de l'hématite (absorbance FTIR vers environ 470 cm⁻¹); de la magnétite (absorbance FTIR vers 800 - 890 cm⁻¹) et de la goethite (absorbance FTIR vers 800 - 890 cm⁻¹). La magnétite et la goethite se retrouvent dans le résidu 1 et les parois internes et externe du pipe API N80. Une Remarque s'impose concernant la valeur de l'absorbance FTIR de l'hématite qui peut chevaucher avec celle du quartz.

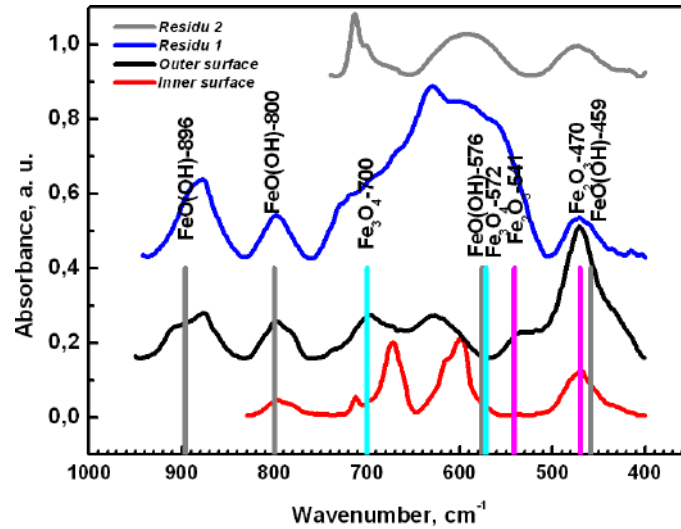


Figure IV.1.6. Spectres d'absorption FTIR des produits de corrosion dans le domaine de signature de l'hématite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4) et la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$).

IV.1.3.2. Analyse par diffraction des rayons X:

Les diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur les dépôts de corrosion de la surface interne, de la surface externe, du résidu 1 et du résidu 2 sont montrés sur la figure IV.1.7. Les résultats de l'analyse montrent que le dépôt de corrosion est constitué des produits cristallins suivants : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, FeCO_3 , CaCO_3 , CaSO_4 et SiO_2 (fichiers JCPDS n° 03-862, n°03-0800, n°17-0536, n°02-0837, n°03-0569, n°37-1496 et n°02-0471 respectivement).

Le quartz SiO_2 n'a été trouvé que sur la surface externe, l'eau qui s'écoule à l'extérieur du pipe n'est pas filtrée, elle contient donc du quartz qui provient du sol.

Le dépôt est hétérogène, il est constitué des mêmes espèces que celles trouvées par Z.Tang et al. [11]. L'étude menée par ces auteurs a montré que les produits de corrosion trouvés sur la surface interne des pipes en fonte non doublée après contact pendant un an avec une eau de qualité variable (mélanges d'eaux souterraines, superficielles et salines) sont: FeCO_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 ; la qualité de l'eau ne peut à elle seule expliquer la variation du comportement à la corrosion [1].

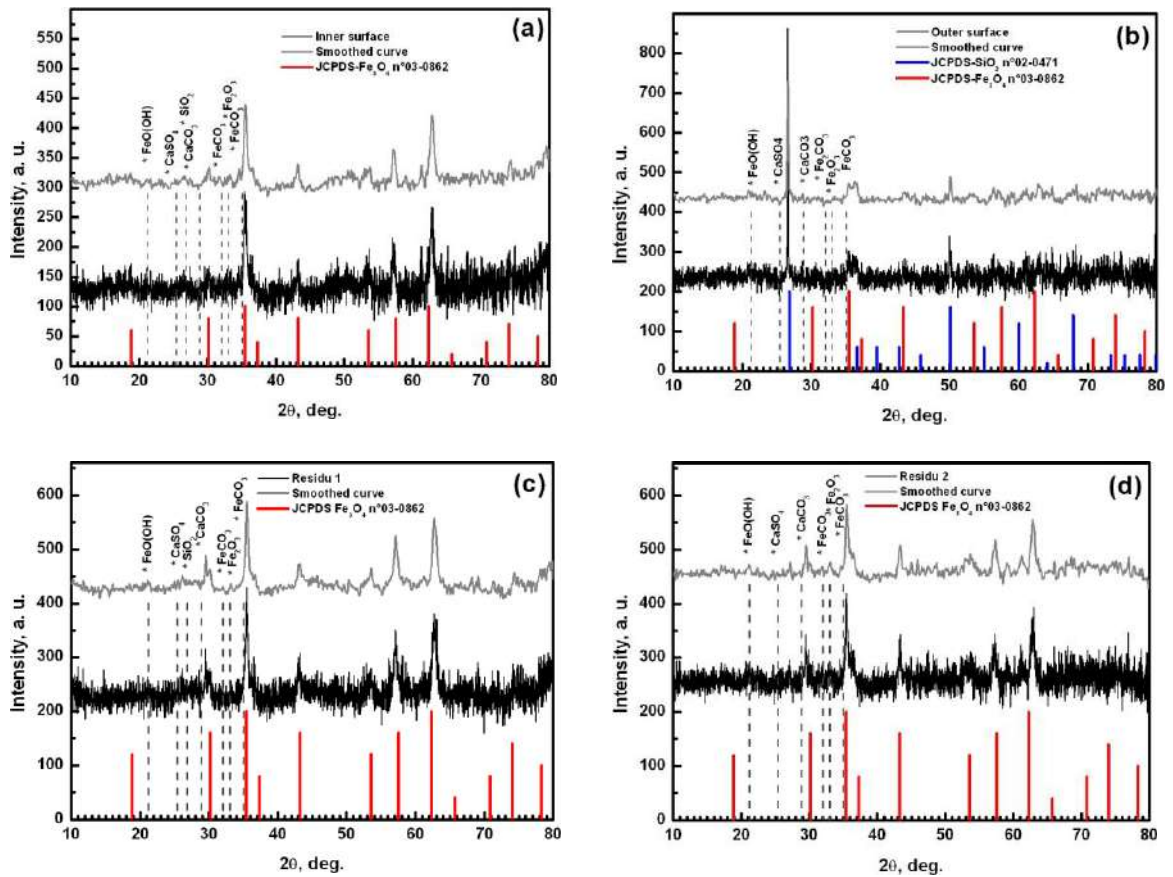


Figure IV.1.7. Spectres DRX des produits de corrosion de:

(a) surface interne, (b) surface externe, (c) résidu1, (d) résidu 2.

Pour les pipes API N80 et pour une qualité Albienne de l'eau, la formation de CaSO_4 et de CaCO_3 (ou $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) est inévitable du fait de la présence des ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} et HCO_3^- dans l'eau. Les pics à intensité maximale observés sur les figures IV.1.7. (a), (b) et (d) relatifs à la surface interne, au résidu 1 et au résidu 2 sont dus à la présence de Fe_3O_4 . Les résultats obtenus par DRX corroborent tout à fait ceux de l'analyse FTIR.

La formation de l'un ou l'autre des différents composés de corrosion dépend fortement de la température laquelle étant variable le long de la profondeur des puits et qui affecte les propriétés de la solution (viscosité de l'eau) entraînant l'augmentation du transport des réactifs de/ou vers la surface métallique, donc augmentation de la vitesse de corrosion [12, 13].

De plus, le taux d'oxydation du fer ferreux et les propriétés thermodynamiques (coefficient d'activité, solubilité, etc.) des ions spécifiques de l'eau albienne sont également affectés par le changement de température. Ces changements peuvent affecter de manière significative la nature du dépôt de corrosion, le dépôt est alors hétérogène, par conséquent les propriétés

physiques du dépôt (coefficients thermiques d'expansion et densités) diffèrent d'un composé à un autre, le pipe est ainsi soumis à des contraintes mécaniques de deux origines différentes : Les unes liées aux différences de dilatation thermique entre le métal et les différents composés du produit de corrosion, les autres liées à la différence de volume entre ces mêmes composés et le métal.

IV.1.3.3. Viscosité de l'eau :

La viscosité de l'eau ou d'un fluide est définie comme étant l'ensemble des phénomènes de résistance à l'écoulement qui ont eu lieu au sein de la matière constituant le fluide.

La viscosité de l'eau est donnée par la relation :

$$\mu = \frac{\mu_0}{1+aT+bT^2} \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.1.1})$$

Où $\mu_0 = 1,161 \times 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-1}$, $a = 0,033368 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $b = 0,00022 \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$

Elle dépend donc de la température, il est facile de constater que plus la température augmente, plus la viscosité diminue, et plus la capacité de l'eau à s'écouler facilement augmente, ceci implique un transport accru des réactifs et des produits (les ions Fe^{2+} en particulier) vers ou de la surface métallique en raison d'une diffusion accrue, impliquant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion[12,13].

IV.1.3.4. Dilatation thermique :

On sait que lorsqu'un matériau isotrope subi une variation de température ses dimensions varient proportionnellement à la variation de température $\Delta\theta$:

Soit L_0 la longueur initiale du matériau, sous l'effet d'une variation de température :

$$\Delta L = L - L_0 \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.1.2})$$

Sa longueur devient L , elle est donnée par la relation

$$L = L_0(1 + \alpha\Delta\theta) \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.1.3})$$

La variation relative de longueur du matériau du à une variation de température $\Delta\theta$ sera donnée par la relation :

$$\Delta L/L_0 = (L-L_0)/L_0 = \alpha \Delta\theta \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.1.4})$$

Dans laquelle α représente le coefficient de dilatation thermique linéaire, il est exprimé en (K^{-1}) ou en (C^{-1}), c'est une des caractéristiques physiques des métaux et composés.

Comme le dépôt est hétérogène alors les différents composants du produit de corrosion ont différents coefficients de dilatation thermique comparés au métal (α_i indiqué dans le tableau IV.1.4.)

Tableau IV.1.4. Coefficients de dilatation thermique α_i .

Minéral/oxyde	Fe $_{\alpha}$	Fe $_3$ O $_4$	Fe $_2$ O $_3$	FeCO $_3$	FeO(OH)	CaSO $_4$	CaMg(CO $_3$) $_2$
α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [20-100 $^\circ\text{C}$]	12,5	8.92	8.53	64,4	2.3-4.05	7.22	28.05

En exploitant la propriété de la dilatation thermique des matériaux, on peut calculer le taux de contraction ou de compression entre les différents composés du produit de corrosion et le métal, pour une variation de température donnée, par la relation suivante :

$$\tau_{i/j}(\%) = \frac{\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_i - \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_j}{\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_j} = \frac{\alpha_i \Delta \theta_i - \alpha_j \Delta \theta_j}{\alpha_j \Delta \theta_j} \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.1.5})$$

Lorsque la température du métal constituant le pipe (cas du fer), varie de $\Delta \theta_i$, celle des composés constituant le dépôt varie de la même grandeur, donc pour une variation de température équivalente ($\Delta \theta_i = \Delta \theta_j$) la relation permettant d'exprimer le taux de contraction ou de compression devient:

$$\tau_{i/j}(\%) = \frac{\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_i - \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_j}{\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_j} = \frac{\alpha_i - \alpha_j}{\alpha_j} \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.1.6})$$

Avec cette nouvelle écriture on constate que le fer (pour lequel $\alpha = 12.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$) se contracte ou se dilate de plus de 46 % que Fe $_2$ O $_3$ ($\alpha = 8.53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$) et de plus de 40% que Fe $_3$ O $_4$ ($\alpha = 8.92 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$). Plus la disparité entre les coefficients de dilatation est grande, moins l'oxyde devient adhérent lorsque la température varie. Ces différences provoquent des contraintes mécaniques liées aux variations de température ; ces contraintes d'origine thermique au sein du dépôt provoquent l'écaillage et la formation de fissures entraînant donc une dégradation rapide du pipe.

IV.1.3.5. Densité et rapport de Pilling- Bedworth (PBR) :

Partant toujours du fait que le dépôt est hétérogène, les différents composés ont donc

Tableau IV.1.5. Valeurs du rapport de Pilling-Bedworth (PBR).

Composants	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$	FeOOH/Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4$
Densité	5.25 / 7.87	5.17 / 7.87	4.26/7.87	5.25/5.17	4.26/5.25	4.26/5.17
Masse molaire	159.68/ 55.84	231.54/55.84	88.85/55.84	159.68/231.54	88.5/159.68	88.85/231.54
PBR	2.143	2.103	2.939	1.018	1.371	1.397

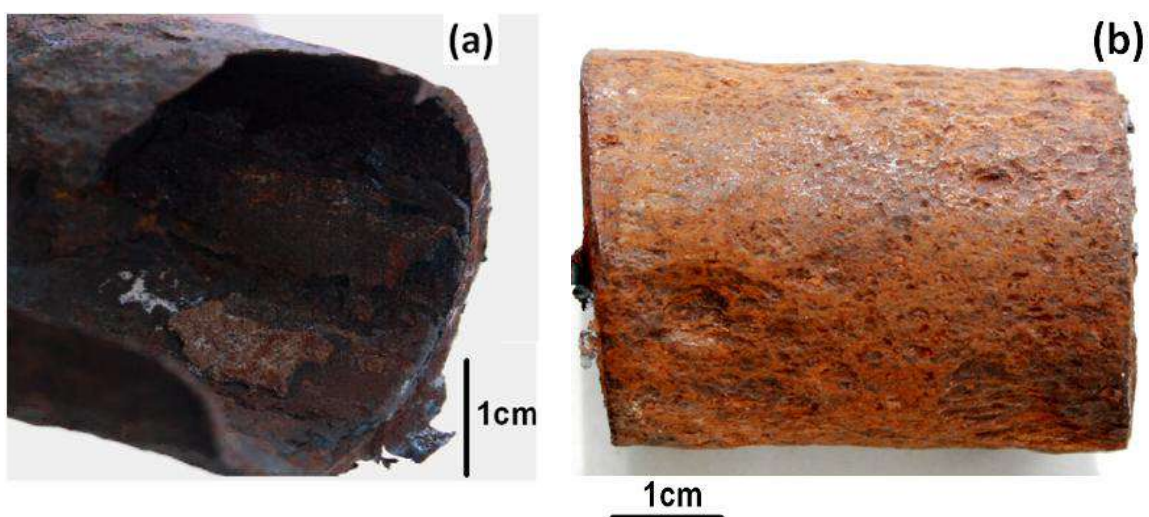


Figure IV.1.8. Vues macrographiques des états des pipes pour:
 (a) la surface interne, (b) la surface extérieure.

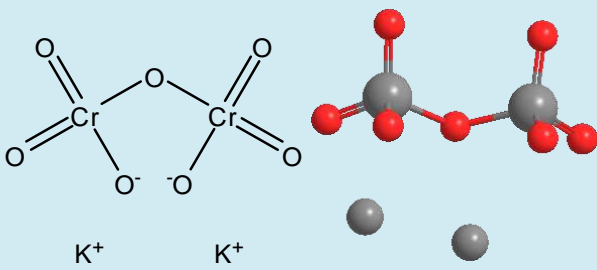
Partie IV.2: Etude de l'inhibition de la corrosion du pipe API N80 par les dichromates de potassium $K_2Cr_2O_7$ et le 5 methyl 1-H-benzotriazol

IV.2.1. Effet de l'inhibition du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ sur la corrosion de l'acier API N80 en milieu eau de l'Albien :

IV.2.1.1. Inhibiteur utilisé :

L'inhibiteur utilisé est le dichromate de potassium, appelé également bichromate de potassium sous forme cristaux orange à rouges. Les propriétés et la structure moléculaire de l'inhibiteur sont les suivantes (Tableau .IV.2.1) :

Tableau .IV.2.1. Propriétés et structure moléculaire du dichromate de potassium

Propriétés	Structure moléculaire du dichromate de potassium.
<p>Formule : $K_2Cr_2O_7$</p> <p>M = 294.19 g/mol</p> <p>Solubilité : 4,3 % (eau, 0 °C); 11,7 % (eau, 20 °C); 20,9 % (eau, 40 °C); 42 % (eau, 80 °C); 49,9 % (eau, 100 °C)</p>	

V.2.1.1.1. Courbes de polarisation:

Dans cette partie de l'étude, nous avons effectué des mesures potentiodynamique sur l'acier API N80 en milieu eau albienne, à différentes concentrations de $K_2Cr_2O_7$. Les échantillons ont été exposés au milieu corrosif pendant 40 min, à une température de 25°C. Les courbes de polarisation obtenues sont représentées sur les Figure IV.2.1.

$$E(\%) = \left(1 - \frac{I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}}\right) \times 100 \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.2.1})$$

Dans laquelle i'_{corr} et i_{corr} représentent les densités du courant de corrosion, en présence ou non d'inhibiteur respectivement ; ces grandeurs sont déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après 40 min d'immersion dans l'eau.

Dans le tableau IV.2.2 sont regroupées les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice (E%) calculées à partir des mesures de polarisations pour différentes concentrations de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu eau de l'albien.

Pour chacune des courbes de la figure IV.2.1, on distingue deux parties. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier, et une partie anodique qui représente l'oxydation de ce dernier. Dans le domaine cathodique, l'ajout de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ induit une diminution importante du courant partiel cathodique. Cette diminution est proportionnelle à la teneur en inhibiteur. Alors que dans le domaine anodique, l'ajout de l'inhibiteur provoque une diminution moins importante du courant partiel anodique, l'ajout de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation ceci indique clairement que le $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a un effet anodique, il peut donc être classé comme inhibiteur anodique en milieu eau de l'albien.

Tableau IV.2.2: Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier API N80 dans l'eau albienne à différentes concentrations de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Inhibitor conc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ppm)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{y}$)	E_{corr} (mv)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$-b_c$ (mV)	b_a (mV)	R_p (kohm.cm ²)	E (%)
Blanc	66,02	-676.3	5,6451	104.6	74.6	2.47	-
10 ppm	18.87	-465.5	1.6135	144.7	57.4	10.48	71,41
30 ppm	10.89	-568.4	0.9316	113.0	83.8	18.45	83,50
40 ppm	9.813	-600.7	0.8391	94.4	66.5	16.12	85,13
50 ppm	10.40	-604.2	0.8898	81.0	62.9	13.61	84,24
70 ppm	7.416	-656.4	0.6340	84.9	88.4	22.31	88,76

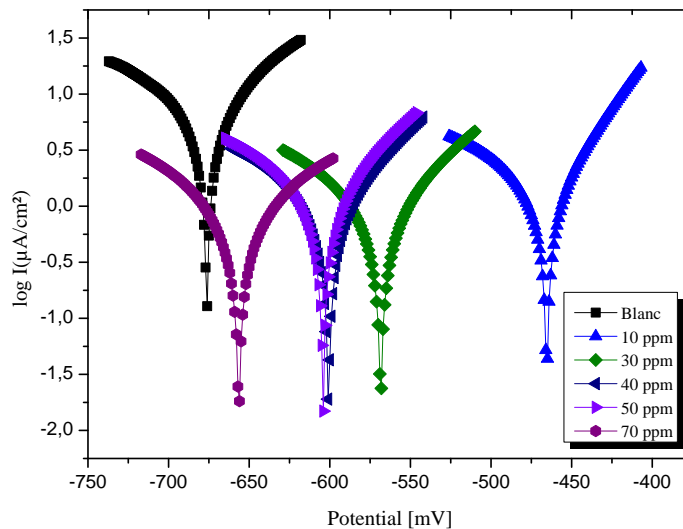


Figure IV.2.1. Courbes de polarisation du pipe API N80 en milieu eau de l'albien à $\Delta T = 0^\circ\text{C}$ et à différentes concentrations de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

L'analyse des données du tableau IV.2.2, montre que l'addition de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ modifie les valeurs de E_{corr} et que les densités du courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ croît, cette diminution des densités de courant cathodique est d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur est élevée. On note par ailleurs, que l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum de 88% à 70 ppm de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, cela conduit à la formation d'un film passif sur la surface métallique en présence de l'inhibiteur [14].

On note enfin que pour toutes les concentrations, l'utilisation de l'inhibiteur $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a donné une protection efficace dans l'eau albienne, ce résultat corrobore ceux trouvés par Loto et al [15, 16] quand à l'utilisation de cet inhibiteur.

V.2.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Pour confirmer les résultats de la polarisation potentiodynamique, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées sur l'acier immergé pendant 30 min dans de l'eau albienne, ces tests ont été réalisés à différentes concentrations de $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$. Sur la Figure IV.2.3. Représentant les parcelles de Nyquist, on constate que

chaque spectre comprend une boucle dont le diamètre augmente avec l'augmentation des concentrations de $K_2Cr_2O_7$, la résistance à la corrosion de l'acier API N80 est donc la meilleure pour une concentration de 70 ppm.

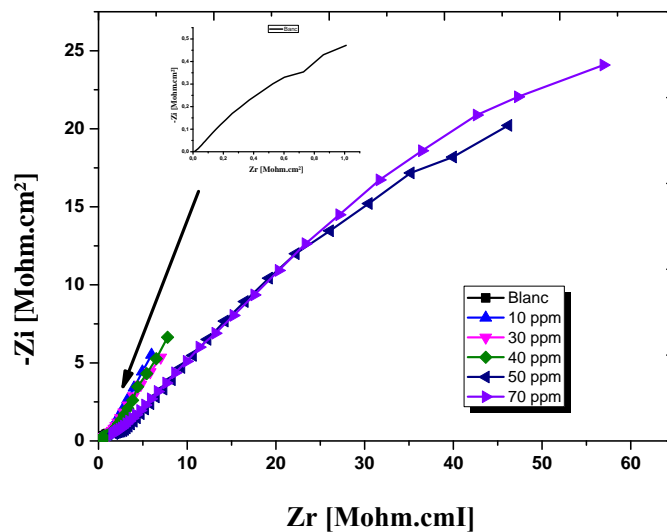


Figure IV.2.3. Diagrammes de Nyquist du pipe API N80 dans l'eau albienne à $\Delta T=0^{\circ}C$, sans inhibiteur et à différentes concentrations de $K_2Cr_2O_7$.

La figure IV.2.3 montre que les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, Pour les différentes concentrations comprises entre 10 ppm et 70 ppm eninhibiteur, nous avons obtenu une seule boucle capacitive; la taille des boucles augmente avec augmentation de la concentration de $K_2Cr_2O_7$. Ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène. Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont rassemblés dans le Tableau IV.2.3.

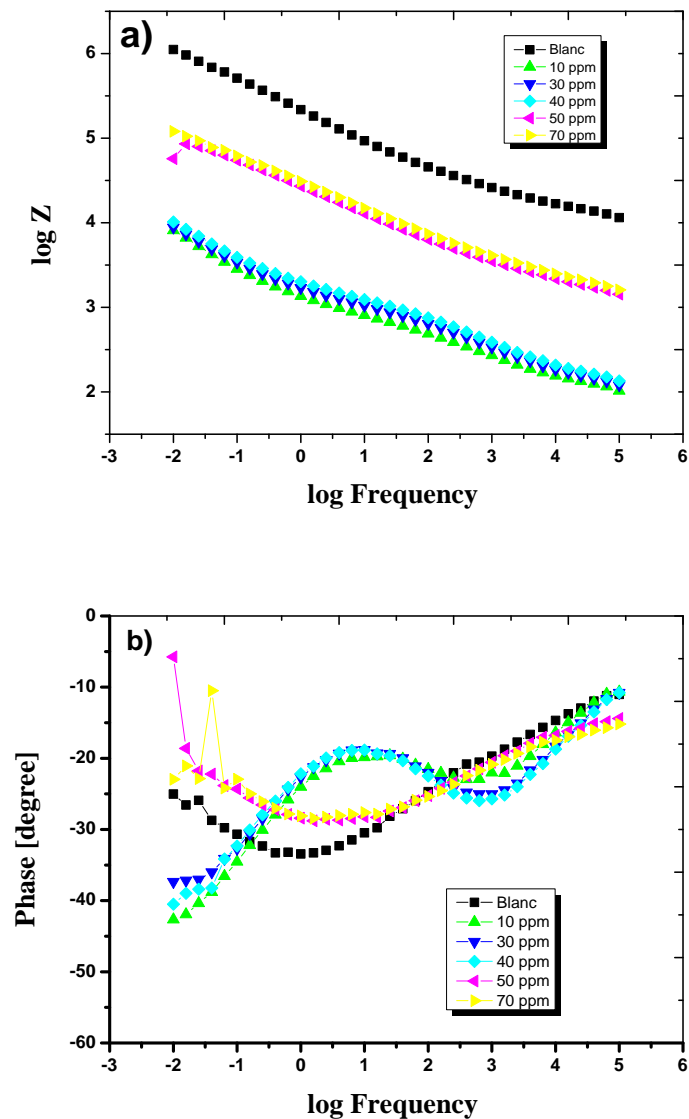


Figure IV.2.4. Diagrammes de Bode des aciers API N80 dans l'eau albienne:
 a) courbe caractéristique amplitude-fréquence,
 b) courbe caractéristique phase-fréquence

Sur La Figure IV.2.4.(a) relative au diagramme de Bode des aciers API N80 dans de l'eau Albienne, on constate que dans la gamme des basses fréquences, le module de l'impédance $|Z|$ augmente progressivement au fur et à mesure que la concentration de $K_2Cr_2O_7$ augmente, Le taux d'inhibition atteint un maximum approximatif de 88% pour une concentration de $Cr_2K_2O_7$ égale à 70 ppm. Le module de l'impédance $|Z|$ est le plus élevé pour une concentration $C = 70$ ppm et est le plus bas pour une concentration $C = 5$ ppm.

Tableau IV.2.3. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du pipe API N80 dans l'eau Albienne à différentes concentrations de $K_2Cr_2O_7$ et à $\Delta T=0^\circ C$, déterminés à partir des diagrammes de Nyquist.

Concentration de $K_2Cr_2O_7$ (ppm)	R_t (Ωcm^2)	C_{dl} ($\mu F cm^{-2}$)	η %
Blanc	25274,2	251 ,88	/
10	303,24	82,92	67,07
30	371,68	67,65	73,14
40	399,50	39,83	84,18
50	18807,8	33,84	86,56
70	20879,3	30,49	87,89

L'augmentation significative de la valeur de R_t lorsque la concentration en $K_2Cr_2O_7$ augmente est probablement associée à une augmentation du nombre de molécules adsorbées sur la surface de l'acier [17-19].

En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du film organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue. La relation entre l'épaisseur du dépôt et la capacité de la double couche est donnée dans le modèle d'Helmholtz par la relation[20] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \dots \dots \dots \text{(Eq.IV.2.2)}$$

Dans laquelle ϵ désigne la constante diélectrique du milieu, ϵ_0 la permittivité de l'espace libre, S est la surface effective de l'électrode et e l'épaisseur de la double couche protectrice formée par les inhibiteurs.

Nous avons reporté dans la figure IV.2.5 la variation de l'efficacité inhibitrice de $K_2Cr_2O_7$ en fonction de la concentration, déterminée par deux méthodes différentes : celle des courbes de polarisations et celle de la spectroscopie d'impédance électrochimique. On note que l'efficacité inhibitrice augmente à mesure que la concentration en $K_2Cr_2O_7$ augmente ; et que pour chaque concentration de l'inhibiteur, les valeurs de l'efficacité inhibitrice, déterminées par les deux méthodes sont très proches, les résultats obtenus par ces deux méthodes concordent parfaitement.

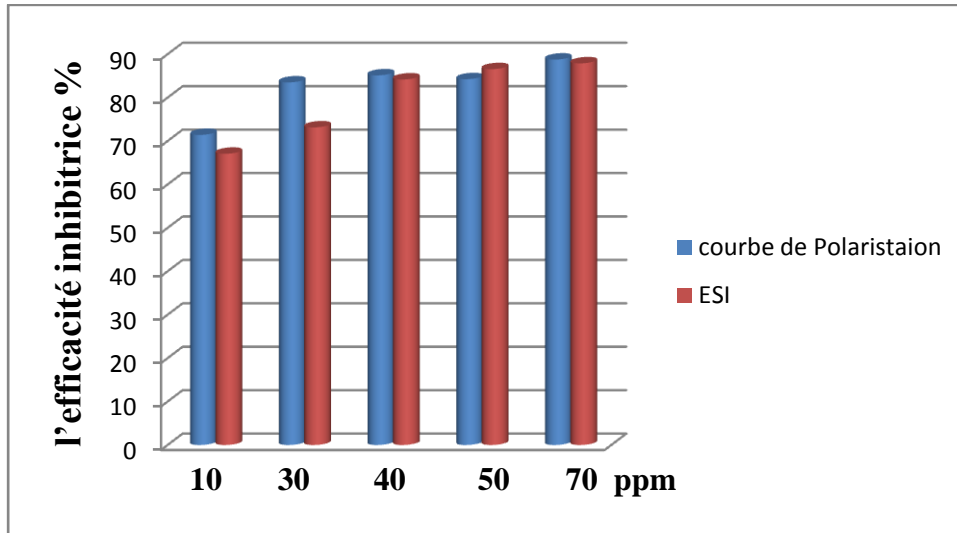


Figure IV.2.5. Variation de l'efficacité inhibitrice de $K_2Cr_2O_7$ en fonction de la concentration, en milieu eau de l'Albien.

IV.2.1.2. Effet du gradient de température sur l'efficacité inhibitrice de $K_2Cr_2O_7$

La température est un facteur qui peut modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et celui des substrats dans un milieu agressif. Les composés complexes ou organiques formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [21].

Afin de déterminer l'effet du gradient de température sur l'efficacité inhibitrice de $K_2Cr_2O_7$, nous avons effectué des mesures potentiodynamiques sur l'acier API N80 en milieu eau de l'Albien à différentes concentrations. Les échantillons de l'acier ont été exposés à différents gradients de température (3, 6, 9 et 16 °C), les paramètres de polarisation de la corrosion sont regroupés dans Tableau IV.2.4.

Les résultats du tableau IV.2.4 montrent que lorsque le gradient de température de l'électrolyte passe de 0°C à 16°C, la vitesse de corrosion augmente, par conséquent, l'efficacité inhibitrice diminue. Ce comportement peut être attribué au fait que la température modifie l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, ce qui diminue le pouvoir inhibiteur de la molécule.

Tableau IV.2.4. Les paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier API N 80 en absence et en présence de $K_2Cr_2O_7$ à différents gradient de la température

$\Delta T (C^\circ)$	conc. $K_2Cr_2O_7$ (ppm)	Données de Tafel					
		V _{cor} ($\mu m/y$)	E _{corr} (mv)	i _{corr} ($\mu A/cm^2$)	-bc(mV)	ba (mV)	R _p (kohm.cm ²)
$\Delta T=0^\circ C$	Blanc	66.02	-676.3	5,6451	104.6	74.6	2.47
	10	18.87	-465.5	1.6135	144.7	57.4	10.48
	30	10.89	-568.4	0.9316	113.0	83.8	18.45
	40	9.813	-600.7	0.8391	94.4	66.5	16.12
	50	10.40	-604.2	0.8898	81.0	62.9	13.61
	70	7.416	-656.4	0.6340	84.9	88.4	22.31
$\Delta T=3^\circ C$	10	57.15	-585.8	4.8866	81.5	57.0	2.53
	30	39.78	-602.6	3.4011	111.9	61.2	3.73
	40	26.72	-638.4	2.2851	71.1	490.1	6.16
	50	15.09	-650.6	1.2906	97.1	98.5	12.60
	70	10.50	-677.2	0.8977	83.3	82.0	15.47
$\Delta T=6^\circ C$	10	71.89	-508.3	6.1466	155.5	71.6	2.83
	30	47.93	-601.1	4.0984	114.2	59.2	3.09
	40	29.09	-650.1	2.4879	143.2	76.5	8.04
	50	16.44	-609.9	1.4062	126.7	67.2	11.46
	70	14.21	-660.3	1.2155	98.9	77.4	11.79
$\Delta T=9^\circ C$	10	60.07	-544.7	5.1362	198	95.6	4.14
	30	52.21	-597.9	4.4638	135.5	55.0	2.99
	40	48.84	-741.8	4.1762	162.8	426.1	9.21
	50	20.58	-652.1	1.7599	132.0	90.7	11.10
	70	19.70	-694.0	1.6846	77.8	56.1	6.19
$\Delta T=16^\circ C$	10	89.83	-605.0	7.6809	237.5	72.8	2.27
	30	88.03	-615.0	7.5267	111.3	56.3	1.57
	40	80.36	-615.7	6.8707	158.9	77.5	2.48
	50	19.64	-674.0	1.6799	125.3	96.9	11.09
	70	19.12	-646.0	1.6354	123.5	72.0	10.02

L'influence de la température sur le processus cinétique de la corrosion dans un milieu neutre et en présence d'inhibiteur adsorbé permet d'obtenir de plus amples informations sur le comportement électrochimique des matériaux métalliques dans les milieux agressifs. La réaction de corrosion des aciers dépend de la température ; la relation entre la constante de vitesse V_{corr} des réactions chimiques et la température T est exprimée par une loi de type Arrhenius, selon Putilova [22] cette relation est la suivante:

$$\ln V_{\text{corr}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.2.3})$$

Dans laquelle (V_{corr}) est la vitesse de corrosion, A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, (E_a) représente l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion, R est la constante des gaz parfait et T la température absolue. La loi d'Arrhenius prédit que la vitesse de corrosion augmente avec la température et que E_a et A peuvent aussi varier avec cette dernière.

La représentation $\ln V_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ de la Figure IV.2.6. Permet de calculer les énergies d'activation E_a et les facteurs pré-exponentiels A à différentes concentrations de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, les valeurs trouvées sont regroupés dans le Tableau IV.2.5. Les variations des valeurs des énergies d'activation apparente peuvent s'expliquer par la modification du mécanisme du processus de corrosion en présence de molécules inhibitrices adsorbées[23].

Les résultats trouvés dans la littérature concernant les valeurs des énergies d'activation apparente sont controversés [23, 24] ,ont discuté cet aspect, pour ces auteurs l'énergie d'activation apparente E_a a été trouvée la plus élevée en présence d'inhibiteur. Pour [22, 25, 26]l'énergie d'activation apparente était la plus basse en l'absence d'inhibiteur. Dans le cadre de notre étude, la plus grande valeur de E_a trouvée est celle correspondant à l'échantillon blanc, elle augmente avec l'augmentation de la concentration en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

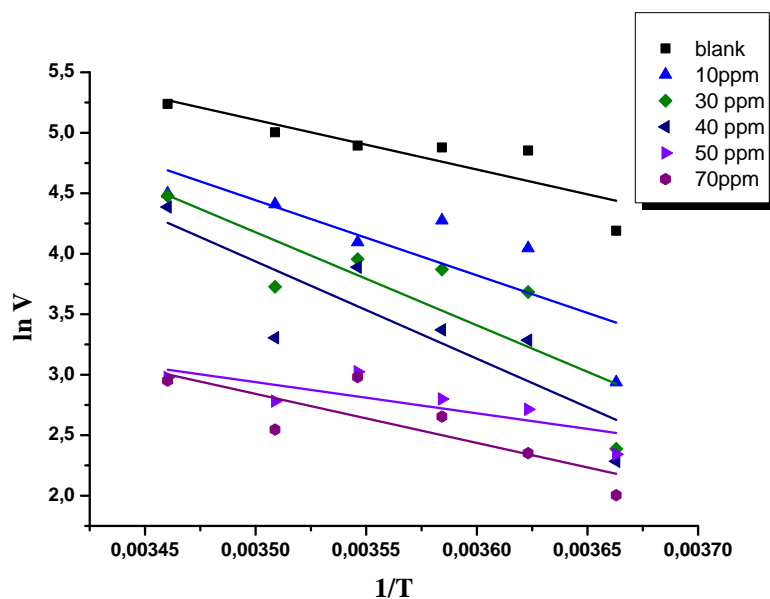


Figure IV.2.6. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier API N80 à différentes concentrations de $k_2Cr_2O_7$

Tableau IV.2.5. Valeurs des énergies d'activations E_a à différentes concentrations de $k_2Cr_2O_7$

Concentration (Mole/l)	Facteur Pré-exponentiel (S-1)	Coefficient de régression (r)	R^2	E_a (kJ/mol)
Blanc	$2,8052 \times 10^8$	0,875	0,705	34,08
10 ppm=0.339 $\times 10^{-4}$	$2,33552 \times 10^{11}$	0,814	0,579	51,63
30 ppm=1.019 $\times 10^{-4}$	$3,16336 \times 10^{13}$	0,825	0,601	63,92
40 ppm=1.359 $\times 10^{-4}$	$8,34 \times 10^{13}$	0,852	0,657	66,80
50 ppm=1.699 $\times 10^{-4}$	$1,56919 \times 10^5$	0,792	0,535	21,44
70 ppm=2.379 $\times 10^{-4}$	$2,4908259 \times 10^7$	0,815	0,581	33,71

L'allure linéaire des graphes de la figure IV.2.6 indique que la corrosion de l'acier API N80 en milieu eau de l'albien peut être expliquée à l'aide du modèle cinétique. Les valeurs des énergies d'activation obtenues sont 34.08, 51.63, 63.92, 66.80, 21.44 et 33.70 $kJ.mol^{-1}$

Pour les gradients de températures $\Delta T=273, 276, 279, 282, 285, 289$ °K respectifs. Ces valeurs sont en accord avec les données trouvées dans la littérature [27, 28].

Le taux de recouvrement est très faible pour des gradients de températures élevés, cela suppose qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation. Ce phénomène peut expliquer le processus de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur, qui ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche d'inhibiteur adsorbé. Pour une concentration de 40 ppm ($1,359 \cdot 10^{-4}$ mole/l) correspondant au taux de recouvrement maximal, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est de $66,80 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Nous pensons que pour les concentrations les moins élevées, l'inhibiteur participe à une adsorption physique plus forte par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace.

Les paramètres cinétiques tels que l'enthalpie et l'entropie du processus de corrosion peuvent être évalués grâce à une formulation alternative de l'équation d'Arrhenius, donnée par l'équation (Eq.IV.2.4)[29, 30].

$$V = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{R}\right) \dots \dots \dots \text{(Eq. IV.2.4)}$$

Dans laquelle h désigne la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a^0 et ΔS_a^0 sont l'enthalpie et l'entropie d'activation respectivement.

La représentation de $\ln \frac{V}{Nh}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite de pente $-\frac{\Delta H_a^0}{R}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln \frac{R}{Nh} + \Delta S_a^0$ qui permettent le calcul de ΔH_a^0 et ΔS_a^0 (Figure IV.2.7 et Tableau IV.2.6.)

Le signe positif de la l'enthalpie ΔH_a^0 reflète la nature endothermique du processus de dissolution du l'acier. Les entropies d'activation ΔS_a^0 sont négatives, le processus d'adsorption s'accompagne donc d'une diminution de l'entropie. Cela pourrait s'expliquer comme suit: avant l'adsorption sur la surface de l'acier, le degré chaotique de la surface de l'acier était élevé, alors qu'il devient ordonné lorsque les molécules d'inhibiteur seront adsorbées sur sa surface, ce qui conduit nécessairement à la diminution de l'entropie[31]

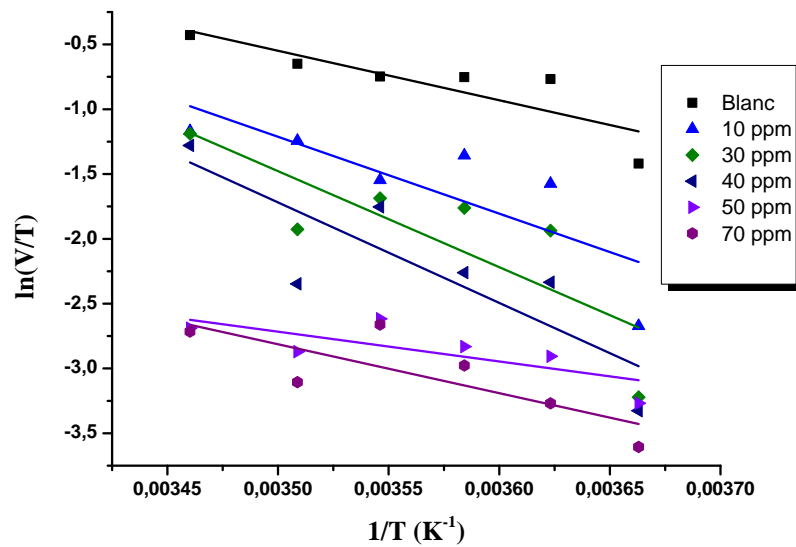


Figure .IV.2.7.Représentation $\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$ à différentes concentrations de $K_2Cr_2O_7$.

Tableau IV.2.6. Valeurs des paramètres d'activation pour l'acier API N80 en milieu eau del'Albien à différentes concentrations de $K_2Cr_2O_7$

Concentration (Mole/l) $\times 10^{-4}$	Coefficient de régression (r)	R^2	ΔH_a^0 (KJ/mol)	ΔS_a^0 (J/mol.K)
Blanc	0,859	0,672	31,743	-90,981
0.339	0,802	0,553	49,293	-35,074
1.019	0,815	0,580	61,583	5,73657
1.359	0,844	0,639	64,459	13,797
1.699	0,757	0,465	19,102	-153,242
2.379	0,795	0,540	31,370	-111,113

IV.2.1.3. Isothermes d'adsorption

Il est largement reconnu que les informations de base sur l'interaction entre un inhibiteur et la surface d'un acier sont fournies par des isothermes d'adsorption. Le taux de recouvrement θ de la surface pour différentes concentrations d'inhibiteur peut être calculé à partir des courbes de polarisation par l'équation suivante[32].

$$\theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \dots \dots \dots (Eq.IV.2.5)$$

Dans laquelle V'_{corr} et V_{corr} représentent les vitesses de corrosion, en présence ou non d'inhibiteur respectivement.

Les valeurs de θ peuvent être utilisées pour déterminer les paramètres thermodynamiques et définir le mode du processus d'adsorption. Les modèles d'adsorption considérés sont ceux relatif aux isothermes de Langmuir, Temkin et Frumkin données par les relations:

Isotherme de Langmuir $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots \dots \dots (\text{Eq. IV.2.6})$

Isotherme de Temkin $\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \dots \dots \dots (\text{Eq. IV.2.7})$

Isotherme de Frumkin $\ln \frac{C(1-\theta)}{\theta} = -\ln K - 2a\theta \dots \dots \dots (\text{Eq. IV.2.8})$

Où $k = k_{ad}$ est la constante d'équilibre du processus d'adsorption de l'inhibiteur, C est la concentration de l'inhibiteur.

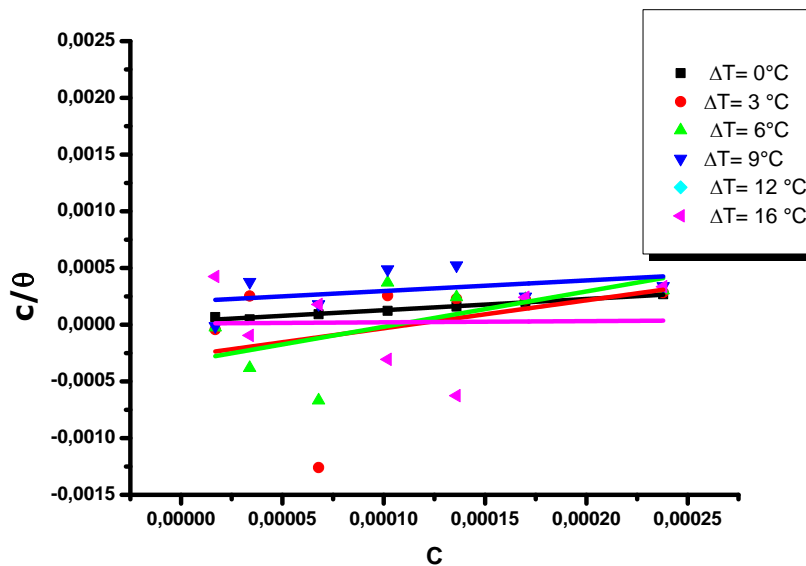


Figure .IV.2.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier APIN 80 dans l'eau albiennaise à différentes concentrations en $K_2Cr_2O_7$ et différents gradients de températures.

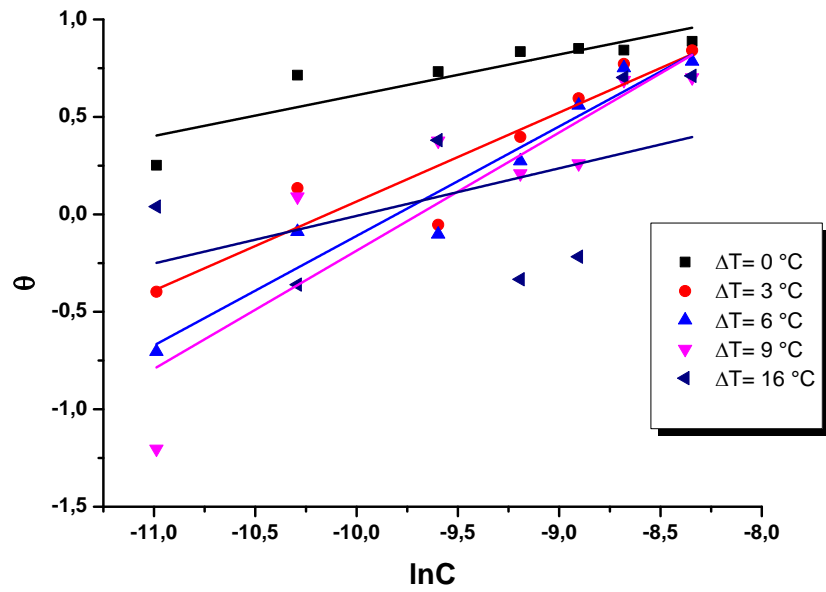


Figure .IV.2.9. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier APIN 80 dans l'eau albienne à différentes concentrations en $K_2Cr_2O_7$ et différents gradients de températures.

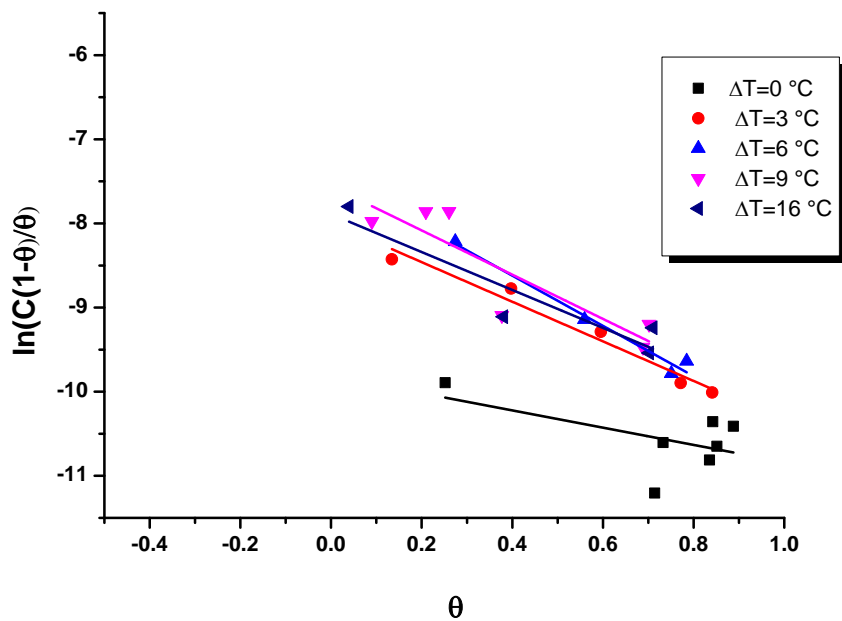


Figure .IV.2.10. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier APIN 80 dans l'eau albienne à différentes concentrations en $K_2Cr_2O_7$ et différents gradients de températures.

La lecture des valeurs du tableau IV.2.7 montre que l'adsorption de $K_2Cr_2O_7$ obéit à l'isotherme de Langmuir pour un gradient de température nul ($\Delta T = 0^\circ C$) et à l'isotherme de Frumkin pour les autres valeurs du gradient.

Tableau IV.2.7. Valeurs du coefficient de corrélation linéaire R^2 pour les isothermes d'adsorption de $K_2Cr_2O_7$

$\Delta T (C^\circ)$	Langmuir	Temkin	Frumkin
0	0,98901	0,88827	0,55483
3	0,34366	0,93944	0,98474
6	0,62049	0,96943	0,98875
9	0,39521	0,88113	0,89004
16	0,02153	0,4896	0,93297

Les constantes d'équilibre du processus d'adsorption k_{ads} peuvent être calculées à partir de l'ordonnée à l'origine des droites $\ln C(1-\theta)/\theta$ en fonction θ , ces valeurs sont reliées à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 , par l'équation suivante [33]:

$$k_{ads} = (1/55.5) \exp(-\Delta G_{ads}^0 / RT) \dots \dots \dots (Eq. IV.2.9)$$

Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de l'isotherme de Frumkin sont reportés dans le tableau IV.2.8.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 suggèrent que l'adsorption de $K_2Cr_2O_7$ sur la surface de l'acier est un processus spontané et la couche adsorbée est stable. Généralement, pour les valeurs de ΔG_{ads}^0 inférieures à -20 kJ.mol^{-1} l'adsorption est considérée de type physisorption.

Alors que pour les valeurs d'environ -40 kJ.mol^{-1} ou plus, le processus est plutôt un processus de chimisorption [34, 35]. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 trouvées sont comprises entre les deux valeurs citées ci-dessus, nous pouvons penser que l'adsorption peut impliquer des interactions complexes: adsorption chimique et adsorption physique.

Tableau IV.2. 8. Valeurs des paramètres d'adsorption de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pour différentes températures.

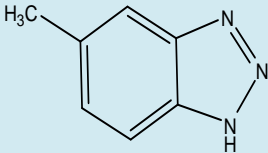
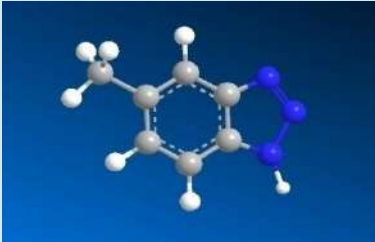
	ΔT (°K)	K_{ads} (M^{-1})	Pente	ΔG_{ads}^0 (kJ mol^{-1})
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0	18257,66006	-1,02534	-31,387
	3	2949,733187	-2,35369	-27,549
	6	1678,137791	-2,98731	-26,540
	9	1914,228599	-2,63	-27,134
	16	2668,868823	-7,88941	-28,606

IV.2.2. Inhibition de la corrosion de l'acier API N80 par le composé 5-méthyl-1H-benzotriazole en milieu eau de l'Albien :

IV.2.2.1. Inhibiteur utilisé

La structure moléculaire et quelques propriétés du composé : 5 méthyl 1-Henzotriazole (5MBT), sont données dans le tableau suivant [36, 37]

Tableau IV.2.9. Propriétés et structure moléculaire de 5 méthyl 1-Henzotriazole

propriétés	Structure moléculaire du dichromate de potassium.
<p>Formule : $C_7H_7N_3$</p> <p>M=133,15 g/mol (FW=133,15)</p> <p>Point d'ébullition (°C) : 289</p> <p>Solubilité :19 g·l⁻¹ (eau,20 °C)</p>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 20px;">  <p>5-méthyl-1H-benzo[d][1,2,3]triazole</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>

IV.2.2.1.1. Courbes de polarisation potentiodynamique

Comme pour le dichromate de potassium, les courbes de polarisation obtenues à différentes concentrations du 5-méthyl-1H-benzotriazole (5MBT) sont représentées sur les figures IV.2.11 ; le calcul des paramètres électrochimiques E_{corr} , i_{corr} , des pentes anodiques et cathodiques de Tafel (ba, bc) et de l'efficacité de l'inhibition de corrosion $E(\%)$ se fait de la même manière que celle utilisée pour le cas du $K_2Cr_2O_7$, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2.10.

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier en milieu eau de l'Albien à différentes concentrations de 5MBT (Figure IV.2.11) montrent qu'en présence de l'inhibiteur, les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en 5MBT croît, et que l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum de 68 % à 40 ppm de 5MBT. Ceci nous amène à penser qu'il y a adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

On constate par ailleurs que l'addition du 5MBT entraîne, un changement dans les valeurs des pentes anodique et cathodique de Tafel b_a et b_c et un décalage des valeurs de E_{corr} vers les valeurs les plus positives ; ceci indique que l'inhibiteur 5MBT agit également comme inhibiteur de type anodique.

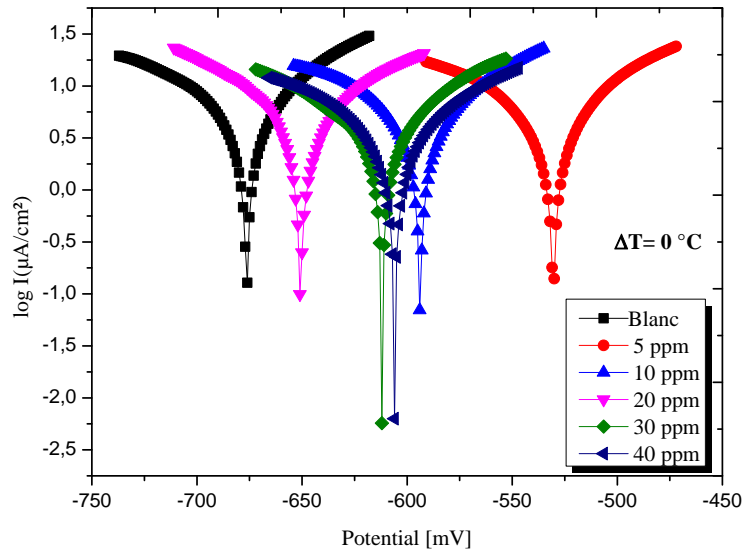


Figure IV.2.11. Courbes de polarisation du pipe API N80 en milieu eau de l'albien à différentes concentrations de 5MBT

Tableau IV.2.10. Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier API N80 dans l'eau albiennaise à différentes concentrations de 5MBT.

Con. en 5MBT (ppm)	E_{corr} (mv)	b_a (mv/dec)	$-b_c$ (mv/dec)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (kohm .cm ²)	Vitesse de corrosion ($\mu m/y$)	E%
Blanc	-676,3	74,6	104,6	5,6451	2,47	66,02	-
5 ppm	-530,5	88,2	117,4	5,5666	3,10	65,10	1,39
10 ppm	-593,8	81,9	97,9	4,7197	3,02	55,20	16,38
20 ppm	-650,5	62,8	58,8	3,5208	2,81	41,17	37,64
30 ppm	-611,9	58,0	73,2	2,7067	3,49	31,65	52,05
40 ppm	-606,0	46,7	49,8	1,7834	4,27	20,85	68,41

IV.2.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

Les diagrammes de Nyquist de l'acier API N80 immergé dans l'eau albienne à différentes concentrations de 5MBT, sont représentés sur la Figure IV.2.12.

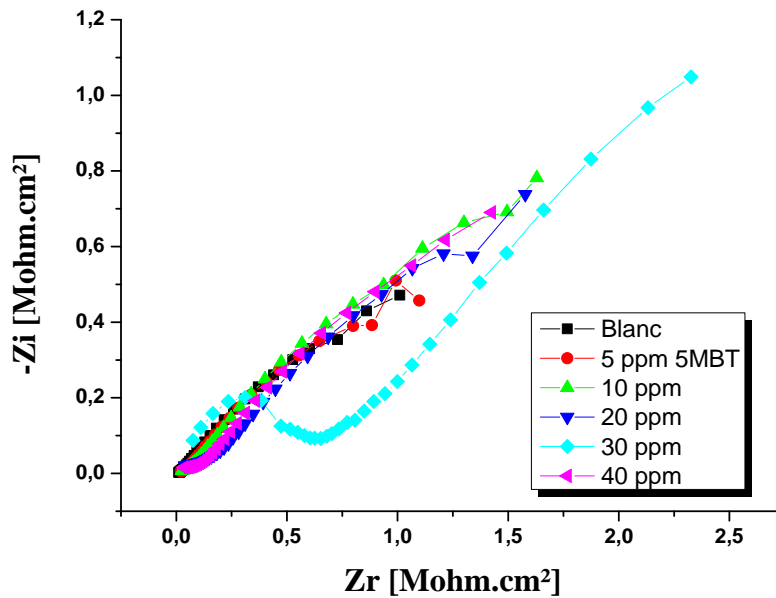
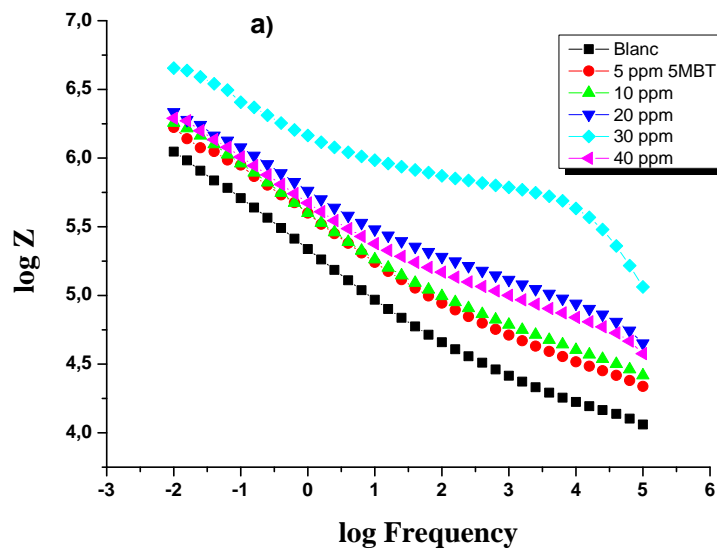


Figure IV.2.12. Diagrammes de Nyquist d'un échantillon de pipe API N80 dans l'eau albienne à $\Delta T=0$ °C à différentes concentrations de 5MBT.



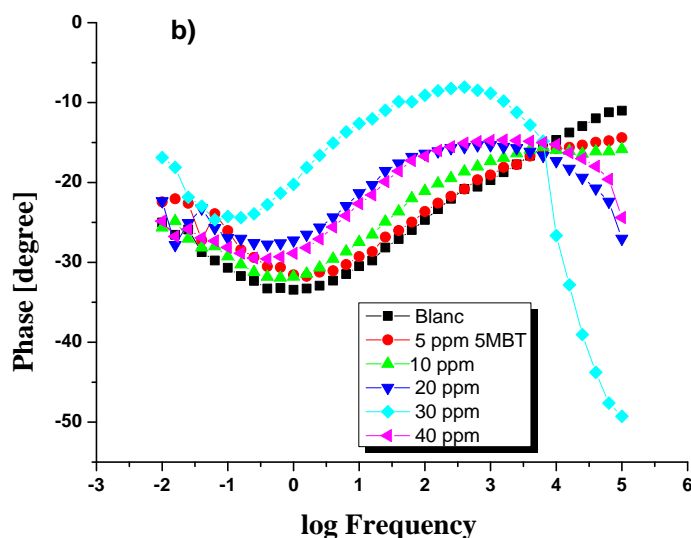


Figure IV.2.13. Diagrammes de Bode des aciers API N80 dans l'eau albienne: **a)** courbe caractéristique amplitude-fréquence, **b)** courbe caractéristique phase-fréquence

Nous avons regroupés dans le Tableau IV.2.11, les valeurs de la résistance au transfert de charge (R_t), celle de la capacité de la double couche (C_{dl}) et celle de l'efficacité d'inhibition ($\eta\%$), obtenues à partir des tracés de Nyquist. Les valeurs de R_t calculées augmentent lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente; ces valeurs sont attribuées à la formation d'un film protecteur isolant à l'interface métal/solution. La capacité de la double couche (C_{dl}) diminue lors de l'ajout de l'inhibiteur, ceci est du à une diminution de la constante diélectrique locale et/ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique ((Eq.IV.2.2), suggérant que les molécules de l'inhibiteur agissent par formation de la couche protectrice à la surface du métal[38].

Les variations des valeurs de R_t et de C_{dl} ont été provoquées par le remplacement régulier des molécules d'eau par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier N80, réduisant ainsi l'étendue du métal [39].

Dans le tracé de Bode de la figure IV.2.13.(a), on note que l'impédance absolue pour les basses fréquences augmente en fonction de la concentration croissante de 5 MBT (comparativement au milieu sans inhibiteur); l'impédance absolue augmente avec l'augmentation de la concentration de 5 MBT, atteignant son maximum à 30ppm, puis diminue pour une concentration de 40ppm. Pour les moyennes fréquences, les valeurs les plus négatives des courbes phase-fréquence de la figure IV.2.13.(b), sont supposées être la raison du processus d'inhibition de la corrosion.

Tableau IV.2.11. Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion du pipe API N80 dans l'eau albienne à différentes concentrations de 5 MBT.

Concentration de 5MBT (ppm)	Rt ($\Omega \text{ cm}^2$)	Cd ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η %
Blanc	25274,2	251,88	/
5	28005,7	89,79	64,35
10	35600,9	70,63	70,63
20	41511,5	60,57	75,95
30	96692,1	41,14	83,66
40	39263	64,00	74,59

Le taux d'inhibition atteint un maximum de 83 % pour une concentration de 5MBT égale à 30 ppm. L'étude réalisée par T. Gowrani et al[40] sur l'efficacité de l'inhibiteur 5MBT corrobore celle que nous avons entreprise.

Comme pour le premier inhibiteur étudié, nous avons reporté, pour comparaison, dans la figure IV.2.14, les valeurs de l'efficacité inhibitrice de 5MBT en fonction de la concentration calculées par les deux méthodes. Pour les valeurs trouvées par la méthode des courbes de polarisations comme pour celle données par la spectroscopie d'impédance électrochimique; l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en 5MBT. Il n'y a par contre pas de concordance entre les valeurs trouvées par les deux méthodes, surtout pour les faibles concentrations.

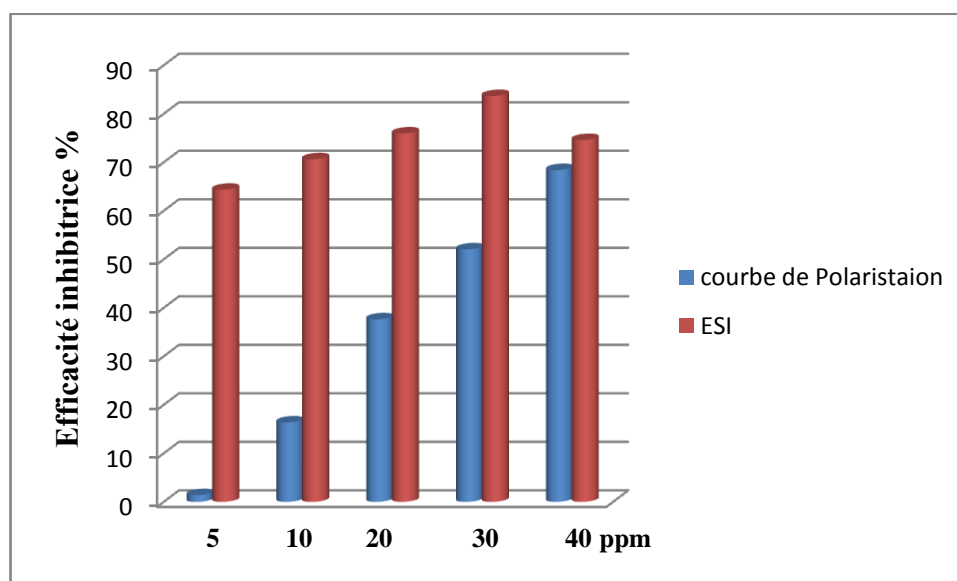


Figure IV.2.14. Variation de l'efficacité inhibitrice de 5MBT en fonction de la concentration, en milieu eau de l'Albien.

IV.2.2.2.Effet du gradient de température

Comme dans le cas de l'inhibition par le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), l'efficacité de l'inhibition par le composé 5MBT a été évaluée en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'effet de l'ajout de 5MBT et du gradient de température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu eau albien a été étudié avec les mêmes exigences expérimentales. Le calcul des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption se fait également de la même manière que pour le $K_2Cr_2O_7$.

Les valeurs des paramètres électrochimiques E_{corr} , i_{corr} , V_{corr} , des pentes anodiques et cathodiques de Tafel (b_a , b_c) et de l'efficacité de l'inhibition de corrosion $E(\%)$ obtenues sont regroupées dans le Tableau IV.2.12.

Tableau IV.2.12. Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier API N 80 à différentes concentrations de 5MBT et à différents gradients de la température.

$\Delta T(^\circ C)$	Conc. 5 MBT (ppm)	Données de Tafel						
		E corr (mv)	ba(mV/de c)	-bc (mV/dec)	I corr ($\mu A/cm^2$)	Rp (kohm.cm ²)	Vcor ($\mu m/y$)	IE (%)
$\Delta T=0^\circ C$	Blanc	-676.3	74.6	104.6	5,6451	2.47	66,02	-
	5	-530,5	88,2	117,4	5,5666	3,10	65,10	1,39
	10	-593,8	81,9	97,9	4,7197	3,02	55,20	16,38
	20	-650,5	62,8	58,8	3,5208	2,81	41,17	37,64
	30	-611.9	58.0	73.2	2.7067	3.49	31.65	52.05
	40	-606,0	46.7	49.8	1.7834	4,27	20.85	68.41
$\Delta T=3^\circ C$	5	-622.7	82.2	90.9	6.3233	2.25	73.95	11,96
	10	-579.9	67.9	91.1	7.3224	1.40	85.64	35,54
	20	-660.3	85.7	78.2	5.8560	2.31	68.29	39,71
	30	-669.6	74.7	76.8	9.5427	1.23	111.6	71,63
	40	-648.4	80.1	77.4	6.6675	1.71	77.98	73,26
$\Delta T=6^\circ C$	5	-589.6	110.6	130.2	11.6066	1.40	84.7	23,14
	10	-650.0	113.5	108.5	11.0510	1.22	129.2	57,27
	20	-576.5	134.7	89.9	6.6575	2.23	77.86	47,12
	30	-673.0	58.6	91.6	11.0363	1.04	129.0	75,46
	40	-655.8	70.0	86.2	9.0975	1.41	106.4	80,40
$\Delta T=9^\circ C$	5	-606.9	44.9	68.8	11.2011	0.760	131.0	50,30
	10	-630.1	63.6	98.1	11.3707	1.16	132.9	58,46
	20	-638.0	90.9	160.0	10.2283	2.05	119.6	65,57
	30	-668.3	83.4	112.0	11.2179	1.33	131.2	75,87

	40	-624.7	73.4	71.9	9.6075	1.68	112.3	81,43
$\Delta T=12^{\circ}\text{C}$	5	-617.0	107.8	130.0	13.7335	1.37	160.6	59,46
	10	-544.1	107.7	130.6	12.6801	1.37	148.3	62,77
	20	-632.4	62.3	154.8	10.6093	1.09	124.0	66,79
	30	-664.1	72.5	124.1	12.7609	1.03	149.2	78,78
	40	-652.6	95.2	142.6	9.9081	1.80	115.8	81,99
$\Delta T=16^{\circ}\text{C}$	5	-614.8	99.2	141.6	16.5853	1.22	193.9	66,42
	10	-657.1	76.0	116.3	14.9484	0.94074	174.8	68,42
	20	-650.6	88.6	137.4	14.5146	1.14	169.7	75,73
	30	-647.4	90.7	141.2	17.0313	0.99706	199.2	84,11
	40	-635.2	115.3	140.2	14.9111	1.21	174.4	88,04

Les résultats du tableau IV.2.12 montrent que pour chaque gradient de température, la présence de l'inhibiteur 5MBT provoque une inhibition de la corrosion de l'acier, la vitesse de corrosion croît à mesure que le gradient de température de l'électrolyte passe de 0°C à 16°C. Le gradient de température modifie l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, le pouvoir inhibiteur de la molécule diminue en conséquence.

Les valeurs de l'énergie d'activation calculées à partir des courbes de la figure IV.2.15 sont regroupées dans le tableau IV.2.13. L'enthalpie et l'entropie ont été déterminées à l'aide de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius (Eq.IV.2.4), les valeurs des paramètres d'activation (ΔH_a^0 et ΔS_a^0) déduites de la figure IV.2.16 sont reportées dans le tableau IV.2.14.

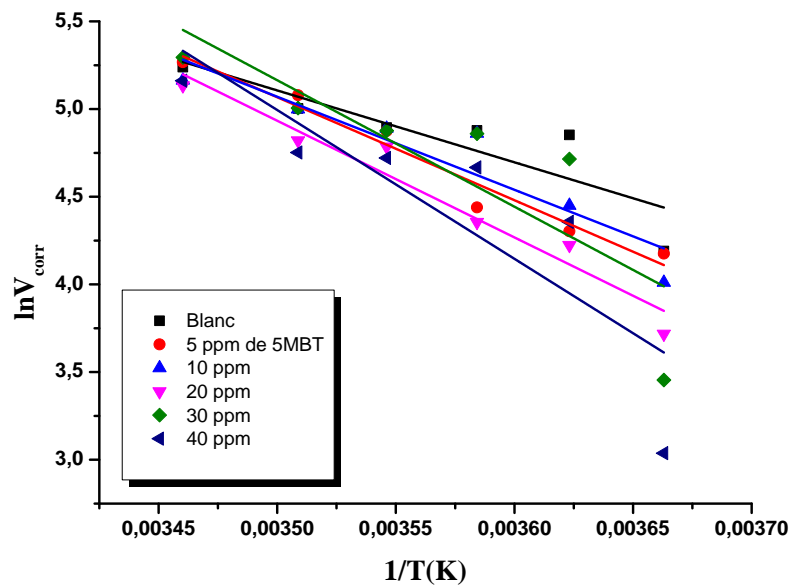
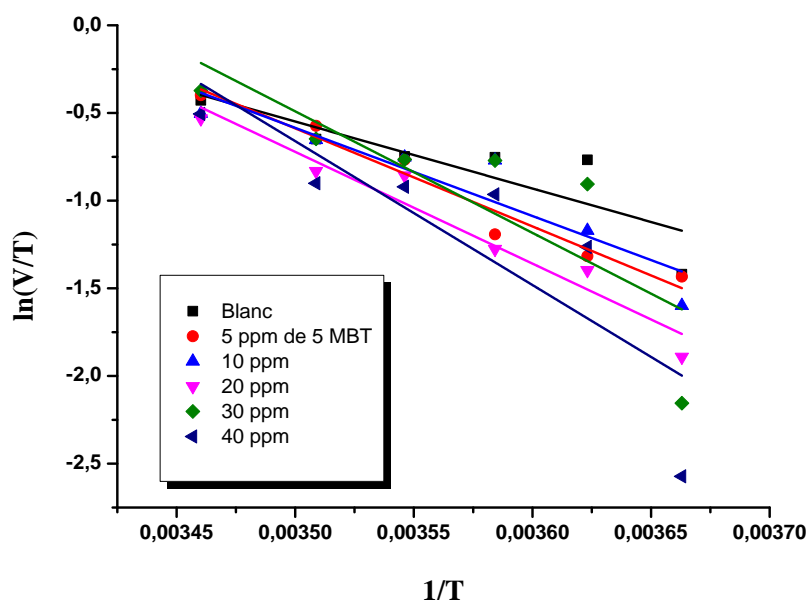


Figure IV.2.15. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier API N80 à différentes concentrations de 5 MBT.

Tableau IV.2.13. Valeurs des énergies d'activations E_a à différentes concentrations de 5 MBT

Concentration (Mole/l)	Facteur Pré-exponential (S^{-1})	Coefficient de régression (r)	R^2	E_a (kJ/mol)
Blanc	$2,8052 \times 10^8$	0,87408	0,70502	34,0778
5ppm = $0,3755 \times 10^{-4}$	$6,1601 \times 10^4$	0,98221	0,95592	48,8178
10 ppm = $0,7510 \times 10^{-4}$	$2,33552 \times 10^{11}$	0,93434	0,84124	44,1191
20 ppm = $1,5020 \times 10^{-4}$	$1,88241 \times 10^5$	0,97594	0,94058	55,3105
30 ppm = $2,2530 \times 10^{-4}$	$3,16336 \times 10^{13}$	0,83977	0,63151	59,9524
40 ppm = $3,0041 \times 10^{-4}$	$8,34 \times 10^{13}$	0,85831	0,67086	70,5408

Figure IV.2.16. Représentation $\ln \frac{V}{T}$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$ à différentes concentrations de 5MBT.

Les résultats du tableau IV.2.12 montrent que l'ajout de 5 MBT à différentes concentrations augmente la valeur de l'énergie d'activation; l'inhibiteur étudié s'adsorbe donc à la surface du métal en formant des liaisons de nature électrostatiques (physisorption). L'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal, les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution. En effet, les valeurs négatives de l'entropie signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe acier-molécule activé dans la solution [41- 43].

Tableau IV.2.14. Valeurs des paramètres d'activation pour l'acier API N80 en milieu eau de l'Albien à différentes concentrations de 5 MBT

Concentration (mol/L)	Coefficient de régression (r)	R ²	ΔH_a^0 (KJ/mol)	ΔS_a^0 (J/mol.K)
Blanc	0,85864	0,67158	31,74	-90,98
5ppm = 0.3755 x10⁻⁴	0,98044	0,95158	46,48	-39,71
10 ppm= 0.7510x10⁻⁴	0,92747	0,82524	41,78	-56,13
20 ppm= 1.5020 x10⁻⁴	0,9738	0,93537	52,97	-18,10
30 ppm=2.2530 x10⁻⁴	0,82962	0,61035	57,61	0,06
40 ppm= 3.0041x10⁻⁴	0,85046	0,65411	68,20	35,71

IV.2.2.3. Isotherme d'adsorption :

Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour déterminer les paramètres thermodynamiques et définir le mode du processus d'adsorption c'est-à-dire trouver l'isotherme d'adsorption convenable, nous allons tester les trois modèles d'adsorption relatifs aux isothermes de Langmuir, Temkin et Frumkin., comme cela a été le cas pour le K₂Cr₂O₇

Les figures IV.2.17, IV.2.18, et IV.2.19 sont une représentation de ces modèles. La constante d'adsorption K_{ads} et de l'énergie libre standard d'adsorption sont données dans le tableau IV.2.15.

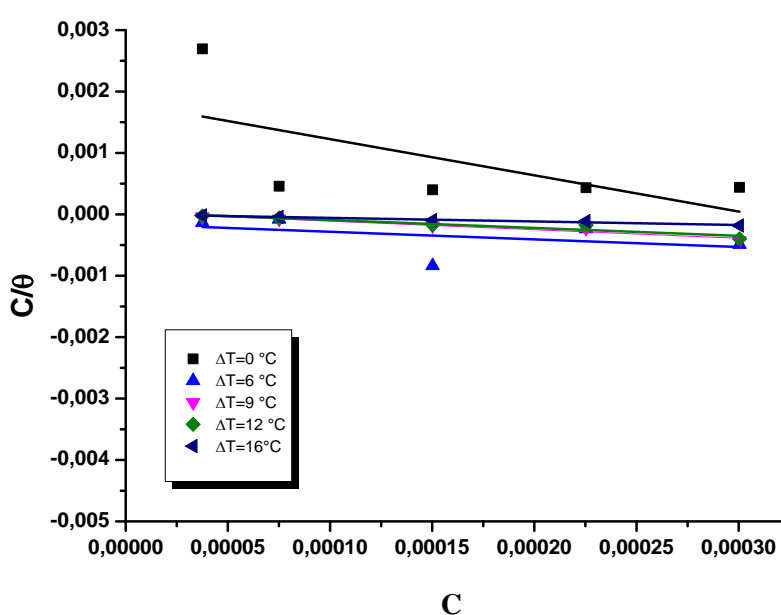


Figure IV.2.17. Isotherme d'adsorption de Langmuir à différentes concentrations de 5 MBT et différents gradients de température.

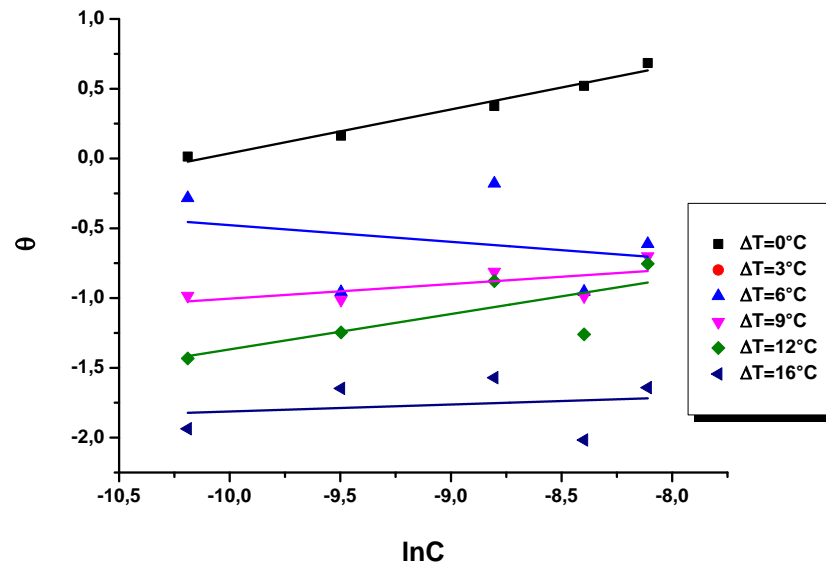


Figure IV.2.18. Isotherme d'adsorption de Temkin à différentes concentrations de 5 MBT et différents gradients de température.

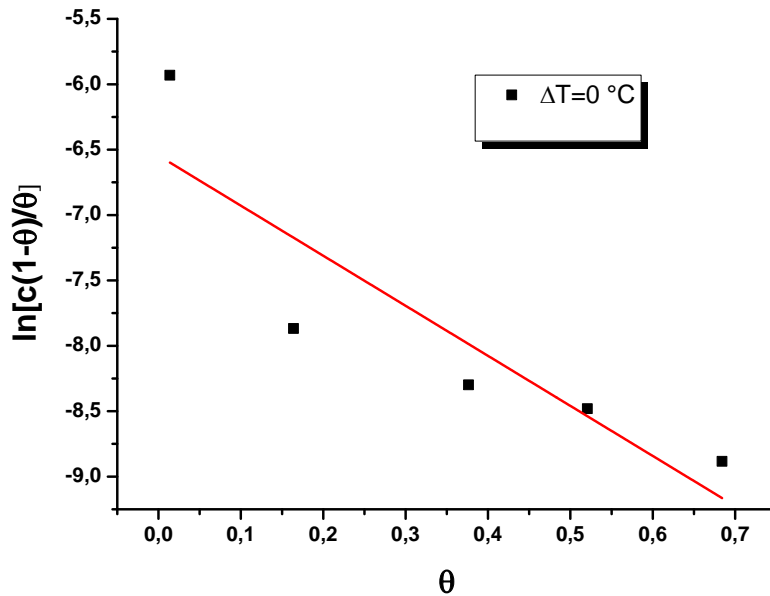


Figure IV.2.19. Isotherme d'adsorption de Frumkin à différentes concentrations de 5 MBT et à $\Delta T= 0^\circ\text{C}$.

Tableau IV.2.15. Valeurs des paramètres d'adsorption de 5 MBT pour différents gradients de température.

	ΔT (°C)	Kads (M-1)	Pente	ΔG_{ads}^0 (kJ mol ⁻¹)
5MBT	0	24801,9618	0,31438	-32,08
	6	1205328,19	-0,11934	- 41,79
	9	1,47815176	0,10448	-10,33
	12	99,8224566	0,25345	-20,42
	16	3,7356E-12	0,04992	53,57

Tableau IV.2.16. Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire R^2 pour les isothermes d'adsorption du 5 MBT

ΔT (C°)	Langmuir	Temkin	Frumkin
0	0,62	0,98	0,89
6	0,42	0,27	/
9	0,93	0,64	/
12	0,94	0,75	/
16	0,98	0,21	/

La meilleure corrélation a été obtenue pour la représentation de Temkin à $\Delta T=0^\circ\text{C}$ (Tableau IV.2.16), Dans l'intervalle de température comprise entre 273 et 289 K, les valeurs négatives de ΔG_{ads}° (comprises entre -10,33 et -41,79 kJ.mol⁻¹) indiquent un processus d'adsorption spontanée et la stabilité du film de l'inhibiteur adsorbé sur la surface du pipe.

Pour les valeurs de ΔG_{ads}° supérieures à -20 kJ/mole, l'adsorption est de type physisorption; l'inhibition se produit en raison des interactions électrostatiques entre les molécules des inhibiteurs chargées et les surfaces métalliques chargées, tandis que pour les valeurs supérieures à - 40 kJ/mol c'est la chimisorption qui gouverne ce phénomène, elle se produit en raison du partage de la charge ou d'un transfert des molécules d'inhibiteurs vers la surface du métal pour former une liaison covalente[44, 45].

Comme pour le cas de l'inhibition par du $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, les valeurs de ΔG_{ads}° trouvées dans le cas du 5MBT, suggèrent que l'adsorption est complexe, de type mixte impliquant à la fois une physisorption et une chimisorption [46].

IV.2.3. Effet synergique sur la corrosion des pipes API N80.

Dans l'industrie l'effet synergique est un procédé courant qui consiste à combiner plusieurs composés chimiques pour retarder le processus de corrosion d'un métal ou d'un alliage. Cette action combinée d'inhibiteurs conduit à une meilleure inhibition des matériaux. Lorsque deux ou plusieurs inhibiteurs de corrosion sont ajoutés à l'environnement corrosif d'un métal ou d'un alliage, l'efficacité d'inhibition du mélange peut être supérieure à la somme de chacun des additifs pris séparément, c'est ce qu'on appelle l'effet synergique [47].

Les mécanismes exacts de la synergie des inhibiteurs ne sont pas toujours connus avec précision. Il a été suggéré que certains additifs tels que les halogénures modifient les caractéristiques de surface d'un métal, augmentant ainsi l'adsorption de l'inhibiteur. Un exemple de ce phénomène pourrait être la synergie, que les anions halogénures Cl^- , Br^- et I^- , apportent dans l'inhibition de la corrosion du fer. Kuznetsov [48] a rapporté que les halogénures modifiaient les propriétés de la surface, rendant possible l'adsorption de cations organiques sur la surface du métal.

IV.2.3.1. Comportement électrochimique du pipe API N80 en présence de KI :

Afin de déterminer la concentration optimale de KI à rajouter au composé 5 MBT nous avons réalisé des essais de polarisation cathodique sur un échantillon de pipe. Sur la figure IV.2.20 sont reportées les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans l'eau albienne en présence ou non de KI à des concentrations allant de 10 ppm à 200 ppm; la gradient de température des essais était de $\Delta T = 0$ °C. Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}), des densités de courant de corrosion (I_{corr}), des pentes de Tafel (b_c, b_a) et de l'efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ pour différentes concentrations en KI sont rassemblés dans le Tableau IV.2.17. L'efficacité étant presque identiques pour des concentrations de KI allant jusqu'à 40 ppm, nous choisissons la valeur de 10 ppm pour examiner l'effet synergique de l'iodure de potassium (KI) et du 5 MBT sur la tenue à la corrosion du pipe. Pour les concentrations de KI supérieures à 40 ppm, les valeurs de l'efficacité (négatives) ne seront pas prises en compte.

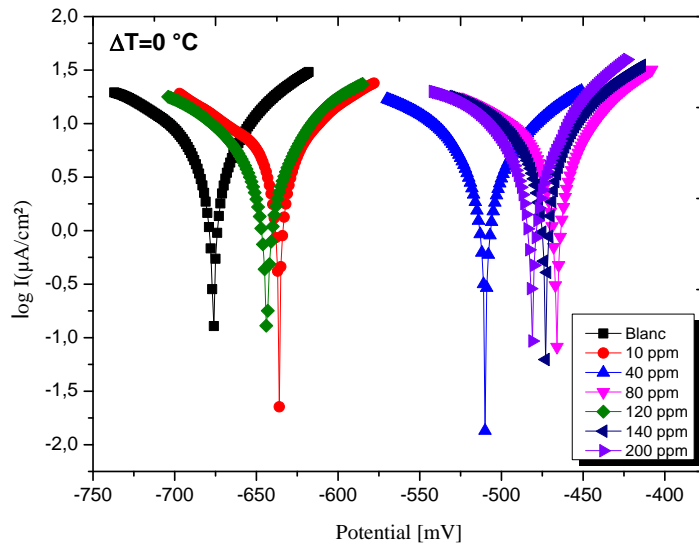


Figure IV.2.20. Courbes de polarisation de l'acier APIN80 dans l'eau albien contenant différentes concentrations de KI

Tableau .IV.2.17. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice dans l'eau albien contenant différentes concentrations de KI obtenus par courbes de polarisation

Gradient de température $\Delta T = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$	Con. KI (ppm)	E_{corr} (mV)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	vitesse de corrosion V ($\mu\text{m/y}$)	η (%)
Acier brut de livraison	Blanc	-676,3	74,6	104,6	5,6451	66,02	-
	10	-636.0	71.1	101.3	4.6554	54.45	16,01
	40	-510.0	88.2	93.3	4.5994	53.79	18,52
	80	-466.2	75.5	121.2	5.8970	68.97	-4,46
	120	-643.6	89.7	120.0	5.7191	66.89	-1,31
	140	-472.9	65.5	107.2	5.7039	66.71	-1,04
	200	-481.3	71.9	108.9	6.4578	75.53	-14,40

IV.2.3.2. Effet synergique du 5- methyl-1H-benzotriazole et KI sur la corrosion des pipes APIN80.

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à l'effet synergique de l'iodure de potassium (KI) pour différentes concentrations de 5 MBT sur la tenue à la corrosion des pipes API N80. L'iodure de potassium (KI) n'est pas un inhibiteur en soi, cependant, des ions halogénures tels que l'iode peuvent améliorer l'adsorption de composés organiques sur une surface métallique.

IV.2.3.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier en présence de 5- méthyl-1H-benzotriazole et KI, en milieu eau de l'Albien à $\Delta T=0^{\circ}\text{C}$, sont reportées sur la Figure IV.2.21.

Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}), des densités de courant de corrosion (I_{corr}), des pentes de Tafel (b_c, b_a) et de l'efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ pour différents concentrations de 5 MBT et 10 ppm de KI sont rassemblés dans le Tableau .IV.2.18.

Tableau .IV.2.18. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice dans l'eau albien contenant différents concertation de 5- méthyl-1H-benzotriazole et de KI obtenus par courbes de polarisation.

Gradient de température (°C) $\Delta T= 0^{\circ}\text{C}$	Inhibiteur Con. 5MBT (ppm) + 10 (ppm)KI	E_{corr} (mv)	b_a (mv/dec)	$- b_c$ (mv/dec)	$i_{\text{corr}}(\mu \text{Acm}^{-2})$	R_p	vitesse de corrosion V ($\mu\text{m}/\text{y}$)	E (%)
acier Non traitée	Blanc	-676,3	74,6	104,6	5,6451	2,47	66,02	-
	5ppm	-624,3	73,5	100,2	4,7423	2,84	55,46	15,99
	10 ppm	-575.6	92.6	101.2	3.3179	4.32	38.80	41,22
	20 ppm	-583,3	78,0	95,6	2,8453	4,73	33,27	49,60
	30 ppm	-619.7	33.4	39.1	1.2729	4.86	14.88	77,88
	40 ppm	-626.3	57.8	73.0	0.9076	11.64	10.61	83,88

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

- Les densités de courant I_{corr} ont diminuées après addition de KI: I_{corr} diminue de $3.49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en présence de 30 ppm de 5 MBT ,puis passe à $1.2729 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ après addition de 10ppm de KI (10ppm de KI + 30ppm de 5MBT) .Le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers les valeurs les plus positives après addition de KI. Ceci montre l'existence d'un phénomène de synergie entre le 5 MBT et KI. Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives est dû à l'adsorption des ions I^- à la surface de l'acier, l'adsorption du 5 MBT est de ce fait favorisée aux faibles potentiels. L'addition de KI réduit les taux de dissolution du fer, la vitesse de corrosion diminue ainsi et l'on atteint une efficacité de 84% pour 40ppm de 5 MBT. L'ion iodure ralentit la réaction cathodique en augmentant le potentiel, alors qu'à l'anode, son influence peut servir de barrière à l'ion hydroxyle, dont la présence à l'interface métal/solution est

nécessaire au processus de corrosion [49].

➤ L'effet de synergie entre les deux composés (5 MBT + KI) peut être expliqué par le fait que l'addition de KI stabilise l'adsorption de 5 MBT à la surface de l'acier, à cause principalement de l'interaction entre le 5 MBT et les anions I⁻.

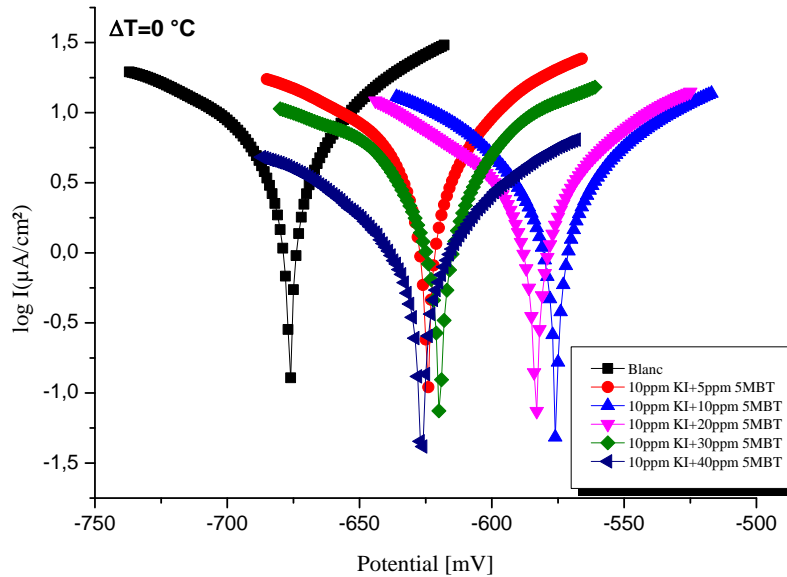


Figure IV.2.21. Courbes de polarisation de l'acier API N80 dans l'eau albien contenant 10ppm de KI et différentes concentrations de 5MBT à $\Delta T=0^{\circ}\text{C}$.

IV.2.3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées sur l'acier immergé pendant 30 min dans de l'eau albienne contenant 10 ppm de KI et différentes concentrations du 5MBT.

Dans les tracés de Nyquist et celui de Bode, on constate que l'ajout de 10 ppm de KI au 5MBT à différentes concentrations, entraîne une augmentation, du diamètre des quarts de cercles (Figure IV.2.22.a), de l'impédance de l'interface (Figure IV.2.22.b) et des maxima de l'angle de phase (Figure IV.2.22.c),

On peut remarquer, sur le tableau IV.2.19, que les valeurs de la résistance R_t augmentent plus vite et que celles de la capacité de la double couche C_{dl} diminuent moins après avoir ajouter 10ppm de KI, l'épaisseur du film qui se forme sur l'acier est de ce fait plus importante en présence de KI ; ces films sont plus stables entraînent une augmentation de la résistance au transfert de charge et une diminution de la capacité de la double couche [50].

Des effets synergiques sont clairement mis en évidence après ajout de 10 ppm de KI, nous avons nettement gagné en efficacité, la présence de KI favorise donc l'action de l'inhibition.

Tableaux IV.2.19. Paramètres d'impédance pour l'acier APIN80 dans une solution de l'eau albien en l'absence et en présence de différentes concentrations de 5MBT et KI à $\Delta T=0^\circ\text{C}$

Conc. Inh. (ppm)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\eta(\%)$
Blanc	25274,2	215,88	/
10 ppmKI +5ppm 5MBT	70458,0	56,47	77,58
10 ppmKI +10ppm 5MBT	76201,0	50,45	79,97
10 ppmKI +20ppm 5MBT	89492,5	44,46	82,34
10 ppmKI +30ppm 5MBT	95743,0	26,26	89,57
10 ppmKI +40ppm 5MBT	81950,0	48,55	80,72

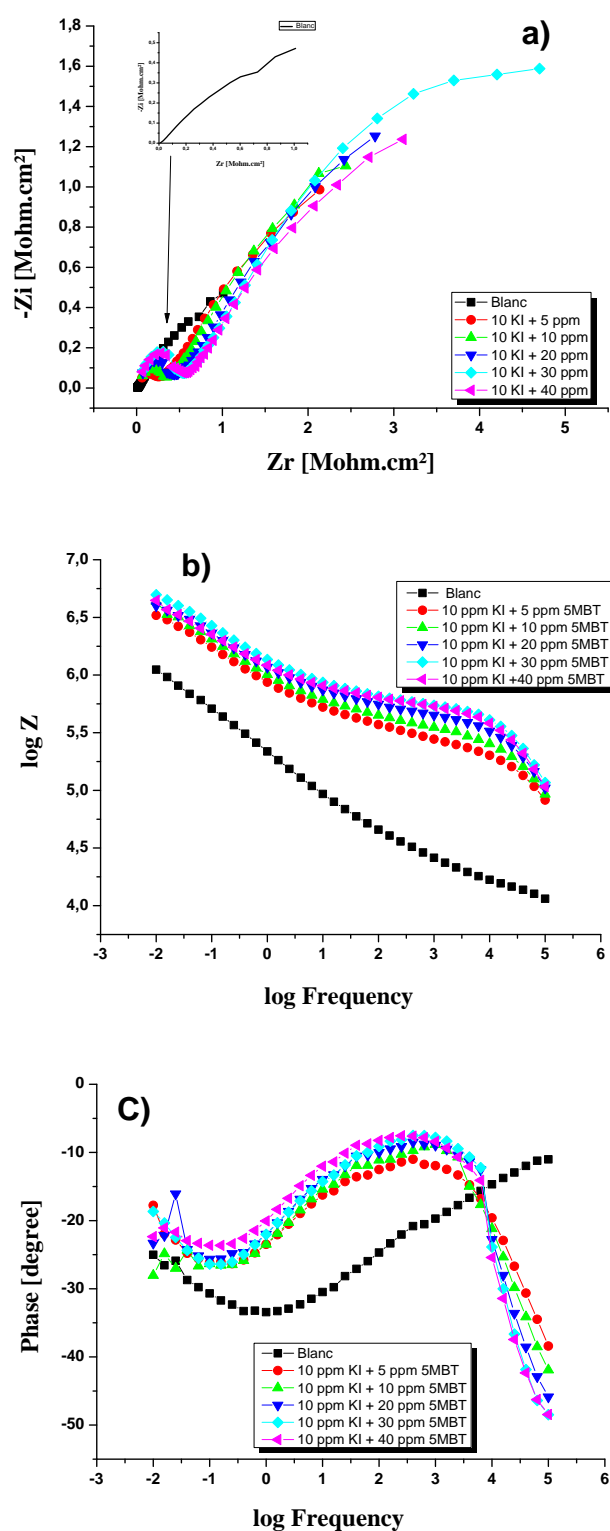


Figure IV.2.22. Diagrammes de :

a)-Nyquist, b) et c)- Bode d' un échantillon de pipe API N80 à $\Delta T=0^\circ\text{C}$ dans l'eau albienne contenant 10ppm de KI et différentes concentrations de 5 MBT.

Conclusion :

Les résultats de l'analyse chimique de l'eau montrent que cette dernière est chlorurée, elle est riche en sulfates et carbonates. Les valeurs de l'indice de Langelier LI et de stabilité de Ryznar RI sont égales à 1.02 et 5.75 respectivement, c'est donc une eau plutôt entartrante que corrosive. L'analyse des dépôts de corrosion faite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et diffraction des rayons X montre que ce dernier est de nature hétérogène, il est constitué des produits cristallins suivants : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, FeCO_3 , CaSO_4 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2/\text{CaCO}_3$ et SiO_2 . La formation de l'un ou l'autre des différents composés de corrosion dépend fortement de la température qui est variable tout au long de la profondeur des puits et qui affecte les propriétés de la solution (viscosité de l'eau) entraînant l'augmentation du transport des réactifs de/ou vers la surface métallique, donc augmentation de la vitesse de corrosion.

Les changements de température affectent également la nature des produits de corrosion, les propriétés physiques du dépôt (coefficients thermiques d'expansion et densités) diffèrent d'un composé à un autre, le pipe est ainsi soumis à des contraintes mécaniques de deux origines différentes : Les unes liées aux différences de dilatation thermique entre le métal et les différents composés du produit de corrosion, les autres liées à la différence de volume entre ces mêmes composés et le métal, ces contraintes au sein du dépôt provoquent l'écaillage et la formation de fissures entraînant une rapide dégradation du pipe.

Les résultats des analyses électrochimiques montrent que la vitesse de corrosion croît à mesure que le gradient de température augmente, ce comportement est le même pour les aciers, brut de livraison ou revenu. Le gradient de température (auquel le pipe API N80 est soumis dans les conditions réelles d'exploitation des puits produisant de l'eau Albienne) entraîne une augmentation non négligeable du taux de corrosion; l'acier a tendance à être peu résistant à la corrosion à mesure que le gradient température augmente.

Il a été constaté par ailleurs que pour un gradient de température donné, il y a diminution des densités de courant cathodique, elle est d'autant plus prononcée que la température de revenu est plus élevée. Dans le domaine anodique, le revenu entraîne une diminution des densités de courant, il agit ainsi comme protecteur anodique, la vitesse de corrosion diminue de façon appréciable à mesure que la température du revenu augmente, le traitement de revenu semble améliorer la résistance à la corrosion des pipes.

L'efficacité des deux inhibiteurs de corrosion (le dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et le 5-méthyl-1H-benzotriazol) a été évaluée en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats des analyses montrent que les deux

inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs anodiques et que l'augmentation du gradient de température conduit à une diminution de l'efficacité inhibitrice. Pour un gradient de température nul, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum de 88% à 70 ppm de $K_2Cr_2O_7$ et de 68% à 40 ppm de 5-méthyl-1H-benzotriazol.

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée et montrent que l'adsorption des deux inhibiteurs est de type mixte, elle implique des interactions complexes d'adsorption chimique et physique. L'adsorption de $K_2Cr_2O_7$ obéit à l'isotherme de Langmuir à $\Delta T = 0^\circ C$ et à celle de Frumkin pour les autres gradients; l'adsorption du 5-MBT obéit quand à elle à l'isotherme de Temkin pour $\Delta T = 0^\circ C$.

Les spectres d'impédance électrochimiques pour les deux inhibiteurs étudiés ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface pour toutes les concentrations mises en jeu dans ce travail. Ces spectres sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges R_t à l'interface métal/électrolyte. En effet, la taille de la boucle augmente avec l'augmentation de la concentration et la résistance de transfert de charge augmente jusqu'à la concentration optimale.

L'inhibition du 5-MBT dans l'eau albienne montre que cette molécule est plus efficace en présence des halogénures comme I^- . L'effet de synergie entre 5-MBT et KI peut être dû à la forte adsorption de I^- qui renforce l'adsorption du 5-MBT sur la surface de l'acier. Il apparaît clairement que l'inhibition du système acier /5-MBT/eau albien, passe par le blocage des sites cathodiques par adsorption des ions I^- , ce qui favorise l'adsorption de la molécule de 5-MBT.

Références:

- [1] L.S. McNeill, M. Edwards, *Environmental Monitoring and Assessment* 77 (2002) 229-242.
- [2] V. Andriashin, A. Kostyuchenko, A. Komarov, V. Vorob'sev, *Protection of metals* 42 (2006) 46-50.
- [3] N. Tavanpour, M. Noshadi, N. Tavanpour, *Modern Applied Science* 10 (2016) 166-177.
- [4] S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, W. Tan, *Langmuir* 17 (2001) 2900-2906.
- [5] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant, E. Laborde, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 269-277.
- [6] S. Ramesh, S. Rajeswari, S. Maruthamuthu, *Applied Surface Science* 229 (2004) 214-225.
- [7] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, *Biomaterials* 23 (2002) 1065-1072.
- [8] S. Meejoo, W. Maneprakorn, P. Winotai, *Thermochimica acta* 447 (2006) 115-120.
- [9] Y.-S. Kim, J.-G. Kim, *Metals* 7 (2017) 182.
- [10] J. Liang, A. Deng, R. Xie, M. Gomez, J. Hu, J. Zhang, C.N. Ong, A. Adin, *Desalination* 311 (2013) 54-61.
- [11] Z. Tang, S. Hong, W. Xiao, J. Taylor, *Corrosion Science* 48 (2006) 322-342.
- [12] J. Davalos, M. Gracia, J. Marco, J. Gancedo, *Hyperfine Interactions* 69 (1992) 871-874.
- [13] K. Mabuchi, Y. Horn, H. Takahashi, M. Nagayama, *Corrosion* 47 (1991) 500-508.
- [14] S. Rajendran, *JOURNAL OF ADVANCED APPLIED SCIENTIFIC RESEARCH* 1 (2017).
- [15] C. Loto, R. Loto, *Silicon* 8 (2016) 187-193.
- [16] C. Loto, O. Fayomi, R. Loto, *Der Pharma Chemica* 7 (2015) 102-111.
- [17] F.E.-T. Heakal, M. Deyab, M. Osman, A. Elkholy, *Desalination* 425 (2018) 111-122.
- [18] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash, *Corrosion Science* 90 (2015) 107-117.
- [19] P. Kalaiselvi, S. Chellammal, S. Palanichamy, G. Subramanian, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 643-648.
- [20] C. Bataillon, S. Brunet, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 455-465.
- [21] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J. Crousier, *Mater. Chem.* 7 (1982) 587-604.
- [22] I.N. Putilova, S.A.e. Balezin, V.P. Barannik, *Metallic corrosion inhibitors*, Pergamon Press, 1960.
- [23] O.L. Riggs Jr, R.M. Hurd, *Corrosion* 23 (1967) 252-260.
- [24] T. Zhao, G. Mu, *Corrosion Science* 41 (1999) 1937-1944.
- [25] S. Banerjee, S. Misra, *Corrosion* 45 (1989) 780-783.
- [26] Q. Cai, Y. Shan, B. Lu, X. Yuan, *Corrosion* 49 (1993) 486-490.
- [27] D.B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, O. Benali, M. Errami, B. Hammouti, *Research on Chemical Intermediates* 39 (2013) 3291-3302.
- [28] H. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Research on Chemical Intermediates* 39 (2013) 3089-3103.
- [29] M. Benabdellah, A. Tounsi, K. Khaled, B. Hammouti, *Arabian Journal of Chemistry* 4 (2011) 17-24.
- [30] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci* 5 (2010) 1060-1069.
- [31] G. Mu, X. Li, *Journal of Colloid and interface Science* 289 (2005) 184-192.
- [32] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenee, F. Bentiss, *Corrosion Science* 48 (2006) 2831-2842.
- [33] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, *Corrosion Science* 48 (2006) 2470-2479.
- [34] T. Poornima, N. Jagannatha, A.N. Shetty, *Portugaliae Electrochimica Acta* 28 (2010) 173-188.
- [35] B. Abd-El-Nabey, A. Abdel-Gaber, E. Khamis, A.I. Morgan, N. Ali, *Int. J. Electrochem. Sci* 8 (2013) 11301-11326.
- [36] C. Domínguez, C. Reyes-Contreras, J.M. Bayona, *Journal of Chromatography A* 1230 (2012) 117-122.
- [37] A. Ababneh, M. Sheban, M. Abu-Dalo, S. Andreescu, *Jordan Journal of Civil Engineering* 3 (2009) 91-102.
- [38] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, *Corrosion Science* 52 (2010) 1472-1481.
- [39] B. Trachli, M. Keddami, H. Takenouti, A. Srhiri, *Corrosion Science* 44 (2002) 997-1008.
- [40] T. Gowrani, P. Manjula, C.M. Nirmala Baby, K. Sudha, R. Vennila, *Int. J. Nano. Corr. Sci. Engg* 2 (2015) 12-21.

- [41] M. Benabdellah, A. Ouslim, B. Hammouti, A. Elidrissi, A. Aouniti, A. Dafali, K. Bekkouch, M. Benkaddour, *Journal of applied electrochemistry* 37 (2007) 819-826.
- [42] S. Martinez, I. Stern, *Applied Surface Science* 199 (2002) 83-89.
- [43] S.A. El-Rehim, M.A. Ibrahim, K. Khaled, *Journal of applied electrochemistry* 29 (1999) 593-599.
- [44] Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, *Corrosion Science* 18 (1978) 953-960.
- [45] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Applied Surface Science* 253 (2006) 919-925.
- [46] S.K. Shukla, M. Quraishi, *Corrosion Science* 51 (2009) 1990-1997.
- [47] I.L.v. Rozenfel'd, *Corrosion inhibitors*, McGraw-Hill Companies, 1981.
- [48] Y.I. Kuznetsov, J. Thomas, A. Mercer, *Organic inhibitors of corrosion of metals*, Springer Science & Business Media, 1996.
- [49] L. Cavallaro, L. Felloni, G. Trabanelli, F. Pulidori, *Electrochimica Acta* 9 (1964) 485-494.
- [50] H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 162-167.

Conclusion générale

Conclusion générale et Perspectives

Les résultats obtenus au terme de l'étude que nous avons entreprise et qui a porté sur la corrosion des pipes API N80 en milieu eau de l'Albien se résument comme suit :

L'analyse des specters de diffraction des rayons X de l'acier API N80 brut de livraison et celui revenu à différentes températures révèle la présence de quatre pics prononcés relatifs à la ferrite cubique centrée de paramètre de maille $a = 2,867 \text{ \AA}$.

L'évolution structurale de l'acier en fonction de la température a été réalisée à l'aide de l'Analyse calorimétrique différentielle à balayage, les diagrammes (DSC) montrent l'existence de deux pics endothermiques, l'un entre 200 à 400 °C attribué à la dissolution de la cémentite (Fe_3C), l'autre vers 720°C lié à la dissolution de la ferrite et la formation complète de la phase γ ; le pic exothermique à 630°C est dû à la transformation perlitique, au dépend de la phase ferritique α .

L'analyse par DSC permet également le calcul de l'énergie d'activation E_{act} de la formation de la phase γ , elle est estimée à $105,12 \pm 49,92 \text{ KJ.mol}^{-1}$ pour l'acier API N 80.

La dureté de l'acier diminue au fur et à mesure que la température de revenu augmente entraînant un adoucissement de l'acier dû à la suppression des distorsions.

Une baisse légère de la déformation pour les basses températures de revenu a été enregistrée, elle s'accroît pour les plus hautes températures, le revenu supprime complètement ou partiellement les contraintes internes, la suppression de ces dernières est d'autant plus complète que la température de revenu est plus élevée.

Les résultats de l'analyse chimique de l'eau montrent que cette dernière est chlorurée, elle est riche en sulfates et carbonates. Les valeurs de l'indice de Langelier LI et de stabilité de Ryznar RI sont égaux à 1.02 et 5.75 respectivement, c'est donc une eau plutôt entartrante que corrosive.

L'analyse des dépôts de corrosion faite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et diffraction des rayons X montre que ce dernier est de nature hétérogène, il est constitué des produits cristallins suivants : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO(OH) , FeCO_3 , CaSO_4 ,

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2/\text{CaCO}_3$ et SiO_2 . La formation de l'un ou l'autre des différents composés de corrosion dépend fortement de la température qui est variable tout au long de la profondeur des puits et qui affecte les propriétés de la solution (viscosité de l'eau) entraînant l'augmentation du transport des réactifs de/ou vers la surface métallique, donc augmentation de la vitesse de corrosion

Les changements de température affectent également la nature des produits de corrosion, les propriétés physiques du dépôt (coefficients thermiques d'expansion et densités) diffèrent d'un composé à un autre, le pipe est ainsi soumis à des contraintes mécaniques de deux origines différentes : Les unes liées aux différences de dilatation thermique entre le métal et les différents composés du produit de corrosion, les autres liées à la différence de volume entre ces mêmes composés et le métal, ces contraintes au sein du dépôt provoquent l'écaillage et la formation de fissures entraînant une rapide dégradation du pipe.

Les résultats des analyses électrochimiques montrent que la vitesse de corrosion croît à mesure que le gradient de température augmente, ce comportement est le même pour les aciers, brut de livraison ou revenu. Le gradient de température (auquel le pipe API N80 est soumis dans les conditions réelles d'exploitation des puits produisant de l'eau Albienne) entraîne une augmentation non négligeable du taux de corrosion; l'acier a tendance à être peu résistant à la corrosion à mesure que le gradient température augmente.

Il a été constaté par ailleurs que pour un gradient de température donné, il y a diminution des densités de courant cathodique, elle est d'autant plus prononcée que la température de revenu est plus élevée. Dans le domaine anodique, le revenu entraîne une diminution des densités de courant, il agit ainsi comme protecteur anodique, la vitesse de corrosion diminue de façon appréciable à mesure que la température du revenu augmente, le traitement de revenu semble améliorer la résistance à la corrosion des pipes.

L'efficacité des deux inhibiteurs de corrosion (le dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et le 5-méthyl-1H-benzotriazol) a été évaluée en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats des analyses montrent que les deux inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs anodiques et que l'augmentation du gradient de température conduit à une diminution de l'efficacité inhibitrice. Pour un gradient de température nul, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en

inhibiteur pour atteindre un maximum de 88% à 70 ppm de $K_2Cr_2O_7$ et de 68% à 40 ppm de 5 methyl 1H benzotriazol.

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée et montrent que l'adsorption des deux inhibiteurs est de type mixte, elle implique des interactions complexes d'adsorption chimique et physique. L'adsorption de $K_2Cr_2O_7$ obéit à l'isotherme de Langmuir à $\Delta T = 0^\circ C$ et à celle de Frumkin pour les autres gradients; l'adsorption du 5 MBT obéit quand à elle à l'isotherme de Temkin pour $\Delta T = 0^\circ C$.

Les spectres d'impédance électrochimiques pour les deux inhibiteurs étudiés ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface pour toutes les concentrations mises en jeu dans ce travail. Ces spectres sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges R_t à l'interface métal/électrolyte. En effet, la taille de la boucle augmente avec l'augmentation de la concentration et la résistance de transfert de charge augmente jusqu'à la concentration optimale.

L'inhibition du 5MBT dans l'eau albienne montre que cette molécule est plus efficace en présence des halogénures comme I^- . L'effet de synergie entre 5 MBT et KI peut être dû à la forte adsorption de I^- qui renforce l'adsorption du 5MBT sur la surface de l'acier. Il apparaît clairement que l'inhibition du système acier /5MBT/eau albien, passe par le blocage des sites cathodiques par adsorption des ions I^- , ce qui favorise l'adsorption de la molécule de 5MBT.

Perspectives

Il serait souhaitable de poursuivre ce travail en envisageant les perspectives suivantes:

- Faire une étude sur l'influence du gradient de température sur l'inhibition de l'acier API N80 par le $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$ et le 5 methyl 1-H-benzotriazol en milieu eau de l'Albien,
- Considérer l'effet synergique par d'autres anions halogénures tels que Cl- et Br-
- Réaliser la même étude, mais sur une autre nuance de pipe, délivrée à la SONATRACH par d'autres fabricants (de composition chimique et de structure cristalline différentes) ;
- Envisager l'effet inhibiteur d'extraits de plantes naturelles tels que le Rosmorinus Officinalis, le Colula cinerae et l'Artentkia herba-alltu.

Résumé :

La région de Haoud Berkaoui, objet de cette étude, se situe à 100Km au sud de Hassi Messaoud, l'extraction du pétrole des gisements de cette région nécessite l'injection, sous grande pression, d'eau dans les formations géologiques. L'eau est extraite de la nappe albienne qui se situe à une profondeur de 2000m. Les équipements de surface et de fond du dispositif de maintien de pression par injection d'eau doivent être protégés contre la corrosion. Le dispositif de maintien de pression comporte des puits sources, constitués de tubes de production, et d'une garniture de traitement appelée concentriques ou pipes, de nuance API5 CT N80, à travers lesquels sont acheminés les produits de traitement de l'eau contre la corrosion. La durée de vie de ces derniers, prévue pour 5 années, a été fortement réduite, c'est au bout de seulement 2 années que ces pipes se sont complètement corrodés. La cause de leur dégradation est en rapport avec la température de l'eau qui circule à travers leurs parois. L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'action combinée de la température et du traitement de revenu sur la tenue à la corrosion des pipes API N 80 en milieu eau de l'Albien.

Différentes techniques expérimentales d'investigation sont employées. Il s'agit des traitements thermiques de revenu, des mesures de microdureté, des observations métallographiques, de la diffraction des rayons X, de la calorimétrie différentiel à balayage et de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Les méthodes électrochimiques sont employées pour étudier l'efficacité de différents inhibiteurs de corrosion; les composés testés sont le dichromate de potassium ($\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$) et le 5-méthyl-1H-benzotriazol (5MBT) avec des additifs de KI pour améliorer l'efficacité de ce dernier grâce aux effets synergiques.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X de l'acier API N80 brut de livraison et celui revenu à différentes températures révèle la présence de quatre pics prononcés relatifs à la ferrite cubique centrée de paramètre de maille $a = 2,867\text{\AA}$. Aucun pic relatif à la cémentite n'a pu être observé. Les diagrammes (DSC) montrent l'existence de deux pics endothermiques, l'un entre 200 à 400 °C attribué à la dissolution de la cémentite (Fe_3C), l'autre vers 720°C lié à la dissolution de la ferrite et la formation complète de la phase γ ; le pic exothermique à 630°C est du à la transformation perlitique, au dépend de la phase ferritique α .

La dureté de l'acier diminue au fur et à mesure que la température de revenu augmente entraînant un adoucissement de l'acier. Une baisse légère de la déformation pour les basses températures de revenu a été enregistrée, elle s'accroît pour les plus hautes températures, le revenu entraîne la suppression complète ou partielle des contraintes internes, elle est d'autant plus complète que la température de revenu est plus élevée.

Le dépôts de corrosion recueillis sur un pipe après deux années d'exploitation est hétérogène, il est constitué des produits cristallins suivants : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, FeCO_3 , CaSO_4 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2/\text{CaCO}_3$ et SiO_2 .

Les résultats des analyses électrochimiques montrent que la vitesse de corrosion croît à mesure que le gradient de température augmente et que le revenu agit comme protecteur anodique, il semble améliorer la résistance à la corrosion des pipes.

L'efficacité des deux inhibiteurs de corrosion testés a été évaluée par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, les deux inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs anodiques, l'augmentation du gradient de température conduit à une diminution de l'efficacité inhibitrice.

Mots clés : Corrosion, eau de l'Albien, pipe API N80, gradient de température, revenu , Inhibiteur, $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, 5-méthyl-1H-benzotriazol.

Abstract :

The Haoud Berkaoui region, which is the subject of this study, is located 100 km south of Hassi Messaoud, the extraction of oil from the deposits of this region requires the injection of water under high pressure in the geological formations . The water is extracted from the Albian aquifer which is situated at a depth of 2000 m. The surface and bottom equipment of the water injection pressure maintaining device must be protected against corrosion. The pressure maintaining device comprises source wells, consisting of production tubes, and drilling string called concentric or pipes, which are made of grade API 5 CT N80 steel , through which the water treatment products against the corrosion are conveyed. The span life of these the last planned for 5 years, has been greatly decreased, whereas it is after only 2 years that these pipes have completely corroded. The cause of their degradation is related to the temperature of the water flowing through their walls. The main objective of this work is the study of the combined action of the temperature of water and the heat treatment of tempering on the API N 80 pipes corrosion resistance , in Albian water medium.

Different experimental investigative techniques have been employed. such as thermal heat treatments, microhardness measurements, metallographic observations, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Electrochemical methods have been used to study the effectiveness of different corrosion inhibitors; the compounds tested are potassium dichromate ($\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$) and 5-methyl-1H-benzotriazol (5MBT) with KI additives to improve the effectiveness of the latter through synergistic effects.

The analysis of the X-ray diffraction spectra of the API N80 steel delivered and the temperature at different temperatures has reveal the presence of four pronounced peaks relative to the cubic ferrite centered with a parameter of mesh = $2,867\text{\AA}$. No peaks related to cementite could be observed. The diagrams (DSC) show the existence of two endothermic peaks, one between 200 to 400 ° C attributed to the dissolution of cementite (Fe_3C), the other around 720 ° C related to the dissolution of ferrite and the complete formation of the γ phase; the exothermic peak at 630 ° C is due to the pearlitic transformation, at the expense of the ferritic phase α .

The hardness of the steel decreases as the tempering temperature increases resulting in softening of the steel. A slight decrease of the deformation for the low temperature of tempering has been recorded, it is accentuated for the highest temperatures, the tempering causes the complete or partial suppression of the internal stresses, it is more complete for the higher tempering temperature.

The corrosion deposits collected on a pipe after two years of operation is heterogeneous, it consists of the following crystalline products: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, FeCO_3 , CaSO_4 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 / \text{CaCO}_3$ and SiO_2 .

The results of the electrochemical analyzes show that the corrosion rate increases as the temperature gradient increases and the tempering acts as anodic protector, it seems to improve the corrosion resistance of the pipes.

The effectiveness of the two corrosion inhibitors tested was evaluated by the polarization curves and the electrochemical impedance spectroscopy, the two inhibitors act as anodic inhibitors, the increase of the temperature gradient leads to a decrease of the inhibitory efficiency .

Key words: Corrosion, Albian water, API pipe N80, Temperature gradient, Income, Inhibitor, $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, 5-methyl-1H-benzotriazol.

ملخص:

تقع منطقة حوض بركاوي ، والتي هي موضوع هذه الدراسة ، على بعد 100 كم جنوب حاسي مسعود ، ويتطلب استخراج النفط من هذه المنطقة عن طريق الحقن تحت ضغط كبير للمياه في التكوينات الجيولوجية. يتم استخراج المياه من طبقة المياه الجوفية البيان التي على عمق 2000م. يجب حماية المعدات السطحية والسفلية لجهاز الصيانة من التآكل. يتكون جهاز صيانة الضغط من آبار المنبع ، التي تتكون من أنابيب الإنتاج ، و أنبوب المعالجة تسمى متحدة المركز ، من فئة API5 CT N80 ، يتم من خلالها نقل منتجات معالجة المياه ضد التآكل. عمر هذه الأنابيب 5 سنوات ، و لكن وبعد عامين فقط تآكلت تمامًا. ويرتبط سبب تدهورها إلى درجة حرارة المياه التي تتدفق عبر جدرانها. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة العمل المشترك لدرجات الحرارة ومعالجة الحرارة على مقاومة تآكل الأنابيب API5 CT N80 في وسط الماء ألبان

وتستخدم عدة تقنيات في التحقيق التجريبية وتشمل المعالجة الحرارية ، و قياسات الصلادة ، و الملاحظات المجهرية ، حيود الأشعة السينية (DRX) ، وتقنيات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، و تحليل (DSC) تستخدم الطرق الكهروكيميائية لدراسة فعالية مثبطات التآكل المختلفة ؛ المركبات التي تم اختبارها هي ثاني كرومات البوتاسيوم ($Cr_2K_2O_7$) و 5-ميثيل-1-بينزوتريول (5MBT) مع إضافات KI لتحسين فعالية الأخير من خلال الآثار التآزرية.

يكشف تحليل أطيف حيود الأشعة السينية للفلوذا API N80 للعينات الخام والمعالجة حراريا في درجات حرارة مختلفة عن وجود أربعة قمم واضحة بالنسبة إلى الفريت المكعب الممركز الجسم بثابت الشبكة $a = 2,867 \text{ \AA}$ درجة مئوية. لا يمكن ملاحظة القمم المتعلقة بالسمنتيت. توضح الرسوم البيانية (DSC) وجود ذروتين ماص للحرارة ، واحدة بين $200 \text{ }^\circ\text{C}$ إلى $400 \text{ }^\circ\text{C}$ تعزى إلى انحلال السمنتيت (Fe_3C) ، والآخر حوالي $720 \text{ }^\circ\text{C}$ تتعلق بانحلال الفريت و التشكيل الكامل للطور الاوستنيت γ ؛ الذروة الطاردة للحرارة عند $630 \text{ }^\circ\text{C}$ و التي ترجع إلى التحول البارليت . تنخفض صلابة الفولاذ مع زيادة درجة حرارة المعالجة الحرارية مما يؤدي إلى تليين الفولاذ. لقد تم تسجيل انخفاض طفيف في التشوه بزيادة درجة حرارة المعالجة الحرارية.

رواسب التآكل التي يتم جمعها على الأنابيب بعد عامين من التشغيل غير متجانسة ، وتتكون من المنتجات البلورية التالية Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، $FeO(OH)$ ، $CaSO_4$ ، $CaCO_3$ ، $CaMg(CO_3)_2$ و SiO_2 . تظهر نتائج التحليلات الكهروكيميائية أن معدل التآكل يزداد كلما زاد تدرج درجة الحرارة وتعمل المعالجة الحرارية كحامي انودي ، ويبدو أنه يحسن من مقاومة التآكل للأنابيب.

تم تقييم فعالية مثبطات التآكل التي تم اختبارها بواسطة منحنيات الاستقطاب وطيف الممانعة الكهروكيميائية ، ويعمل مثبطان كمثبطات انودية ، وزيادة التدرج في درجة حرارة تؤدي إلى انخفاض في كفاءة المثبطة

الكلمات المفتاحية: التآكل ، ماء ألبان ، أنبوب API N80 ، التدرج في درجة الحرارة ، المعالجة الحرارية ، مثبط ، $Cr_2K_2O_7$ ، 5-ميثيل-1-بينزوتريول