

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Mohamed Seddik Ben Yahia – Jijel



Faculté Des Sciences de et la Technologie  
Département de Génie des Procédés  
Option : Génie des Procédés des Matériaux

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master  
**Thème**

**Etude et protection contre la corrosion des tubings en acier alliée  
utilisés dans le forage des puits dans le champ pétrolier**

**Présenté par :**

\* SEDADEKA Naim  
\*FANIT Houssameddine

**Sous la direction de :**

**Pr. H BENSABRA**

**Devant le jury :**

- Président : **Dr S, BOUFLIGHA**  
- Examineur : **Dr A, ABBACI**

**Université de Jijel**  
**Université de Jijel**

**Année Universitaire 2021-2022**

# Remerciements

*Je remercie **LE BONDIEU** le Tout-Puissant d'avoir accordé la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ce travail.*

*Nous exprimons nos profondes gratitudee et nos sincères remerciements à notre encadreur **Pr HAKIM BENSABRA**, pour ses conseils et ses précieuses orientations qu'il n'a cessé de nous apporter tout au long de ce travail*

*Les membres de jury Monsieur **Dr S. Boufeligha** et Madame **Dr A. ABASSI** pour L'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Nous tenons à remercier aussi :*

*La doctorante **SARHANE Amel** pour son aide et ses conseils lors de la préparation de ce travail.*

*Le doctorant **Fettah Hicham** pour son aide et ses conseils lors de la préparation de ce travail.*

*Nos parents pour leurs soutiens moraux et leurs aides, nos amies proches ainsi que toutes personnes ayant aidé de près ou de loin à l'achèvement de notre projet de fin d'études.*

*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*À l'âme pure de ma mère, que Dieu ait pitié d'elle*

*À mon très cher père*

*À mon épouse Hayat, et mes enfants (Ayoub-Yakoub-Rym-Lina) pour leur soutien moral et leur patience.*

*Mes chers frères et ma sœur,*

*À tous les membres de ma famille*

*À tous ceux qui me sont chers.*

*À tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves.*

*-Naim-*



## Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents Fanit Ahmed et Boutellis Fadila,*

*A mon frère Zineeddine*

*A mes sœurs Wissame, Besma, Nesrine et Racha,*

*A mes beaux-frères Abd El Habib et Adel,*

*A notre ange Amir,*

*A mes amis et tout qu'il me connaît*

*F.houssameddine*

## Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE :</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX UTILISES DANS LE FORAGE DES PUIITS DU PETROLE ET GAZ</b> .....	<b>3</b>
I.1 Généralités .....	4
I.2 Le gisement.....	4
I.3 Le forage :.....	4
I.4 Cimentation d'un puits : .....	5
I.5 Le puit.....	6
I.6 Tubage .....	7
I.7 Boue de forage.....	8
REFERENCES.....	10
<b>CHAPITRE II : LA CORROSION DES METAUX ET DE LEURS ALLIAGES.....</b>	<b>11</b>
II.1 Définition .....	12
II.2 Cause de la corrosion .....	12
II.3 Type de la corrosion des métaux :.....	13
II.3.1 Corrosion humide .....	14
II.3.2 Corrosion sèche : .....	15
II.4 Aspects morphologique de la corrosion :.....	15
II. 4.1 Corrosion uniforme (généralisée).....	16
II. 4.2 La corrosion localisée.....	17
II. 4.2.1 La corrosion galvanique (bimétallique).....	18
II.4.2.2 Corrosion caverneuse.....	19
II.4.2.3 Corrosion par piqûres.....	19
II.5 Facteurs de corrosion .....	20
II.6 Théorie électrochimique de la corrosion .....	20
II.6.1. Le potentiel d'électrode .....	21
II.6.2 Diagramme de Pourbaix .....	22
II.6.3 Loi de Faraday .....	23
II.7 Cinétique électrochimique.....	24
II.7.1. Vitesse de corrosion.....	24
II.7.2 Phénomènes de polarisation .....	24

## Table des matières

II.7.3 Courant de corrosion .....	25
II.7.4 Méthodes de protection contre la corrosion .....	27
II.7.5 Techniques de contrôles et inspection .....	27
II.7.5.1 Contrôle par perte de masse(coupon) .....	28
II.7.5.2 Montage du coupon.....	28
II.8 Contrôle par probe.....	29
<b>CHAPITRE III : LES INHIBITEURS DE CORROSION .....</b>	<b>33</b>
III.1 Généralités .....	34
III.2 Définition d'inhibiteur de corrosion .....	34
III.3 Caractéristiques des inhibiteurs : .....	34
III.4 Conditions d'utilisation des inhibiteurs .....	35
III.5 Domaine d'utilisation des inhibiteurs .....	35
III.6 Classification des inhibiteurs de corrosion .....	35
III.6.1 Classification selon le mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle) .....	36
III.6.2 Classification selon mode d'action : .....	38
III.7 Nature des inhibiteurs .....	39
III.7.1 Inhibiteurs organiques .....	39
III.7.2 Inhibiteurs inorganiques :.....	40
III.8 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion : .....	40
III. 9. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion : .....	42
Conclusion .....	43
REFERENCES.....	44
<b>CHAPITRE IV : MODE ET METHODES OPERATOIRES .....</b>	<b>46</b>
IV.1. But de travail : .....	47
IV.2. Matériau de l'étude :.....	47
IV.3. Préparation des échantillons .....	47
IV.4 Milieu électrolytique.....	48
IV.5. Techniques et conditions expérimentales .....	50
IV.5.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	50
IV.5.2. Tracé des courbes de polarisation .....	50
IV.5.3. Spectroscopie d'impédances électrochimique SIE .....	52

## Table des matières

IV.5.4. Microscopie optique.....	53
<b>CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>55</b>
V.1 Etude Microstructurale du matériau de l'étude.....	56
V.2 Comportement électrochimique dans la saumure exempte d'inhibiteur.....	57
V.2.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP) .....	57
V.2.2. Coubes de polarisation ( $I=f(E)$ ).....	59
V.2.3. Spectroscopie d'impédances électrochimique (SIE) .....	61
V.2.4. Mesure du pH .....	62
V.3. Comportement électrochimique dans la saumure avec inhibiteur .....	63
V.3.1. Mesure du potentiel libre.....	63
<b>FIG. V.7 EVOLUTION DE POTENTIEL LIBRE EN FONCTION DE TEMPS.....</b>	<b>64</b>
V.3.2 Polarisation potentiodynamique ( $I=f(E)$ ) .....	64
V.3.3. Mesure des impédances électrochimiques .....	66
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>69</b>
CONCLUSION GENERALE.....	70
RESUME.....	71

## **Liste des tableaux**



## Liste des tableaux

---

### Liste des tableaux :

TABLEAU I : COMPOSITION CHIMIQUE DES ACIER UTILISES POUR LA FABRICATION DES TUBAGE .....	8
TABLEAU II : SAUMURES TYPIQUES UTILISEES COMME FLUIDES DE COMPLETION .....	9
TABLEAU II.1: PRINCIPAUX FACTEURS DE CORROSION .....	20
TABLEAU II.2: SERIE DES POTENTIELS D'EQUILIBRE PAR RAPPORT A L'ELECTRODE D'HYDROGENE	22
TABLEAU IV 1 : COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ACIER CHROME .....	56
TABLEAU IV 2 : CONCENTRATIONS ET LES PARAMETRES PHYSIQUES DES MILIEUX ELECTROLYTIQUES .....	49

# Liste des figures

## Liste des figures

### Liste des figures

FIG.I 1: COUPE VERTICALE D'UN GISEMENT .....	4
FIG. I 2 : APPAREIL DE FORAGE.....	5
FIG. I 3: CIMENTATION D'UN PUIT .....	6
FIG. I 4 : TETE DE PUIT.....	7
FIG. I 5 : LE TUBAGE D'UN PUIT.....	7
FIG. II 1 : DEGRADATION DE L'ACIER SOUMIS AUX PHENOMENES DE CORROSION.....	12
FIG. II 2 : CORROSION SECHE : MECANISME ET ASPECT .....	13
FIG. II 3 : CORROSION BACTERIENNE INDUITE PAR UNE COLONIE DE BACTERIES SUR UN ACIER INOXYDABLE .....	13
FIG. II 4 : MECANISME DE CORROSION ELECTROCHIMIQUE (HUMIDE).....	14
FIG. II 5 :FORMES PRINCIPALES DE CORROSION REGROUPEES PAR LEUR FACILITE D'IDENTIFICATION. ....	16
FIG. II 6 : CORROSION GENERALISEE : (A) SCHEMA DE PRINCIPE, (B) EXEMPLE DE CORROSION D'UN CORPS DE VANNE .....	17
FIG. II 7 : VARIATION DU TAUX DE CORROSION EN FONCTION DU PH.....	17
FIG. II 8 : CORROSION LOCALISEE : SCHEMA DE PRINCIPE .....	18
FIG. II 9 CORROSION GALVANIQUE RESULTANTE D'UN ASSEMBLAGE DE DEUX METAUX DIFFERENTS : ROBINET EN CUIVRE ET CONDUITE EN ACIER GALVANISE.....	18
FIG. II 10: ASPECT DE LA CORROSION CAVERNEUSE .....	19
FIG. II.11 : CORROSION PAR PIQUES DE L'ALUMINIUM [9]. ....	19
FIG.II.12:CORROSIONELECTROCHIMIQUE [12]. ....	21
FIG. II 13:DIAGRAMME SIMPLIFIEFER-EAU [15].....	23
FIG. II 14 : COURBE DE POLARISATION LINEAIRE : CONTROLE PAR PROCESSUS DE TRANSFERT DE CHARGE (PHENOMENE D'ACTIVATION) .....	26
FIG. II 15 : DETERMINATION DES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES A PARTIR DES DROITES DE TAFEL .....	27
FIG.II 16:UNCOUPONDETYPEDISQUE.....	28
FIG. II 17:EMPLACEMENTDUCOUPONDANSLE PIPE.....	29
FIG. II 18:EMPLACEMENTDESPROBESAINSI LEURSINSTRUMENTATIONSDEMESURE.....	29
FIG. II 19:POSITIONNEMENT DE PROBEETCOUPON DANSLE PIPE.....	30
FIG. III 1:CLASSIFICATION DES INHIBITEURS DE CORROSION .....	36

## Liste des figures

FIG. III 2: FORMATION DES COUCHES BARRIERES (A) CATHODIQUES ET (B) ANODIQUES INTERFERANT AVEC LES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES, DANS LE CAS D'UNE ETUDE EN MILIEU ACIDE [7].	37
FIG. III 3: DIAGRAMMES D'EVANS MONTRANT LE DEPLACEMENT DU POTENTIEL DE CORROSION DU A LA PRESENCE D'UN INHIBITEUR DE CORROSION [9].	38
FIG. IV 1 : TUBING EN ACIER CHROME : PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS	47
FIG. IV 2 : ELECTRODE DE TRAVAIL	48
FIG. IV 3 : PREPARATION DE LA SAUMURE	48
FIG. IV 4: MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DU POTENTIEL DE CORROSION	50
FIG. IV 5 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN MONTAGE A 3 ELECTRODES [1][2].	51
FIG. IV 6 : PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	52
FIG. IV 7: MODELE DE DIAGRAMME D'IMPEDANCE TRACE SUR LE PLAN NYQUIST	52
FIG. IV 8: POTENTIOSTAT-GALVANOSTAT DU TYPE VERSASTAT	53
FIG. IV 9: LE MICROSCOPE METALLOGRAPHIQUE	53
FIG.V 1 : STRUCTURE METALLOGRAPHIQUE DE L'ACIER AU CHROME.	56
FIG.V 2 : EVOLUTION DU POTENTIEL DE CORROSION DE L'ACIER CHROME DANS LA SOLUTION EXEMPTTE DE CHLORURE (SOLUTION S0)	57
FIG. V 3 : EFFET DE LA CONCENTRATION EN IONS CHLORURES SUR L'EVOLUTION DU POTENTIEL DE CORROSION DE L'ACIER CHROME : SAUMURE S1, S2 ET S3.	59
FIG. V 4 : COURBES DE POLARISATION TRADUISANT LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER CHROME DANS DE LA SAUMURE A DIFFERENTE CONCENTRATIONS EN CHLORURES	60
FIG.V 5 : SPECTRES D'IMPEDANCES TRADUISANT LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER CHROME DANS DE LA SAUMURE A DIFFERENTE CONCENTRATIONS EN CHLORURES ..	61
FIG. V 6 : EVOLUTION DU PH DES DIFFERENTES SOLUTIONS AVANT ET APRES IMMERSION DES ECHANTILLONS	63
FIG.V 7 : EFFET DE LA CONCENTRATION EN INHIBITEUR SUR L'EVOLUTION DU POTENTIEL DE CORROSION DE L'ACIER DANS LA SOLUTION S2	64
FIG.V 8 : COURBES DE POLARISATION TRADUISANT LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER DANS LA SAUMURE A DIFFERENTES CONCENTRATION EN INHIBITEUR	65
FIG. V 9 : SPECTRES D'IMPEDANCES TRADUISANT L'EFFET DE L'INHIBITEUR SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER DANS LA SAUMURE	67

## Les abréviations

P.I.B : Produit intérieur Brut

NACE: National Association of Corrosion Engineers

ISO : organisation internationale de normalisation

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon (mV)

$I_{corr}$  : Courant de corrosion (mA)

$i_{corr}$  : Densité de courant de corrosion (mA.cm<sup>-2</sup>)

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

W : Perte de poids (g.cm<sup>-2</sup>)

$v_{corr}$  : vitesse de corrosion (cm/an)

$b_{aet\ bc}$ : Les coefficients de Tafel (mV.dec<sup>-1</sup>)

$R_p$ : Résistance de polarisation (ohm.cm<sup>2</sup>)

$R_e$  : Résistance de l'électrolyte (ohm.cm<sup>2</sup>)

IR : Le taux d'inhibition

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone

pH : Potentiel d'hydrogène

Red : Réducteur

Ox : Oxydant

M : Molaire

ml : Millilitre

ppm : Partie par million

i : La densité de courant

mg : Milligramme

ET : Electrode de travail

CE : Contre électrode en Platine

RE : Electrode de référence

ECS : Electrode de référence au calomel saturée

PPG : Pounds per gallon

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

### **Introduction générale :**

Le secteur des hydrocarbures est par excellence le pilier de l'économie de beaucoup de pays notamment l'Algérie qui possède environ 1 % des réserves mondiales de pétrole et 3 % de gaz. Il représente à lui seul près de la moitié du PIB. De ce fait, l'exploitation efficace et rentable de ses réserves, que ce soit sur le plan financier ou environnemental, demeure l'un des plus grands défis pour la Société Nationale du Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures (SONATRACH).

En effet, la bonne exploitation des réserves de pétrole et du gaz au niveau des champs pétroliers repose essentiellement sur l'utilisation des techniques fiables et modernes pour remédier et lutter contre les différents problèmes techniques qui surgissent lors des différentes opérations d'exploitation : forage des puits, transport et stockage, raffinage et commercialisation des hydrocarbures.

Externe ou interne, localisée ou généralisée, la corrosion électrochimique est depuis toujours l'ennemie de l'industrie du pétrole. Impossible d'y échapper, elle se faufile partout et oblige les industriels de la filière à innover pour faire face à des enjeux financiers, sécuritaires et environnementaux. Lors de forage des puits, le problème de dégradation par corrosion apparaît surtout au niveau des tubages en acier qui représentent l'ossature du puit. Ces derniers se trouvent en contact permanent avec une saumure très agressive utilisée pour vaincre la pression hydrostatique de la brute de la réserve. La corrosion de son tubing provoque leur perforation ce qui conduit à l'infiltration du brut à travers les parois du puit.

Pour lutter contre ce problème ont fait recours à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion comme technique de protection qui, d'un point de vue efficacité et simplicité, est assez rentable cependant, les agents inhibiteurs utilisés sont souvent des composés minéraux chers et assez toxiques.

Ce travail expérimental rentre dans le cadre des travaux de recherche menées au niveau du Laboratoire d'Energétique Appliquée et Matériaux (LEAM) à l'université de Jijel sur la possibilité de remplacer les inhibiteurs minéraux utilisés dans les puits de forage pétrolier par des inhibiteurs écologiques produits localement. L'objectif principal de notre l'étude est de caractériser dans un premier temps le comportement électrochimique d'un acier allié contenant du chrome utilisé pour la fabrication des tubings dans une saumure similaire à celle utilisée dans le forage. Dans un deuxième temps nous étudierons l'efficacité d'un inhibiteur commercial utilisé dans l'industrie pétrolière.

Le présent mémoire est structuré comme suit :

## Introduction générale

- ✓ *Chapitre 1* : Présente des connaissances théoriques sur les gisements pétroliers et les opérations de forage
- ✓ *Chapitre 2* : Contient quelques notions de base sur le phénomène de corrosion électrochimique des métaux et de leurs alliages d'un point de vue thermodynamique et cinétique
- ✓ *Chapitre 3* : Consacré à l'emploi des inhibiteurs de corrosion comme technique de protection
- ✓ *Chapitre 4* : Représente les différents modes et méthodes opératoire suivis lors de notre approche expérimentale
- ✓ *Chapitre 5* : Présente les différents résultats obtenus avec les interprétations et les analyses nécessaires

Ce mémoire est achevé par une conclusion générale concernant le comportement à la corrosion du matériau étudié ainsi que l'efficacité réelle de l'inhibiteur commercial utilisé.



**Chapitre I :**  
**Généralités sur les matériaux utilisés**  
**dans le forage**  
**des puits du pétrole et gaz**

## I.1 Généralités

L'industrie pétrolière et gazière est l'un des axes principaux qui subvient aux besoins augmentant en énergie de la population du monde moderne. Cette énergie fossile est toujours pesante dans l'économie mondiale malgré la montée des inventions nouvelles en termes d'énergie verte. De nos jours, ses techniques d'extraction sont en perpétuelle avancée pour devancer les technologies modernes et garder la place aux premiers rangs.

## I.2 Le gisement

C'est une opinion encore assez répandue dans le public peu au fait des réalités pétrolières que les hydrocarbures se trouvent stockés sous terre dans de vastes cavités naturelles. Ainsi parle-t-on couramment de "poches de gaz" et imagine-t-on les "nappes de pétrole" à la manière des lacs ou des mers souterraines que décrit Jules Verne dans le "Voyage au centre de la terre".

La réalité est toute autre et un "réservoir" imprégné d'hydrocarbures ressemble déjà plus à un énorme pain de sucre imbibé de café par exemple, et piégé dans le sous-sol.

En fait un gisement est constitué d'une (ou plusieurs) roche(s) réservoir(s) contenant des hydrocarbures à l'état monophasique (huile ou gaz) ou diphasique (huile et gaz), de l'eau, et pouvant être en communication avec une formation aquifère parfois très étendue, le tout surmonté d'une roche couverture étanche faisant piège, figure I 1.[1]

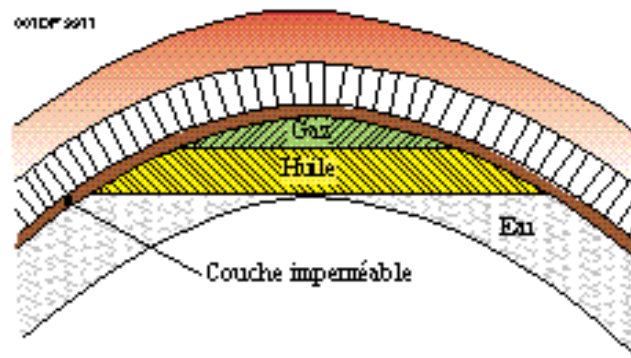


Fig. I1 : Coupe verticale d'un gisement

## I.3 Le forage :

On appelle forage, l'ensemble des opérations permettant le creusement de trous généralement verticaux. L'utilisation principale des forages est la reconnaissance et l'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz naturel. Les autres utilisations, comprennent notamment : les forages géologiques ou géophysiques pour la reconnaissance des gisements de minerais

Le forage pétrolier permet d'atteindre les roches poreuses et perméables du sous-sol, susceptibles de contenir des hydrocarbures liquides ou gazeux. Son implantation est décidée à la suite des études géologiques et géophysiques effectuées sur un bassin sédimentaire. Ces études permettent de se faire une idée de la constitution du sous-sol et des possibilités de gisements, mais elles ne peuvent déceler avec certitude la présence d'hydrocarbures. Seuls les forages pourront confirmer les hypothèses faites et mettre en évidence la nature des fluides contenus dans les roches. [2]

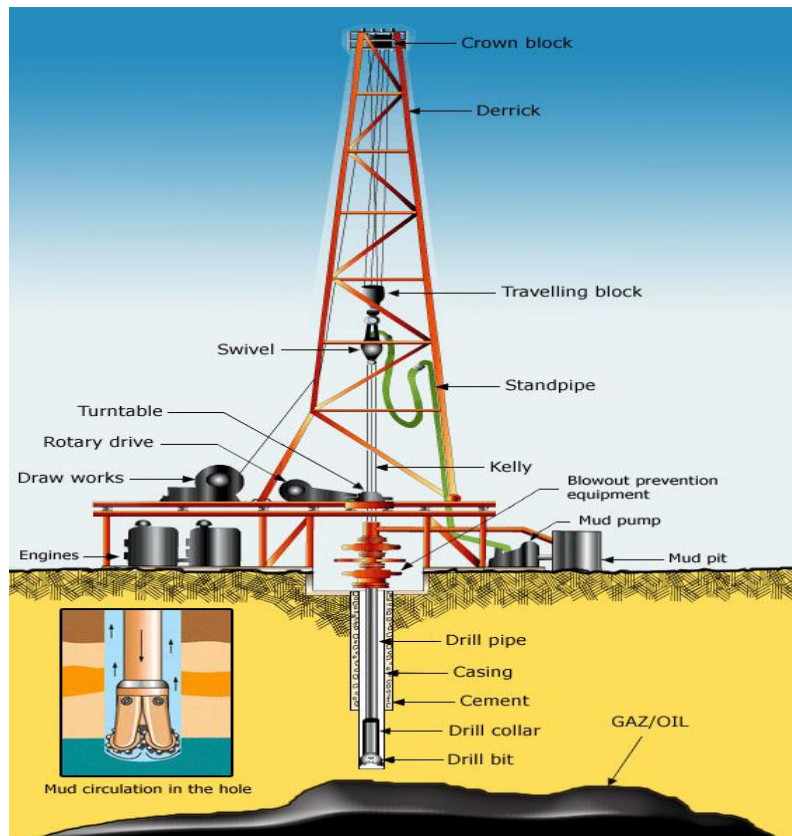


Fig. I 2 : Appareil de forage

#### I.4 Cimentation d'un puits :

L'ultime objectif de la cimentation est de fournir l'intégrité du puits grâce à l'isolation zonale - un joint durable dans le puits de forage qui permet la production sélective de fluide à partir des formations souterraines et empêche les fuites dans d'autres formations ou vers la surface. Alors que les sociétés de production recherchent des réserves dans des environnements à coûts élevés et à haut risque, la cimentation des puits et l'intégrité durable des puits de forage sont de plus en plus essentiels au succès du cycle d'exploitation du réservoir, Sans isolation zonale adéquate, les puits ont peu de chances d'atteindre leur plein potentiel de production.

La cimentation est opération qui vise à :

- ✓ Créer une isolation zonale, Protéger l'eau potable
- ✓ Fournir un support structurel pour le tubage
- ✓ Protéger le tubage de la corrosion
- ✓ Isoler le siège du tubage pour des forages ultérieurs [3]

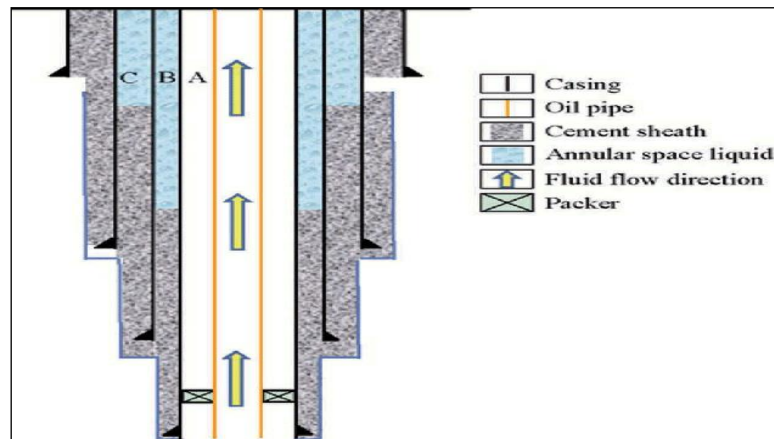


Fig. I 3 : Cimentation d'un puit

## I.5 Le puit

Les puits sont l'un des principaux investissements dans le développement des champs pétroliers, l'objectif est donc d'avoir un débit maximum pendant une durée aussi longue que possible.

La colonne de production d'un puits a une fonction très importante en aval de l'exploitation des hydrocarbures, elle fait la liaison entre le haut du réservoir et l'ensemble des équipements de production en surface.

La conception de la colonne de production fait partie de l'étude lors de la conception d'un puits qui dépend de l'étude technique du forage.

Cette colonne de production comprend :

- L'équipement de fond, qui permet la communication entre la formation et le puits.
- Le tubing de production (tubing et matériel annexe) fait la liaison entre le fond du puits et la surface. La tête de puit, pour le contrôle de la production [4].

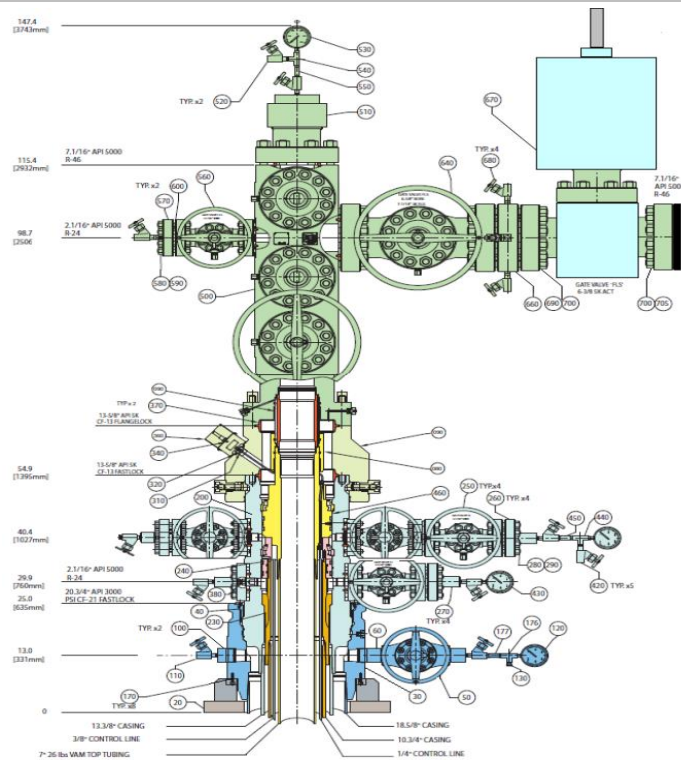


Fig. I 4 : Tête de puit

## I.6 Tubage

C'est un tuyau en acier placé dans un puits de pétrole ou de gaz pour empêcher la paroi du trou de s'effondrer, pour empêcher le mouvement des fluides d'une formation à l'autre et pour aider au contrôle du puits. [5]

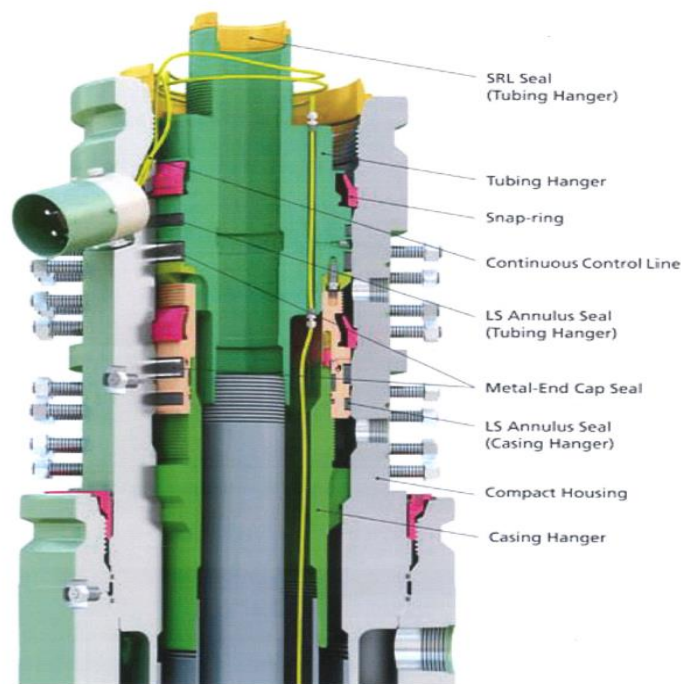


Fig. I 5 : Tubage d'un puit

**Tableau 01** : Composition chimique des aciers utilisés pour la fabrication des tubages [6]

Grade	Type	C		Mn		Mo		Cr		Ni	Cu	P	S	Si
		min	max	min	max	min	max	min	max	max	max	max	max	max
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—
J55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—
K55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—
N80	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—
N80	Q	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—
R95	—	—	0.45 <sup>c</sup>	—	1.90	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	0.45
L80	1	—	0.43 <sup>a</sup>	—	1.90	—	—	—	—	0.25	0.35	0.030	0.030	0.45
L80	9Cr	—	0.15	0.30	0.60	0.90	1.10	8.00	10.0	0.50	0.25	0.020	0.010	1.00
L80	13Cr	0.15	0.22	0.25	1.00	—	—	12.0	14.0	0.50	0.25	0.020	0.010	1.00
C90	1	—	0.35	—	1.20	0.25 <sup>b</sup>	0.85	—	1.50	0.99	—	0.020	0.010	—
T95	1	—	0.35	—	1.20	0.25 <sup>d</sup>	0.85	0.40	1.50	0.99	—	0.020	0.010	—
C110	—	—	0.35	—	1.20	0.25	1.00	0.40	1.50	0.99	—	0.020	0.005	—
P110	e	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030 <sup>e</sup>	0.030 <sup>e</sup>	—
Q125	1	—	0.35	—	1.35	—	0.85	—	1.50	—	—	0.020	0.010	—

## I.7 Boue de forage

Dans le domaine de la géotechnique, les boues de forage font partie des "fluides de forage" (à ne pas confondre avec les « Fluides de fracturation » qui sont injectés par les mêmes voies).

Les boues de forages ont plusieurs fonctions techniques essentielles dans la réussite d'un forage, notamment dans les forages profonds et forages dirigés. Elles sont notamment utilisées dans les forages de pétrole et de gaz naturel, mais également pour des forages plus simples, destinés par exemple à produire de l'eau potable.

Composées de produits naturels et/ou synthétiques, ces boues ont une densité et composition que l'ingénieur des boues (*Mud Engineer*) affecté au forage peut adapter aux besoins, et en particulier selon la pression et la température du substrat (La roche peut atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius dans les forages profonds ; 200 à 300 °C à partir de 5000-6 000 m de profondeur ; Suite à l'épuisement des ressources, de telles conditions sont de plus en plus fréquentes dans les forages visant la recherche ou l'exploitation de ressources fossiles dites «non-conventionnelles» ; « pétrole non conventionnel » ou « gaz à condensats » par exemple).[7]

Les fluides de complétion peuvent être définis comme tout fluide de forage placé à travers la zone de production avant d'amener un puits. Ces fluides sont spécifiques à un champ/puits et remplissent de nombreux rôles. Les fluides de complétion de saumure sont utilisés dans les

opérations de test de puits, les reconditionnements, les complétions et comme fluides de packer. La fonction d'une complétion est de remplir l'espace annulaire entre le tube de production et le tubage. Les fluides de complétion sont généralement des saumures et sont sélectionnés en fonction de la gravité spécifique requise. Des exemples de certaines des saumures utilisées et des plages de gravité spécifique qu'elles couvrent sont donnés dans le tableau

**Tableau 02 : Saumures typiques utilisées comme fluides de complétion [8]**

<b>Saumure</b>	<b>Plage de gravité spécifique</b>	<b>PPG</b>
Eau de mer	1.02	8.5
KCl	1.16	9.7
NaCl	1.19	10.0
NaBr	1.50	12.5
CaCl <sub>2</sub>	1.39	11.6
CaBr <sub>2</sub>	1.39 à 1.71	11.6 à 14.3
ZnBr <sub>2</sub> /CaBr <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub>	1.82 à 2.31	15.2 à 19.3

## **Références**

- [1] Copyright 2006 ENSPM Formation Industries – IFP Training
- [2] Encyclopedia Universalis France
- [3] Erik B. Nelson and Dominique Guillot
- [4] Ref: FORMATION GENERALE PRODUCTIONGROUP Naftogaz
- [5] U.S. Department of Labor Occupational Safety & Health Administration. Oil & Gas Well drilling and servicing tools, 2006.
- [6] API specification 5CT tenth edition, June 2018
- [7] Drilling Mud and Cement Slurry Rheology Manual 1982
- [8] September 1999 Issue 2 Section C15 Material Selection and Corrosion Guidelines 15-11.

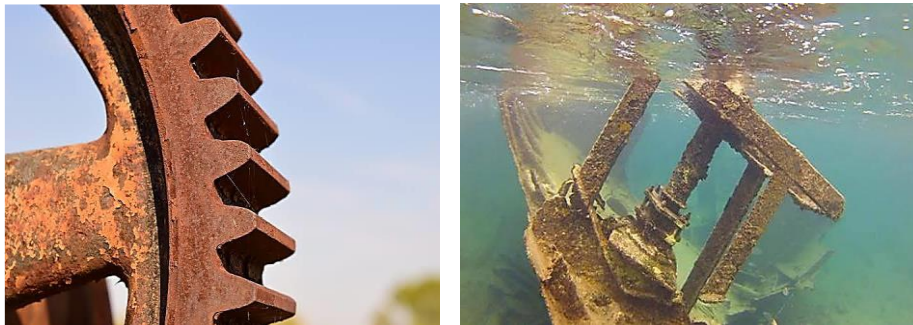


**Chapitre II :**  
**La corrosion des métaux**  
**et de leurs alliages**

## II.1 Définition

Le terme de corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer [1]. La corrosion affecte pratiquement tous les métaux. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant sa dégradation souvent accompagnée des modifications de ses propriétés fonctionnelle (mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.).

Evans [2] puis Wagner et Traud [3] sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique, en ce sens qu'elle met en jeu des réactions entre des ions et des électrons. Comme toute réaction, une réaction électrochimique n'est possible sur le plan thermodynamique que lorsque le passage d'un état initial à un état final entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système [4]. Si cette condition est nécessaire, elle n'est pas suffisante. La vitesse de la réaction doit être appréciable, autrement dit, sa cinétique ne doit pas être nulle.



**Fig. II 1 : Dégradation de l'acier soumis aux phénomènes de corrosion**

## II.2 Cause de la corrosion

Dans la nature tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt), se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, l'énergie considérable fournie pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à l'aide du milieu environnant. [5].

### II.3 Type de la corrosion des métaux :

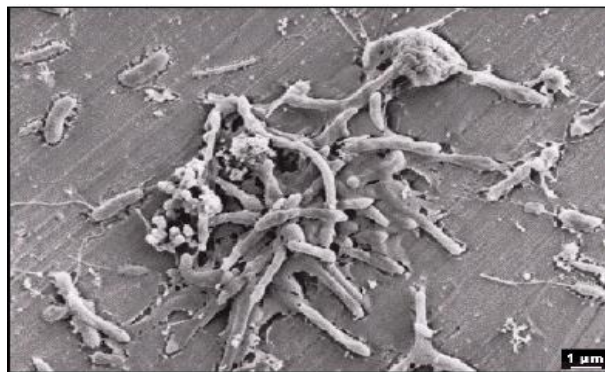
Suivant la nature du milieu environnant et de la température, la corrosion est dite *humide* où *sèche* quoique le mécanisme est toujours de type électrochimique.

Pour le type, le milieu est constitué par un liquide généralement électrolytique conducteur des ions, la température dans ce cas est modérée. Dans le second cas, il est constitué par des vapeurs et gaz au-dessus de leur point de rosée, la température est souvent élevée (>300°C). Un exemple d'attaque est donné par la figure II 2.



**Fig. II 2 : exemple illustratif de corrosion**

Il existe également une autre forme de corrosion particulière appelée *corrosion bactérienne* ou encore *bio corrosion* au cours de laquelle interviennent des organismes vivants de différentes espèces. Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés, les structures métalliques immergées dans l'eau de mer ainsi que les biomatériaux (matériaux en contact avec un milieu biologique), figure II 3.



**Fig. II 3 : Corrosion bactérienne induite par une colonie de bactéries sur un acier inoxydable [6]**

### II.3.1 Corrosion humide

La corrosion humide est la plus rencontrée dans l'industrie du gaz et du pétrole ainsi que dans l'industrie pétrochimique. Elle est responsable de la dégradation des structures métalliques en contact avec tout milieu susceptible de contenir de l'eau, milieu complexe contenant quantité d'espèces chimiques dissoutes ou en suspension, mais aussi avec les sols qui contiennent tous plus ou moins d'humidité, et encore avec les gaz amenant des condensations d'eau. Cet environnement c'est aussi la plupart des milieux industriels liquides.

La corrosion humide fonctionne comme une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher :

- **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux.
- **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions  $H^+$ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions  $OH^-$  par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations, etc.).
- **Un conducteur électrique** qui puisse véhiculer les électrons libérés à l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même.
- **Un conducteur ionique** qui puisse permettre la migration des cations libérés à l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même. [6]

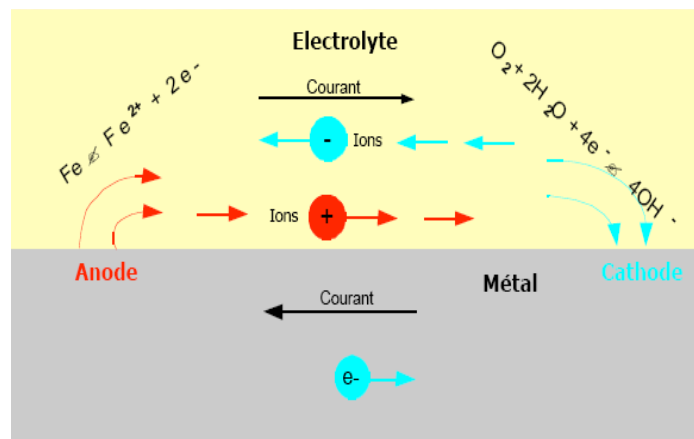


Fig. II 4 : Mécanisme de corrosion électrochimique (humide) [6]

La production de composés corrosifs (métabolites) : de nombreuses bactéries peuvent produire des métabolites qui s'avèrent corrosifs pour les matériaux métalliques. Par exemple, certaines bactéries génèrent de l'acide sulfurique à partir des sulfures ;

- La formation de dépôts à la surface des matériaux : les microorganismes peuvent parfois former des dépôts denses, en eau de mer en particulier, susceptibles de conduire à l'apparition d'une corrosion par crevasse, notamment sur les aciers inoxydables ;
- La modification de revêtements protecteurs : certaines bactéries peuvent utiliser ces produits dans leur métabolisme, et ainsi les détruire.
- La stimulation directe des réactions anodiques ou cathodiques : il s'agit dans ce cas de l'utilisation par les bactéries des produits de la réaction anodique (ions  $M^{z+}$ ) ou de la réaction cathodique ( $H_2$  par exemple). [6]

### II.3.2 Corrosion sèche :

La corrosion sèche se rencontre surtout dans les fours, chaudières et turbines à gaz. Comme c'est déjà mentionné elle est aussi de caractère électrochimique et doit donc réunir les mêmes facteurs. La seule différence réside dans le fait que le conducteur électronique et le conducteur ionique sont remplacés par la couche d'oxyde formé à la surface du métal comme le montre la figure ci-dessous : Figure II 5 : Pile de corrosion électrochimique sèche

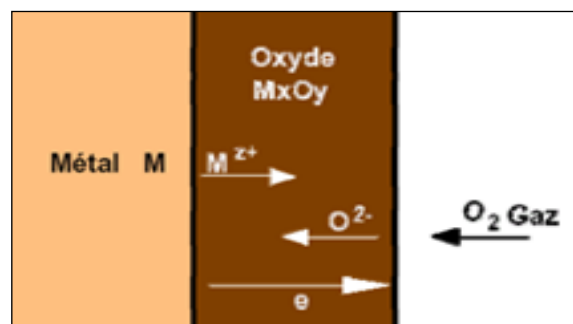


Fig. II 5 : Mécanisme de corrosion sèche [6]

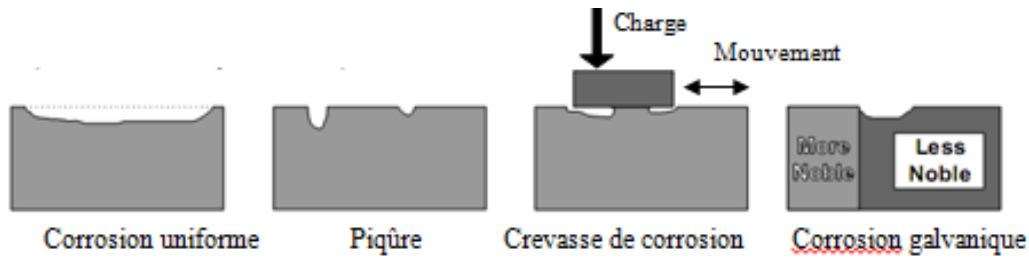
### II.4 Aspects morphologique de la corrosion :

Les formes de corrosion ont été classées selon leurs modes d'identification en trois groupes (Figure II.6) :

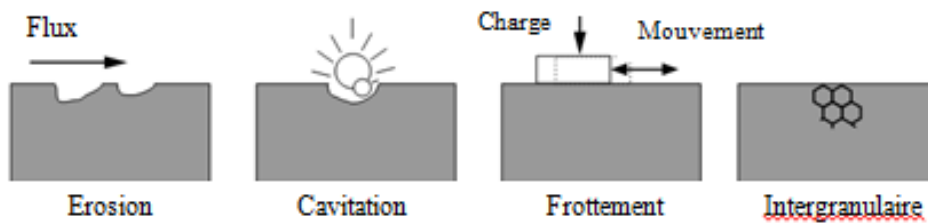
Groupe I : aisément identifiable par un examen visuel, figure II.6 (a).

Groupe II : identifiable par des moyens supplémentaires d'examen, figure II.6 (b).

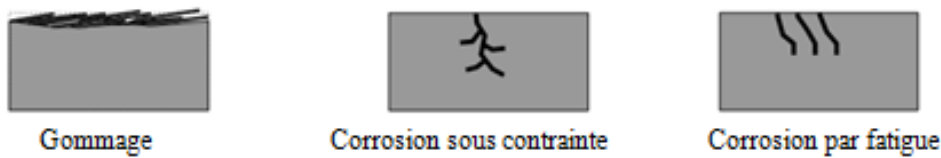
Groupe III : une vérification est exigée par la microscopie (optique, électronique) (Figure II.6 (c)).



(a) Les formes de corrosion identifiables par un examen visuel.



(b) Les formes de corrosion identifiables par des moyens supplémentaires d'examens.

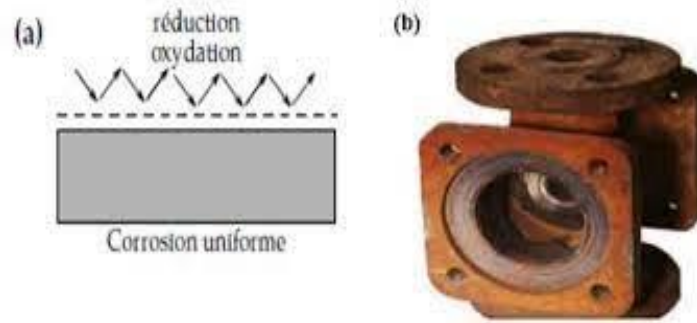


(c) Les formes de corrosion identifiables par la microscopie (optique, électronique).

**Fig. II 6 : Formes principales de corrosion regroupées par leur facilité d'identification [7]**

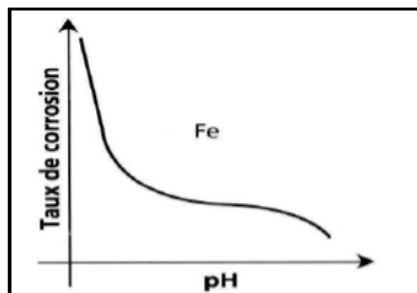
#### II. 4.1 Corrosion uniforme (généralisée)

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu, figure II.6. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour. Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques.



**Fig. II 7 : Corrosion généralisée : (a) schéma de principe, (b) exemple de corrosion d'un corps de vanne**

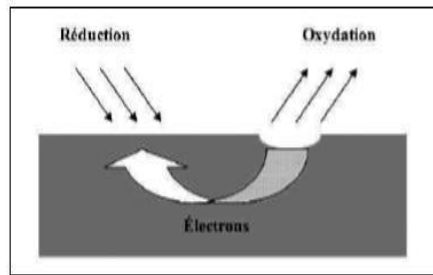
La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique. La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme, figure II.8 [7].



**Fig. II 8 : Variation du taux de corrosion en fonction du pH. [8]**

#### II. 4.2 La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique.



**Fig. II 9 : Corrosion localisée : schéma de principe [8]**

En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [8]. Elle peut se manifester sous différents aspects, à savoir : la corrosion bimétallique, par piqûres, par crevasse, inter granulaire, sous contrainte, corrosion érosion, etc.

#### **II. 4.2.1 La corrosion galvanique (bimétallique)**

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps.



**Fig. II 10 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé [9].**



### II.4.2.2 Corrosion caverneuse

Le processus de la corrosion caverneuse est proche de celui par piqûre. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou des crevasses. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie. Lorsque le pH atteint une valeur limite le film passif est détruit, la croissance de la crevasse par dissolution du métal à l'état actif devient alors très rapide. Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu, figure II.10).



Fig. II 11 : Aspect de la corrosion caverneuse

### II.4.2.3 Corrosion par piqûres

C'est la forme de corrosion la plus dangereuse, elle se manifeste par l'apparition de piqûre de corrosion qui se développent en profondeur ce mode de corrosion touche généralement les métaux passivables, tel que les aciers inox et l'aluminium, en particulier quand ils sont en contact d'un milieu aqueux riche en anions oxydants (Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, etc.)

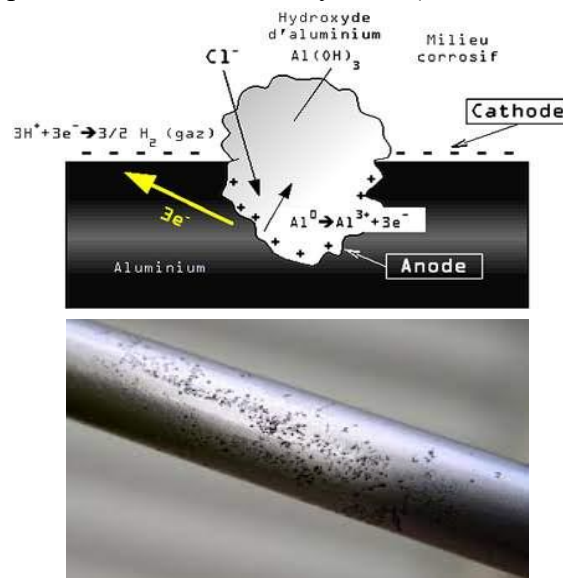


Figure II.12 : Corrosion par piqûres de l'aluminium [9]

## II.5 Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Les principaux facteurs de la corrosion sont résumés sur le tableau suivant :

**Tableau. II.1: Principaux facteurs de corrosion [10]**

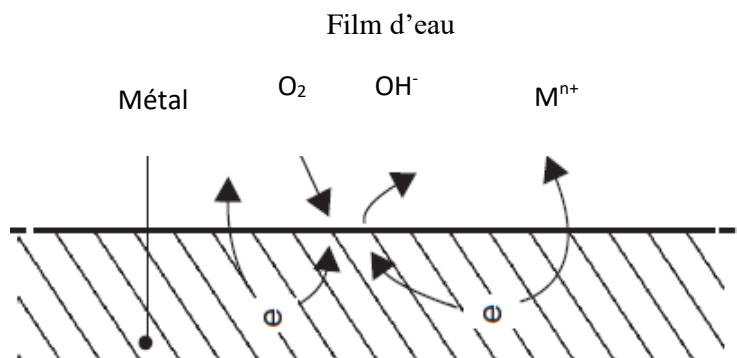
Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"><li>- Concentration du réactif ;</li><li>- Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) ;</li><li>- Acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression ;</li><li>- Présence de bactéries.</li></ul>
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ;</li><li>- Impuretés dans l'alliage, inclusions ;</li><li>- Traitements thermiques, mécaniques ;</li><li>- Additions protectrices.</li></ul>
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"><li>- Etat de surface, défaut de fabrication ;</li><li>- Emploi d'inhibiteurs ;</li><li>- Croûtes d'oxydes superficielles ;</li><li>- Force électromotrice extérieure (électrolyse).</li></ul>
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"><li>- Vieillessement ;</li><li>- Température ;</li><li>- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ;</li><li>- Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).</li></ul>

## II.6 Théorie électrochimique de la corrosion

La plupart des réactions de corrosion font appel à des mécanismes de nature électrochimique en particulier les réactions de dissolution en milieu électrolytique ou d'oxydation à haute température. La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière.

### II.6.1. Le potentiel d'électrode

Le métal a tendance à libérer des électrons provenant de ses couches extérieures. L'explication de cette tendance est donnée par le second principe de thermodynamique, qui dit en substance que toute matière tend vers un état de désordre maximal et que tout système tend vers un état d'énergie potentielle minimale [11]. La couche double électrique, formée à la surface d'un métal plongé dans un liquide, correspond à une différence de potentiel entre le métal et la solution (figure II.13).



**Figure II.13: Corrosion électrochimique [12].**

Cette différence de potentiel représente la valeur du potentiel du métal plongé dans une solution d'un de ses sels appelée potentiel d'équilibre ou réversible se traduit par le travail électrique provoqué par le passage de  $nF$  coulombs, du métal dans la solution, égal au travail effectué par les forces osmotiques. Il peut être calculé par l'équation de Nernst.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Où:

$F$  : constante de Faraday ( $F=96500C/mol$ )

$R=8,314J mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$[Ox]$  = concentration en espèces oxydantes (mol/l)



$[Red]$  = concentration en espèces réductrices (mol/l)

$E^{\circ}$  = potentiel standard(V)

Les valeurs du potentiel standard  $E^{\circ}$  sont tabulées, les valeurs présentées sur le tableau II.2 sont fonction de la plus ou moins grande affinité du métal à passer en solution. Les potentiels

d'équilibre sont des constantes parfaitement définies pour chaque métal, au même titre que le coefficient de dilatation, la densité ou le point de fusion. [13].

**Tableau II.2 : Série des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode d'hydrogène [14]**

	Reduction Half-Reaction	E° (V)	
Stronger oxidizing agent 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F(aq)$	2.87	Weaker reducing agent 
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76		
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83		
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66		
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37		
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71		
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04		
Weaker oxidizing agent			Stronger reducing agent

### II.6.2 Diagramme de Pourbaix

La thermodynamique permet de calculer l'énergie libre dans le cas des métaux purs placés dans des conditions bien définies, par la suite, elle permet de prévoir leur comportement. En effet, les réactions observées en corrosion obéissent, comme les autres réactions, aux lois chimiques; un métal ne peut se corroder que s'il est instable par rapport à son produit de corrosion ou, encore si le système, formé par le métal et le milieu environnant, possède une énergie libre positive.

Le diagramme de Pourbaix indique les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réactions, en fonction du pH et du potentiel (figure II 14). Ces diagrammes, établis généralement pour une température de 25°C, ont été calculés à partir des valeurs des énergies libres de formation normalisées des différents produits de réaction. Ils doivent toutefois être considérés comme des schémas de réactions possibles ou non de façon énergétique. Le comportement d'un métal dans un milieu

déterminé et, en particulier, une indication sur la vitesse des réactions exigent des études expérimentales cinétiques, comme l'établissement des courbes de polarisation.

Le diagramme de la figure II 14 représente les conditions théoriques de corrosion, de passivation et d'immunité du fer dans l'eau à 25°C, pour les différents pH mesurés à la surface de l'échantillon. L'examen de ce diagramme montre deux zones de protection du fer, soit la passivation soit l'immunité, l'immunité demeurant la solution idéale.

Dans les zones de ce diagramme de Pourbaix, la corrosion est possible lorsque les insolubles du métal sont stables, le métal résistant probablement à la corrosion dans les zones où les oxydes sont stables. Là où le métal demeure stable, la corrosion est impossible de façon thermodynamique ; c'est la zone d'immunité recherchée par la protection cathodique.

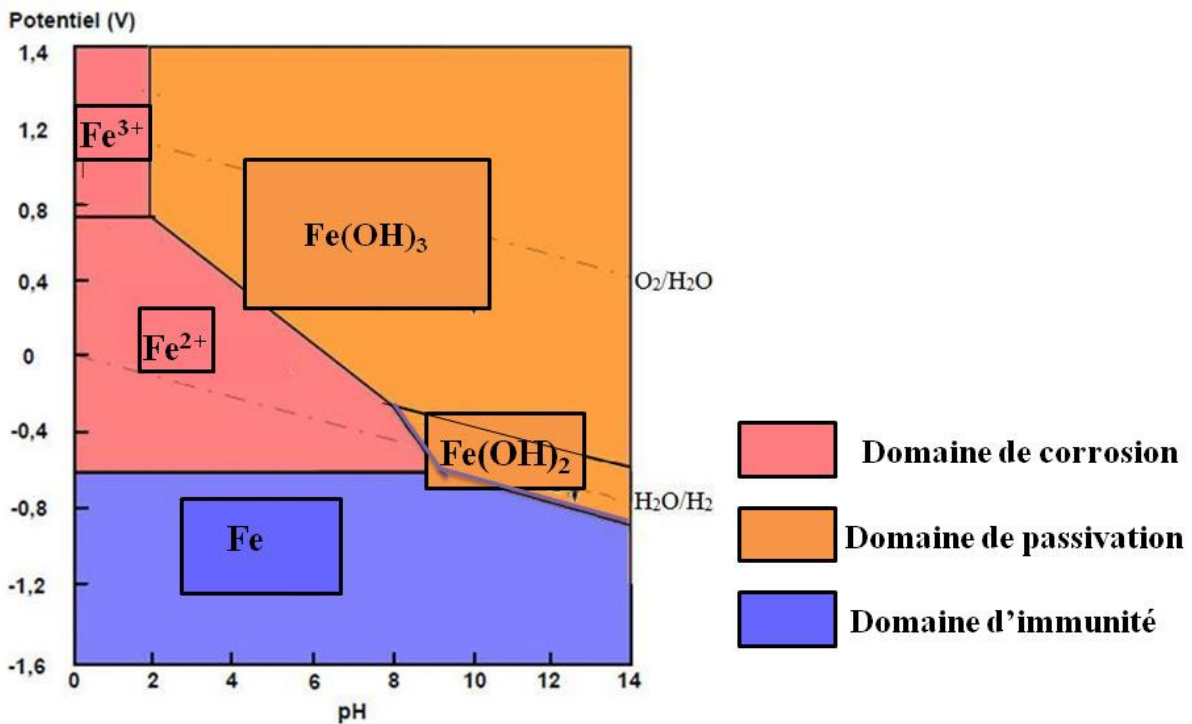


Fig. II 14 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C [15]

### II.6.3 Loi de Faraday

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la durée déviée d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer en fonction du temps la quantité de métal passée en solution. La loi de Faraday [16] permet la détermination de cette perte de masse  $m(g)$  :

$$m = \frac{A \times i_{\text{corr}} \times t}{n \times F}$$

A : masse atomique du métal (g)

$i_{\text{corr}}$  : intensité du courant de corrosion (A) t : temps (s)

n : le nombre d'électrons de valence

F : la constante de Faraday égale à 96500C/mole

Cette relation montre que pour un métal donné, la perte de masse est proportionnelle au courant de corrosion. Dans la pratique la résistance d'un métal en service dans un électrolyte, se caractérise par la cinétique de corrosion exprimée en mm/an.

### II.7 Cinétique électrochimique

La cinétique électrochimique est une partie complémentaire de l'approche thermodynamique elle permet de mesurer la vitesse avec laquelle une réaction électrochimique aura lieu. Elle permet également de préciser la nature d'une réaction ; le potentiel d'une corrosion ; l'intensité du courant de corrosion.

#### II.7.1. Vitesse de corrosion

D'une manière générale, la vitesse de la réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité de courant traversant l'électrode selon

$$V = \frac{I}{nFS} \text{ (mol/m}^2 \cdot \text{s)}$$

Avec :

**I** : intensité de courant (A) ; **F** : faraday (C/mol) ; **S** : surface de l'électrode (m<sup>2</sup>) ;

**V** : vitesse (mol/ m<sup>2</sup>.s)

Pour un métal se corrodant, l'intensité de courant circulant dans la pile de corrosion est appelée intensité de corrosion et est dénotée  $I_{\text{corr}}$ . Lorsqu'elle est rapportée à la surface S du métal qui se corrode, on l'appelle densité de corrosion et on la désigne par  $i_{\text{corr}}$ .

$$\text{Donc : } i_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{S} \text{ (A/m}^2\text{)}$$

L'estimation de  $i_{\text{corr}}$  nécessite la connaissance du mécanisme de la réaction électrochimique de corrosion et en particulier de l'étape déterminante.

#### II.7.2 Phénomènes de polarisation

Lorsqu'on met un métal actif tel que le fer dans un milieu électrolytique contenant un oxydant tel que l'oxygène dissous dans l'eau ou les protons H<sup>+</sup> d'un acide, le métal en s'oxydant

voit son potentiel augmenter du fait de l'augmentation de la concentration de son cation dans la solution.

Par contre l'oxydant en se réduisant voit son potentiel diminuer du fait de l'augmentation du pH (par consommation des  $H^+$  dans le cas des acides et de l'oxygène dissous en milieu acide où par production d'ions hydroxyles  $OH^-$  dans le cas de l'oxygène dissous en milieu neutre où basique).

La différence entre le potentiel acquis et le potentiel d'équilibre de départ est appelé surtension et est dénotée  $\eta$ .

$$\eta = E - E_{eq} \text{ (V)}$$

Pour la réaction d'oxydation du métal  $\eta_a > 0$  (surtension anodique)

Pour la réaction de réduction de l'oxydant  $\eta_c < 0$  (surtension cathodique)

Après un certain temps les deux potentiels finissent par se rencontrer et prennent alors une valeur commune. Ce potentiel mixte commun à l'anode et à la cathode est appelé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion ou de dissolution dénoté  $E_{corr}$

Il existe quatre différents types de surtension ;

- ✓ Surtension d'activation,
- ✓ Surtension ohmique,
- ✓ Surtension de diffusion (ou de concentration)
- ✓ Surtension de cristallisation

### II.7.3 Courant de corrosion

#### II.7.3.1 Équation de BUTLER-VOLMER

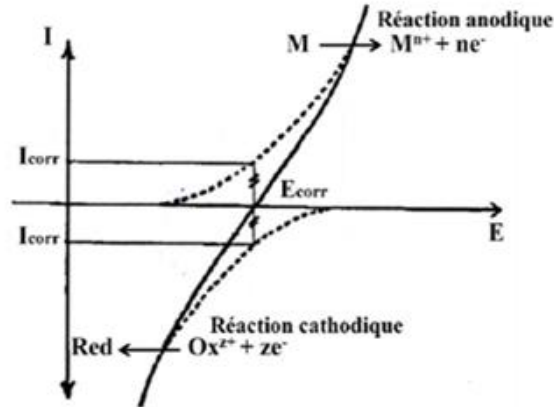
La relation entre le courant et le potentiel est donnée par l'équation de BUTLER-VOLMER cette équation exprime la loi fondamentale de la surtension en régime pur de transfert de charge ; la relation de BUTLER-VOLMER appliquée à la corrosion permet de décrire le comportement du système sous certaines conditions selon l'équation [17]

$$I = I_{corr} \{ \exp [2.3(E - E_{corr})/b_a] - \exp [2.3(E - E_{corr})/b_c] \}$$

Avec :

ba, bc : les coefficients de tafel anodique et cathodique.

$E - E_{\text{corr}}$  : la surtension. ( $\eta$ )



**Fig. II 15 : courbe de polarisation linéaire : contrôle par processus de transfert de charge (phénomène d'activation) [9]**

### II.7.3.2 Droites de tafel

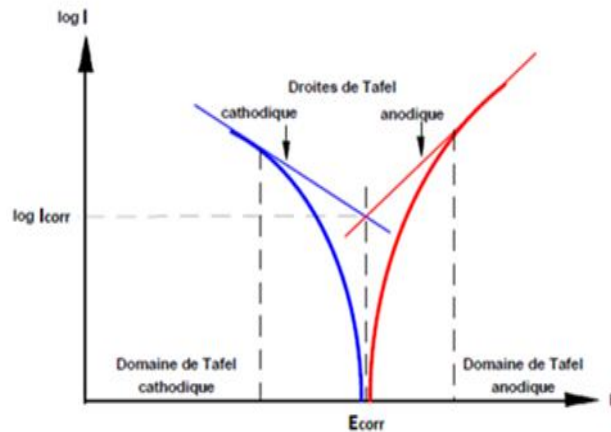
Pour des fortes surtensions  $\eta_a$  anodiques et  $\eta_c$  cathodiques ( $>100$  mV) ; l'un des côtes du courant anodiques ou cathodiques devient négligeable de l'équation de BOTLER VOLMER (fig. précédente) ; donc après simplification de cette équation une corrélation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité de courant mesuré comme sous le nom de la loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta I}{bi}$$

Où ;  $a = \text{constant}$ ,  $i = (\text{anodique} ; \text{cathodique})$

L'extrapolation au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel ( $a$ ,  $c$ , au bien les deux) fournit le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ .





**Fig. II 16 : détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [9]**

#### II.7.4 Méthodes de protection contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet. En plus, la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces,
- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux,
- ✓ Protection par revêtements,
- ✓ Protection par inhibiteurs,
- ✓ Protection électrochimique. [17]

#### II.7.5 Techniques de contrôles et inspection

Les études de corrosion sur site industriel ou au laboratoire visent essentiellement à connaître la vitesse de corrosion des matériaux mis en œuvre. Ces études doivent être associées à des examens permettant de caractériser les effets de la corrosion. Le suivi de la corrosion dans

un pipe peut être généré dans un certain nombre de façons comme : le contrôle par perte de masse (coupon), le contrôle par probe.

### II.7.5.1 Contrôle par perte de masse(coupon)

Le coupon est un échantillon de la même nuance d'acier que le pipe, pesé préalablement, et introduit dans le pipe. Après un intervalle de temps raisonnable, le coupon est ensuite nettoyé de tous les produits de corrosion et pesés à nouveau. La perte de poids est convertie en une vitesse de corrosion, en utilisant l'équation de conversion suivante [18]

$$\text{Vitesse de corrosion (mm/an)} = \frac{3650 \times \text{perte de masse (g)}}{\text{densité du métal} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \times \text{surface du coupon (cm}^2\text{)} \times \text{temps (jours)}}$$

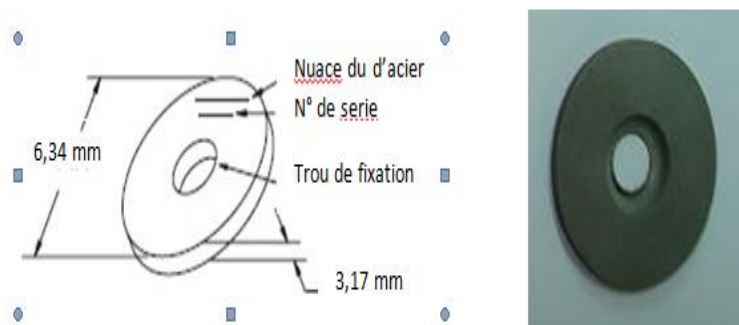


Fig. II 17 : un coupon de type disque

### II.7.5.2 Montage du coupon

Les coupons doivent être montés de telle façon qu'ils sont solidement maintenus et sont électriquement isolés de tout contact avec tous les autres métaux afin d'éviter les effets de la corrosion galvanique.

Le montage du matériel (consoles, chevilles, etc.) et les matériaux isolants devraient être sélectionnés pour être totalement résistants à l'environnement (figure II.18).

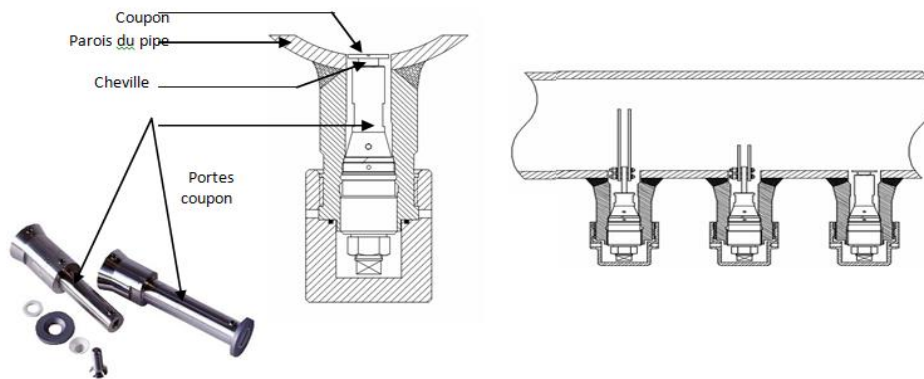


Fig. II 18 : Emplacement du coupon dans le pipe

### II.8 Contrôle par probe

La probe à résistance électrique (ER) est une technique dite "on-line". C'est une méthode de surveillance de la vitesse de corrosion et l'ampleur des pertes en métal en cours même de processus de corrosion.

La méthode ER est particulièrement adaptée aux environnements corrosifs soit pauvre ou riche en électrolytes continus comme des vapeurs, des gaz, les sols humides, hydrocarbures et des liquides non aqueux.

- **Principe**

Cette méthode est simple dans son principe, elle consiste à mesurer la perte de masse de l'électrode de mesure en comparant sa résistance à celle de l'électrode de référence non corrodable et protégée.

Les figures II.19 et II.20 montrent respectivement l'emplacement des probes ainsi que leurs instrumentations de mesure.

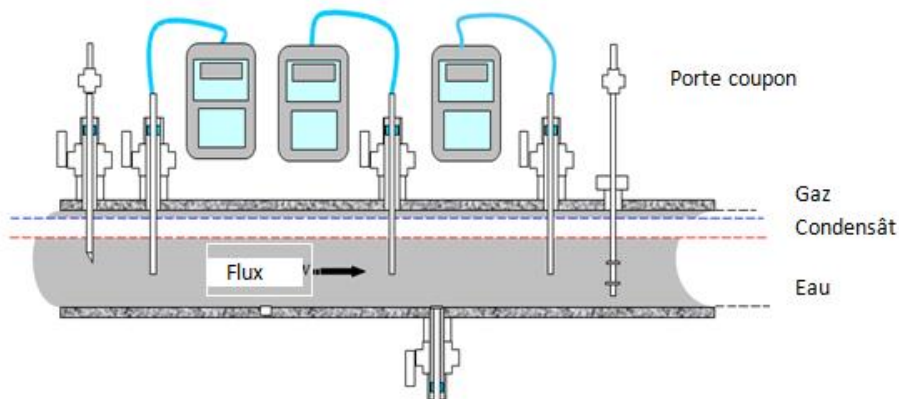


Fig. II 19 : Emplacement des probes ainsi leurs instrumentations de mesure [19]



**Fig. II 20 : Positionnement de probe et coupon dans le pipe.**

Cette perte de masse est convertie grâce à la loi de Faraday en vitesse de corrosion. La résistance électrique d'un métal ou d'un élément d'alliage est donnée par [12] :

$$R = \rho \left( \frac{L}{A} \right)$$

Avec ;

**L**=Longueur d'élément(m)

**A**=Aire de la section (m<sup>2</sup>)

**$\rho$**  = résistance spécifique (m. $\Omega$ )

La réduction de la section transversale en coupe (perte de métal) due à la corrosion de l'élément sera accompagnée d'une augmentation proportionnelle de la résistance électrique de l'élément.

**Référence :**

- [1] Corrosion et protection des métaux, AFNOR-CEFRACOR, , (1992). PP.303-352
- [2] U. R. EVANS, J. Franclin Institut 208 (1929), p. 45 cité dans « ROBIN J., Introduction aux méthodes électrochimiques. Edition Masson et Cie (1967), PP. .357.
- [3] C. Wagner, W. Traud, — Uber die Deutung von Korrosion svorgängendurch Überlagerung von electrochemischen Teilvorgängen und ubre die Potential bildung am Mischel Electroden—, Z. F, Elektrochem. 44 No7 (1938), PP. 391-402.
- [4] C.M. Rangel, I.T. Fonseca and R.A. Leitão. — Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions—. *ElectrochimicaActa*, vol 31 No 12, (1986) ,PP. 1659-1662.
- [5] Cours Hakim Bensabra (CPM)-1 Cours de Corrosion et Protection des Métaux
- [6] Formation Industrie/IAP-Spa ; Ecole de Skikda : Avril 2008
- [7] Guillaume Sabatier, François Ragusa, Hubert Antz, « Manuel de Technologie Mécanique ». Dunod, Paris, 2006.
- [8] F. ROPITAL, “Corrosion et Dégradation des Matériaux Métalliques“, Yves CHAUVIN, Edition Technip, (2009).
- [9] H. Bensabra, “Cours de Corrosion et Protection des Métaux“, Option : Génie des Matériaux, Université de JIJEL (2016).
- [10] L. BABOURI « Comportement à la corrosion de l’alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium-Characterisation de surface » Thèse Doctorat en Sciences Université 20 Août 1955-Skikda (2015).
- [11] Jean-Louis CROLET et Gérard BÉRANGER, « Corrosion en milieu aqueux des métaux Et alliages ». Techniques de l’Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M150.
- [12] Jan Bijen,«durability of engineering structures».Woodhead publishing2003.
- [13] Einar Bardal, «corrosion and protection». Springer2003.
- [14] [https: www.aquaportail.com/definition-3808-pouvoir-oxydant.html-definition](https://www.aquaportail.com/definition-3808-pouvoir-oxydant.html-definition)
- [15] E. I.Ating et all. Levées extract of Ananassativumas green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solution, *Green Chemistry Letters and Reviews*. Vol 3 .2010.

- [16] Zak Ahmed, «Principles of corrosion engineering and corrosion control». Elsevierscience&technologybooks.2006.
- [16] Formation Industrie/Centre des Techniques Appliquées IAP-Spa ; Ecole de Skikda SEMINAIRE CORROSION et PROTECTION 2008
- [15] Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [17] Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [18] ASTM G30, G31-72''Labortory Immertion Corrosion Testing of Metals''.
- [19] Y KECHIR, M HAMADACHE Inspection, suivi et évaluation de la corrosion interne d'un pipeline 2009 \_ 2010

## **Chapitre III**

### **Les inhibiteurs de corrosion**

### III.1 Généralités

La corrosion interne est l'un des types de corrosion les plus dangereux pouvant survenir dans les installations pétrolières car il n'existe aucun moyen rentable de l'entretenir et de l'inspecter. Pour éviter des mises à niveau coûteuses de l'alliage, une option économiquement viable consiste à contrôler la corrosion interne avec des inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont utilisées à faible concentration dans un milieu corrosif, réduisent la vitesse de corrosion en formant un film qui empêche la substance corrosive d'entrer en contact avec la surface métallique exposée.

### III.2 Définition d'inhibiteur de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (*NACE*) est la suivante : un inhibiteur est " une substance qui on diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ". [1]

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Elle consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif à réduire la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal. [2]

### III.3 Caractéristiques des inhibiteurs :

D'une manière générale, les inhibiteurs utilisés pour la protection anticorrosion doivent :

• Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques Physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,

- Être stables en présence des autres espèces du milieu électrolytique oxydant,
- Être stables aux températures d'utilisations.
- Être efficaces à faible concentration.
- Être compatibles avec les normes de non-toxicité et peu onéreux [3].



### III.4 Conditions d'utilisation des inhibiteurs

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [4].

Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection, protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

### III.5 Domaine d'utilisation des inhibiteurs

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application.[5].

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de Chaudières, etc.).
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux

### III.6 Classification des inhibiteurs de corrosion

Il n'y a pas de classification universelle pour les inhibiteurs de corrosion, mais ils peuvent être classés comme illustré à la Fig. III 1. en fonction de leur mécanisme de composition et

d'action. Certains ouvrages ont donné beaucoup de détails sur les différents types d'inhibiteurs trouvés dans les installations pétrolières et gazières basées sur cette classification.

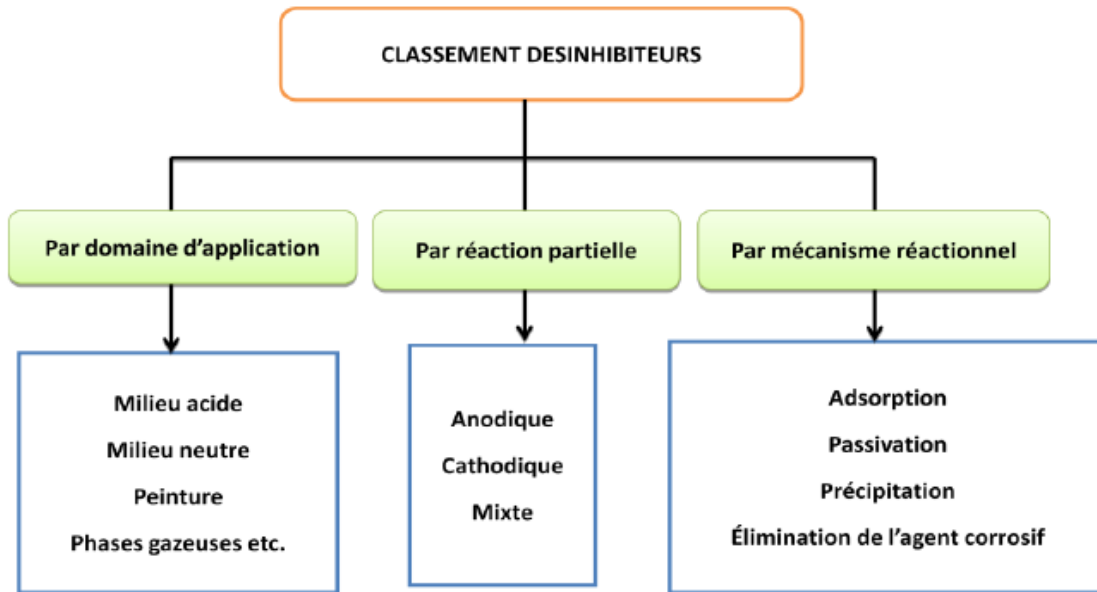


Fig. III 1 : Classification des inhibiteurs de corrosion [6]

### III.6.1 Classification selon le mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle)

Cette classification tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase aqueuse qui met en jeu au moins deux réactions :

- ✓ Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation)
- ✓ Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution

Le rôle de l'inhibiteur est diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois [7].

#### A) Inhibiteurs anodiques

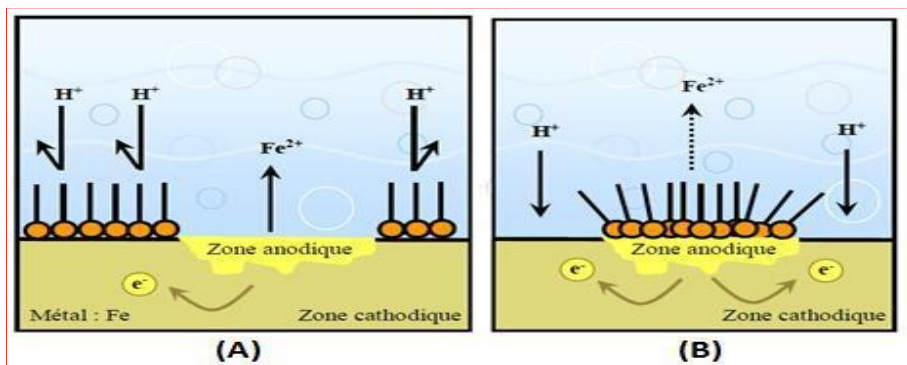
Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, ils sont classés parmi les inhibiteurs dangereux tels que : l'ortho phosphate, les nitrites et les silicates.

**B) Inhibiteurs cathodiques**

Ils agissent au niveau des sites cathodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

Ceci se produit par la précipitation des espèces insolubles sur les sites cathodiques. Des ions du cuivre sont utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de la précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  aux sites cathodiques.

La Fig. III 2 : représente la formation d'une couche Barrière dans les deux réactions cathodique et anodique d'un processus électrochimique.



**Fig. III 2 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [8].**

**C) Inhibiteurs mixtes**

Ils agissent à la fois sur l'anode et la cathode, par la combinaison d'agent oxydant (les nitrates ou les chromates) et non oxydant qui précipitent tels que les ortho-phosphates ou les silicates. Quelle que soit la réaction électrochimique contrôlant la corrosion, un inhibiteur cathodique n'est jamais dangereux, même en grande quantité. En revanche, dans le cas de contrôle de corrosion par la réaction anodique (cas le plus général), une quantité très faible d'inhibiteurs anodiques favorise la corrosion par piqûres. [9].

L'effet des trois types d'inhibiteurs (cathodique, anodique, mixte) sur le déplacement de potentiel de corrosion est exprimé par les courbes de la **Fig. III.3**

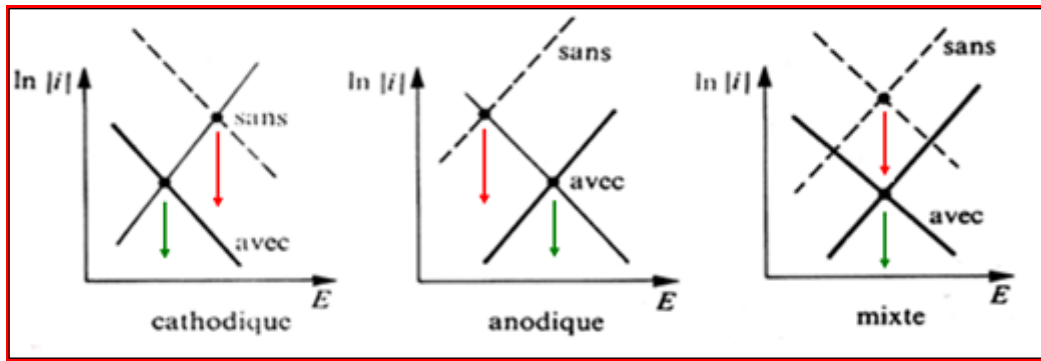


Fig. III 3 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [10].

### III.6.2 Classification selon mode d'action :

#### A) Inhibition par adsorption

La corrosion peut ralentir suite à la formation de couches moléculaires adsorbées. Ces inhibiteurs sont principalement des molécules organiques, qu'ils soient naturels ou Synthétiques. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons Avec l'atome métallique. [11]

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption. L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waal (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissent entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres). Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface. [12]

#### B) Inhibition par passivation

La composition et la structure du film passivant peuvent jouer un rôle primordial sur le comportement électrochimique de l'acier ainsi que sur la résistance même de ce film par rapport à l'attaque localisée. Il est important de comprendre le rôle des anions inhibiteurs et d'identifier leur mode d'action.

---

### C) Inhibition par précipitation

De nombreux inhibiteurs utilisés forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation. Les polyphosphates ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) et les organophosphates font partie de cette catégorie d'inhibiteurs. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène. [13]

### III.7 Nature des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les différents milieux électrolytiques peuvent être de deux natures différentes : organique et inorganique (minérale).

#### III.7.1 Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. [14].

À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques. [15]

(Solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...). Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

\_ La fonction amine ( $-\text{NH}_2$ ): les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmante à la surface du métal et/ ou l'hydrophobisation de la surface du métal.

\_ La fonction thiol ( $-\text{SH}$ ): ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée qui entraîne une augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique par cet inhibiteur.[16]

L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide, est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier comme déjà cité par Smanio-Renaud dans ses travaux de thèse.[17]

\_ La fonction alcool (-OH) et la fonction carboxyle (-COOH): ces composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Pour les fonctions (-OH), comme les alcools acétyléniques sont très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide. Par ailleurs, les acides carboxyliques et carboxylates sont de bons inhibiteurs pour les aciers ordinaires, et, dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Ils ont l'avantage de ne pas être dangereux s'ils sont utilisés à faible concentration et ne présentent pas de toxicité apparente.

### III.7.2 Inhibiteurs inorganiques :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide.

Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{MeO}_4\text{X}^-$ , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates, etc.

Les cations sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $\text{OH}^-$ . [18] Le nombre de composés en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales.

### III.8 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il ne semble donc pas nécessaire de développer une approche particulière de ces méthodes. Quelques points méritent cependant d'être soulignés.

Il faut distinguer entre essais à réaliser :

- Sur une surface métallique propre
- Sur une surface déjà recouverte d'un produit de corrosion

La plupart des essais de laboratoire, en particulier les essais de type électrochimique, sont effectués dans les conditions *a*), ce qui semble en partie justifié par le fait qu'il sera en général très difficile de reproduire, dans des essais artificiels, une couche de produits identique à celle se formant naturellement.

Les essais dans les conditions *b*) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà initié.

Il est nécessaire de respecter les rapports entre la surface du métal, le volume du réactif et la concentration de l'inhibiteur, dans la mesure où ce dernier peut être consommé en fonction du temps, la vitesse de consommation dépendant naturellement des rapports indiqués. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes.

**A) Mesure du potentiel de corrosion**

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

**B) Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel**

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi logarithmiques  $E = f(\lg i)$ , permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).

Il faut toutefois se rappeler que les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe  $I = f(E)$  doit être faite en tenant compte de ces possibilités : le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement).

**C) Mesure de la résistance de polarisation ( $R_p$ )**

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur.

#### **D) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

La méthode peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $I = f(E)$  et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Elle est généralement effectuée sur électrode tournante de manière à fixer rigoureusement les conditions hydrodynamiques au voisinage du métal.

Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charge, diffusion, adsorption, etc.) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion.

Une méthode annexe, la spectroscopie d'impédance électrohydrodynamique, permet d'analyser le rôle de couches superficielles (molécules adsorbées, couches poreuses) dans le fonctionnement de l'inhibiteur. [19]

### **III. 9. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion :**

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

✚ **Le taux d'inhibition (IR) :** le plus souvent utilisé

$$IR = (U_0 - U) / U_0 \times 100\%$$

Où :  $U_0$  est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur, et  $U$  la mesure en présence d'inhibiteur.

✚ **Le coefficient d'inhibition :**

$$\gamma = U_0 / U$$

Le coefficient d'inhibition est utilisé quand on cherche à mieux différencier les inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevé ;

✚ **La concentration minimale efficace (cme)**

Elle ne fait pas référence au comportement du système en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini. [19]



### **Conclusion**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en oeuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/solution donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

---

## References

- [1] «Nace glossary of corrosion terms, materialsprotection»,1965, Vol4, n°1, pp79-80.
- [2] J.M. GODINEZ.ALVAREZ, J.L. MORA. MENDOZA, E. RODRIGUEZ., «Inhibition of ferrous metal corrosion by carboxy lates» Institute Mexican du petrol, Nace international, corrosion 2004, paper n° 04412, Houston, TX, 2004.
- [3] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [4] H. Messaoud, « nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine: corélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale », Mémoire de magister, Université 20 Aout 1955 – Skikda, Algérie, (2014).
- [5] M.L.Gough, Developments in High Performance Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for the Oil Field », Corrosion 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX,1999.
- [6] I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [7] M. S. Vukasovich and D. R. Robitaille «Corrosion inhibition by sodium molybdate» Journal of the Int-Common Metals, 54 (1977) PP. 437 - 448.
- [8] E. Schaschl. “NACE Corrosion Inhibitors“, USA, National Association of Corrosion Engineer, (1973) PP. 28.
- [9] K. Abderrahim , Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de l'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux ,thèse de doctorat, université annaba( 2017).
- [10] J. P.Millet, - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, (2008).
- [11] C. Chinogurei , ‘Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'Aluminium’, Diplôme de Master, Université de Badji Mokhtar ,Annaba,2018
- [12] F. Constantin, ' Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement ', Thèse de Doctorat, Université de Pitești, Roumaine,2011.
- [13] M. Benarioua, ‘ Inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates ’, Diplôme de Magistère, Université Hadj Lakhdar, Batna ,2013.
- [14] Y. I. Kuznetsov, A. D. Mercer, and J. G. N. Thomas, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. Boston, MA : Springer US, 1996.
- [15] C. G. and A. F., “Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications,” in Developments in Corrosion Protection, InTech, 2014.

- [16] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov, “AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 33–58, Jan. 2003.
- [17] V. Smanio-Renaud, “Etude des mécanismes de Fragilisation Par l’ Hydrogène des aciers non alliés en milieu H<sub>2</sub>S humide : contribution de l’ émission acoustique,” Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [18] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. New York, 2012
- [19] *Technique de l’ingénieur – corrosion- French – 297P*.

**Chapitre IV**  
**Mode et**  
**Méthodes Opérateires**

### IV.1. But de travail :

Cette approche expérimentale a pour objectif :

- ✚ D'étudier le comportement à la corrosion d'un acier allié au chrome destiné à la fabrication des tubes de forage pétrolier
- ✚ Vérifier l'action inhibitrice d'un inhibiteur de corrosion commercial utilisé au niveau des chantiers de forage pétrolier.

### IV.2. Matériau de l'étude :

Le matériau concerné par cette approche expérimentale est : l'acier chromé utilisé pour la fabrication des tubings des puits de pétrole. Les analyses chimiques par spectrophotométrie, cela a été fait au niveau du complexe sidérurgique AQS indique que ce matériau présente la composition chimique suivantes, Tableau 1.

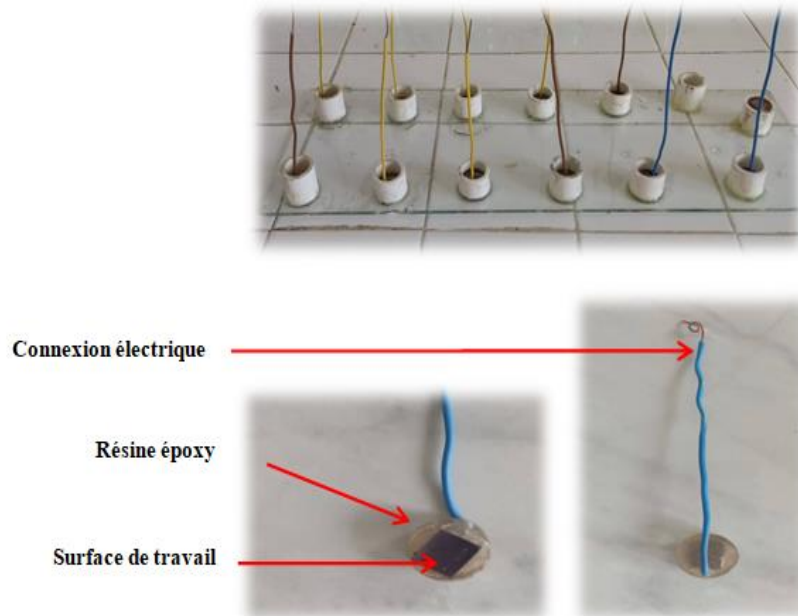


**Fig. IV1 : Tubing en acier chromé : prélèvement des échantillons**

### IV.3. Préparation des échantillons

Dans cette expérience, les échantillons utilisés pour la caractérisation électrochimique ont été prélevés sur un type de tubes en acier utilisés dans le domaine pétrolier qui est : l'acier au chrome.

Les échantillons utilisés ont été découpés au moyen d'une tronçonneuse métallographique sous forme de rectangles, après avoir effectué la connexion électrique ont été soudés aux enchancements, puis mettez les échantillons dans des moules et versez la résine pour assurer l'isolation électrique et obtenir une surface active de l'ordre 2,5cm<sup>2</sup>, Figure IV.2.



**Fig. IV2 : Electrode de travail**

#### IV.4 Milieu électrolytique

Dans cette étude, le milieu électrolytique utilisé est le chlorure de sodium (solution de saumure), car cette solution contient des ions chlorure à différentes concentrations.



**Fig. IV3 : Préparation de la saumure**

Les différentes concentrations utilisées ainsi que les paramètres de la solution électrolytique sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau. IV 1 : Concentrations et les paramètres physiques des milieux électrolytiques

Solutions	[Cl] (g /L)	d	pH	$\sigma$ ( $\mu$ S)
S0	0	1	6.75	0
S1	10	1.007	6.81	20.8
S2	142.6	1.095	8.00	-
S3	312.3	1.2	8.18	-

L'inhibiteur teste dans cette étude est un inhibiteur utilisé dans les chantiers de forage pétroliers, cet inhibiteur est connu sous le nom commercial « Save Corr ».

L'inhibiteur est ajouté à la saumure sous les concentrations suivantes : C2=5g/L, C3=6.66g/L,

SAFE-COR EN		
		Revision date 11/Jun/2015
<b>9.1 Information on basic physical and chemical properties</b>		
Physical state	Liquid	
Appearance	No information available	
Odour	Amine	
Colour	Dark Brown	
Odor threshold	Not applicable	
<b>Property</b>	<b>Values</b>	<b>Remarks</b>
pH	10.6	
pH @ dilution		
Melting/freezing point	-8 °C / 17.6 °F	
Boiling point/range	No information available	
Flash Point	> 70 °C / > 158 °F	Seta closed cup
Evaporation rate	No information available	
Flammability (solid, gas)	Not Applicable	
Flammability Limits in Air		
Upper flammability Limit	Not applicable	
Lower flammability limit	Not applicable	
Vapor pressure	No information available	
Vapor density	No information available	
Specific gravity	No information available	
Bulk density	No information available	
Relative density	1.05 g/ml	@ 20 °C.
Water solubility	Soluble in water	
Solubility in other solvents	No information available	
Autoignition temperature	No information available	
Decomposition temperature	No information available	
Kinematic viscosity	5.7 cPs	@ 20 °C
Viscosity, dynamic	No information available	
Log Pow	Not determined	
Explosive properties	Not Applicable	
Oxidizing properties	None known.	
<b>9.2 Other information</b>		
Pour point	No information available	
Molecular weight	No information available	
VOC content(%)	None	
Density VALUE	No information available	

### Save Corr. : Propriétés Physique et Chimique [1]

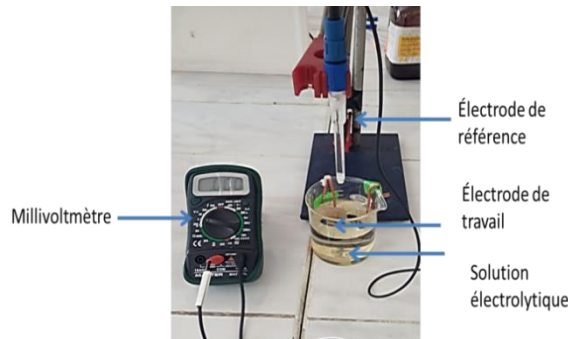
## IV.5. Techniques et conditions expérimentales

Les différentes techniques utilisées, pour la caractérisation des comportements à la corrosion de l'acier dans la saumure de complétion, sans et avec ajout de l'inhibiteur, sont les suivantes :

### IV.5.1. Mesure du potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel à l'abandon est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport à un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales et peut être mesuré par rapport à une électrode de référence.

Dans notre étude le suivi de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps a été réalisé à l'aide d'un montage composé d'une électrode de référence Ag/AgCl et un millivoltmètre d'une haute impédance d'entrée comme indiqué dans la Figure IV.4. Les mesures de potentiel ont été effectuées sur une période d'essai de 8 jours.



**Fig. IV 4 : Montage expérimental pour la mesure du potentiel de corrosion**

### IV.5.2. Tracé des courbes de polarisation

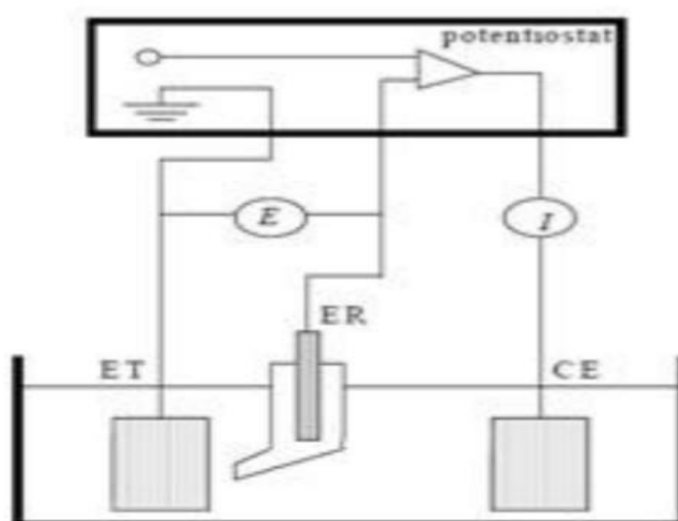
Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation, est constitué d'un montage classique à trois électrodes reliées à un potentiostat, d'un ordinateur et d'un logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer



les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels à l'électrode de travail grâce à la contre électrode, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

La chaîne électrochimique utilisée est composée d'une :

- Partie électronique comportant un potentiostat/galvanostat.
- Partie chimique composé d'une cellule à trois électrodes : électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence, électrode en platine comme contre électrode et l'échantillon en acier au chrome comme électrode de travail dont la surface active est de l'ordre de 2,5 cm<sup>2</sup>.



**Fig. IV 5 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes [2].**

*Avec :*

**ET** : Electrode de travail c'est l'électrode de mesure et sur laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée.

**ER** : Electrode de référence par exemple une électrode au calomel saturé, pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle ne doit être parcourue plus par un courant.

**CE** : Contre électrode pour la circulation du courant électrique.

Toutes les courbes ont été tracé dans les conditions de laboratoire et sans agitation/ La gamme de balayage de potentiel est de -200 à + 800/E (t=0)

Avant chaque essai, les échantillons sont préalablement polis, dégraissés à l'acétone et rincés à l'eau distillée puis séchés à l'aire et immergés immédiatement dans l'électrolyte afin d'éviter l'oxydation de la surface au contact de l'air.

### IV.5.3. Spectroscopie d'impédances électrochimique SIE

Pour bien évaluer le comportement de l'acier dans les milieux électrolytiques considérés une autre technique électrochimique a été utilisée dans notre étude, il s'agit de la mesure des impédances électrochimiques ou spectroscopie des impédances électrochimique SIE.

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant (Figure IV.6). Elle permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution, notamment par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences.

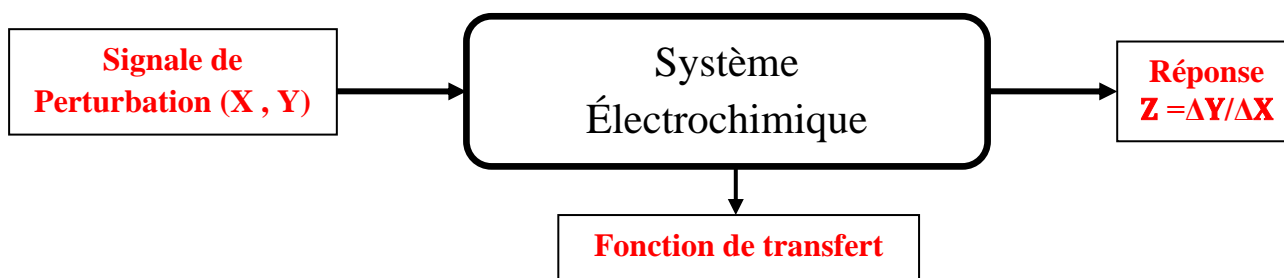


Fig. IV 6 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe

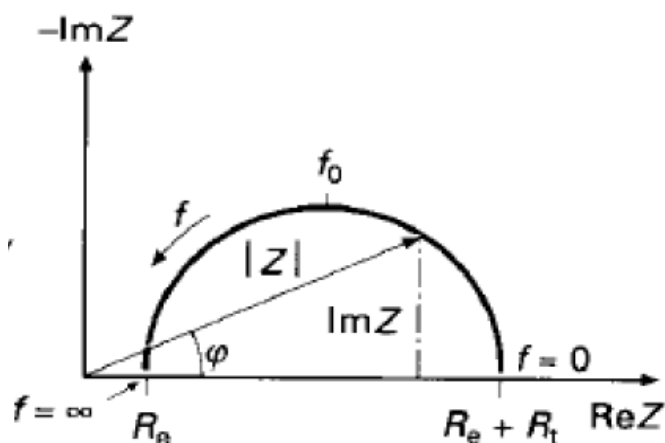


Fig. IV 7 : Modèle de diagramme d'impédance tracé sur le plan Nyquist [3].

Avec :

- La résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est la limite à hautes fréquences.
- La résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) est obtenue par l'intersection du cercle hautes fréquences avec l'axe des réels ( $R_e (Z)$ )
  - ✚ Les spectres d'impédances ont été tracés sous les conditions suivantes :
- ✓ Amplitude du signal imposé : 10mV par rapport au potentiel de corrosion
- ✓ Gamme de fréquence : 100KHz à 10mHz.
- ✓ Nombre de point par décade : 5ppd.
- ✓ Temps d'intégration : 4s.



**Fig. IV 8 : Potentiostat-Galvanostat du type VersaStat**

#### IV.5.4. Microscopie optique

Les observations au microscope optique ont été principalement utilisées pour la caractérisation de la microstructure du métal utilisé avant et après les tests de corrosion et pour aider à la compréhension des phénomènes intervenant à l'interface métal/solution. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope du type OPTIKA.



**Fig. IV 9 : Le microscope métallographique**

### Références

[1]:MSDS Save Corr :Material Safety Data Sheet

[2] :C. Duan. v. y. Karolin. Abrasive erosion and corrosion of hydraulic machinery. Imperial collège presse, 2002.

[3] W. Huang. L. Hu. C . Liu. J .Pain. Y .Tian. K . Cao. Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Lepidine in HCL Solution. Int. J. Electrochem. Sci .13 (2018) 11273-11285.doi : 10.20964/2018.90.

# **Chapitre V**

## **Résultats et discussions**

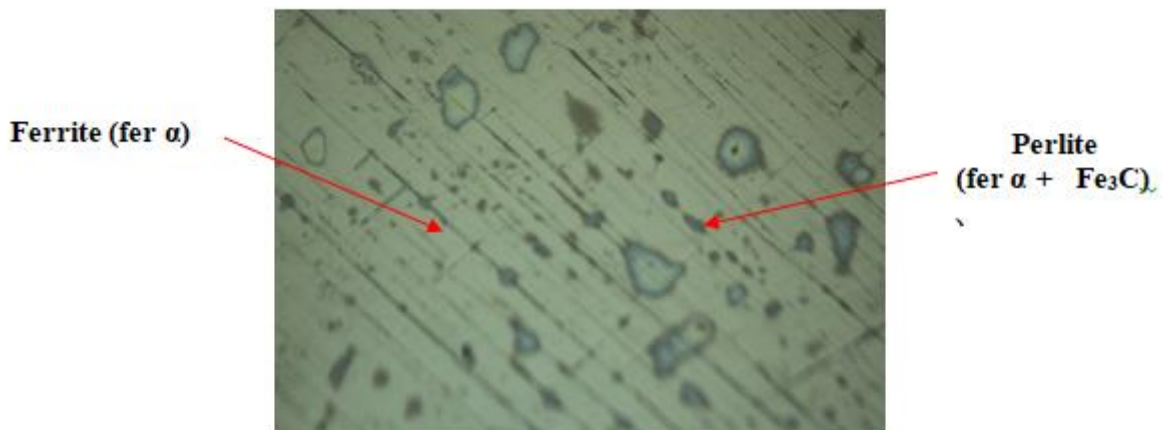
### V.1 Etude Microstructurale du matériau de l'étude

La composition chimique des alliages métalliques ainsi que leur composition microstructurale influent d'une manière directe sur leur comportement à la corrosion dans les différents milieux agressifs. En effet, un alliage peut contenir des éléments chimiques qui peuvent améliorer d'avantage sa tenue à la corrosion, en revanche, d'autre alliage peut contenir des éléments qui favorise sa corrosion. De ce fait, une analyse microstructurale du matériau s'avère plus que nécessaire avant de procéder à l'analyse électrochimique.

**Tableau V 1 : Composition chimique de l'acier chromé**

Elément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
%	0.01	0.45	0.52	0.03	0.02	7.7	6.52	0.3	80.9

D'après l'analyse de la composition chimique, il se confirme que le matériau utilisé est un acier (% C = 0,01) allié au chrome ((% Cr = 7,7) avec un teneur en nickel Ni de l'ordre de 6,52%. La présence de ces deux éléments lui confère une bonne résistance à la corrosion et un comportement électrochimique similaire à celui des aciers inox (caractère passivant).



**Fig. V.1 : Structure métallographique de l'acier au chrome**

Pour le cas de notre étude, et comme l'indique le bulletin d'analyse de la composition chimique obtenue par spectrophotométrie, Tableau IV.1, le matériau d'étude est un alliage à base du fer et du carbone, sa teneur en carbone qui est de l'ordre 0,1 % montre que c'est un acier hypo-eutectectoïde. Pour les autres éléments d'alliage nous remarquons la présence de deux éléments à des teneurs relativement élevées, il s'agit bien du chrome (6% Cr), d'où son

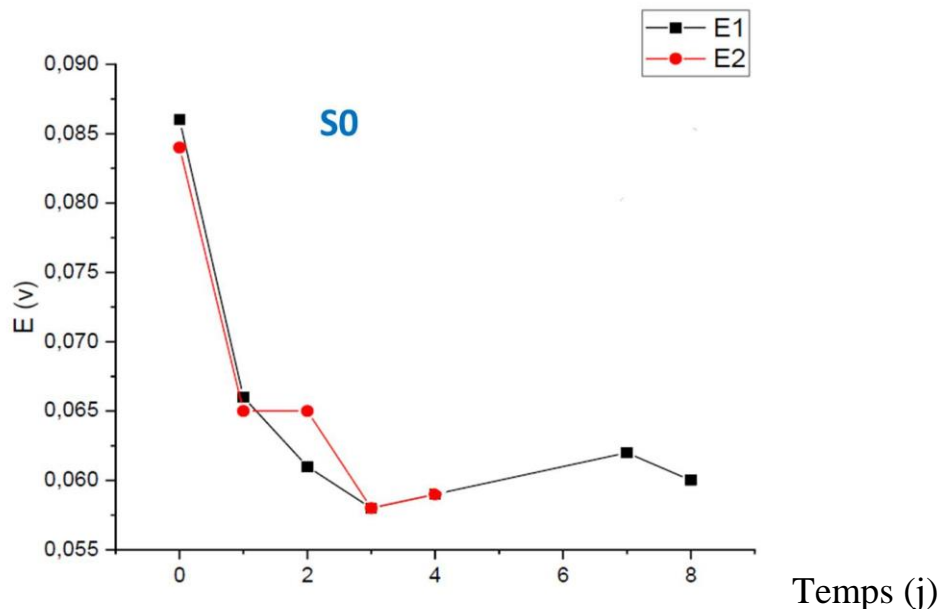
appellation acier au chrome, et du nickel (7% Ni). La présence de ces deux éléments influe sur la microstructure de l'acier, figure V.1, qui sera riche en phase ferritique (fer  $\alpha$ ) au détriment de la perlite (fer  $\alpha$  + Fe<sub>3</sub>C) suite au caractère alphasène du chrome.

En termes de résistance à la corrosion, la présence de ces deux éléments confère à l'acier une bonne résistance. En présence de ces deux éléments, en particulier le chrome, confère à l'acier un comportement électrochimique similaire à celui des aciers inoxydables qui résistent bien à la corrosion grâce au phénomène de passivation offert par le chrome qui se précipite au niveau des joints des grains de la phase ferritique. Cependant, cette propriété de passivation rend l'acier sensible à la corrosion par piqûre dans les milieux aqueux fortement chargés par les anions oxydant en premier lieu les chlorures.

## V.2 Comportement électrochimique dans la saumure exempte d'inhibiteur

### V.2.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP)

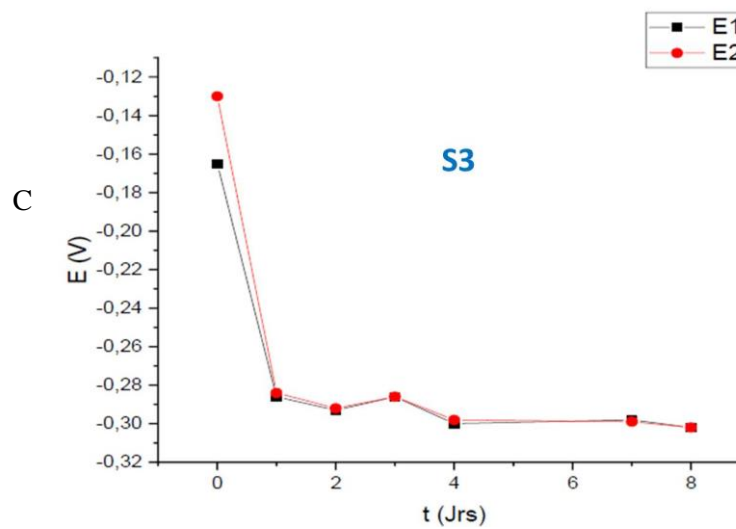
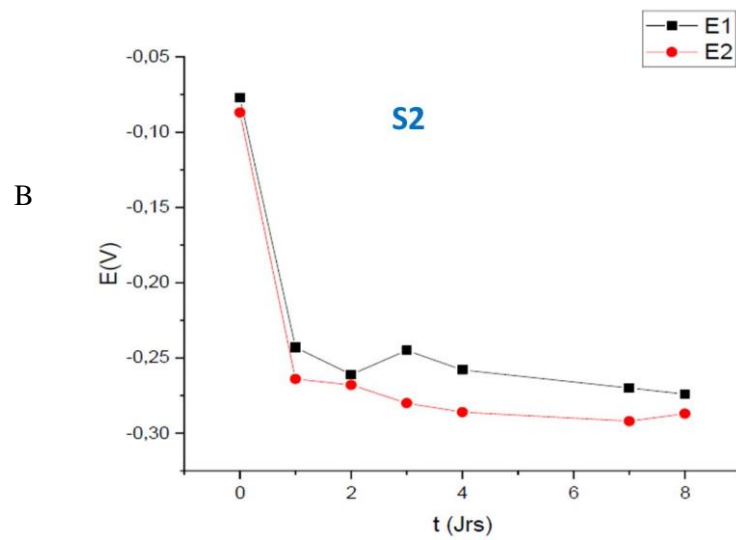
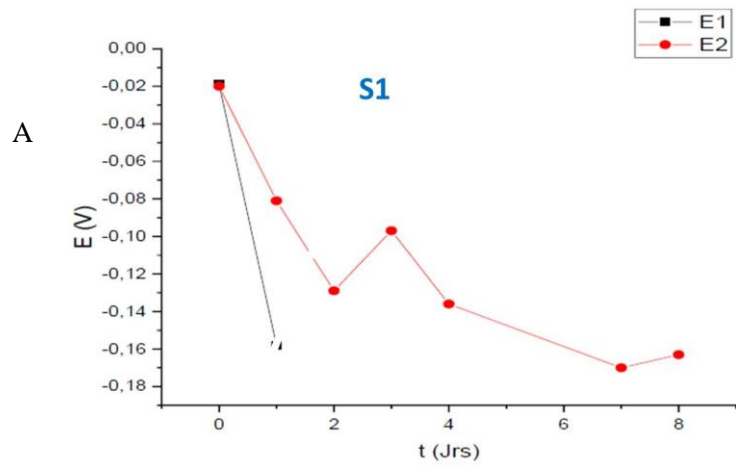
L'évolution du potentiel libre de l'acier au chrome dans la solution exempte de chlorures et d'inhibiteur (0% Cl<sup>-</sup>, 0 % inh) est représentée par la courbe de la figure V.2.



**Fig. V.2 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier chromé dans la solution exempte de chlorure (solution S0)**

D'après ces courbes, relatives à deux échantillons différents, nous remarquons que le potentiel OCP prend des valeurs positives cependant il devient de moins en moins nobles en

fonction du temps d'immersion. L'évolution est presque la même pour les deux échantillons testés, ceci traduit dans ce cas la reproductibilité des mesures effectuées.





---

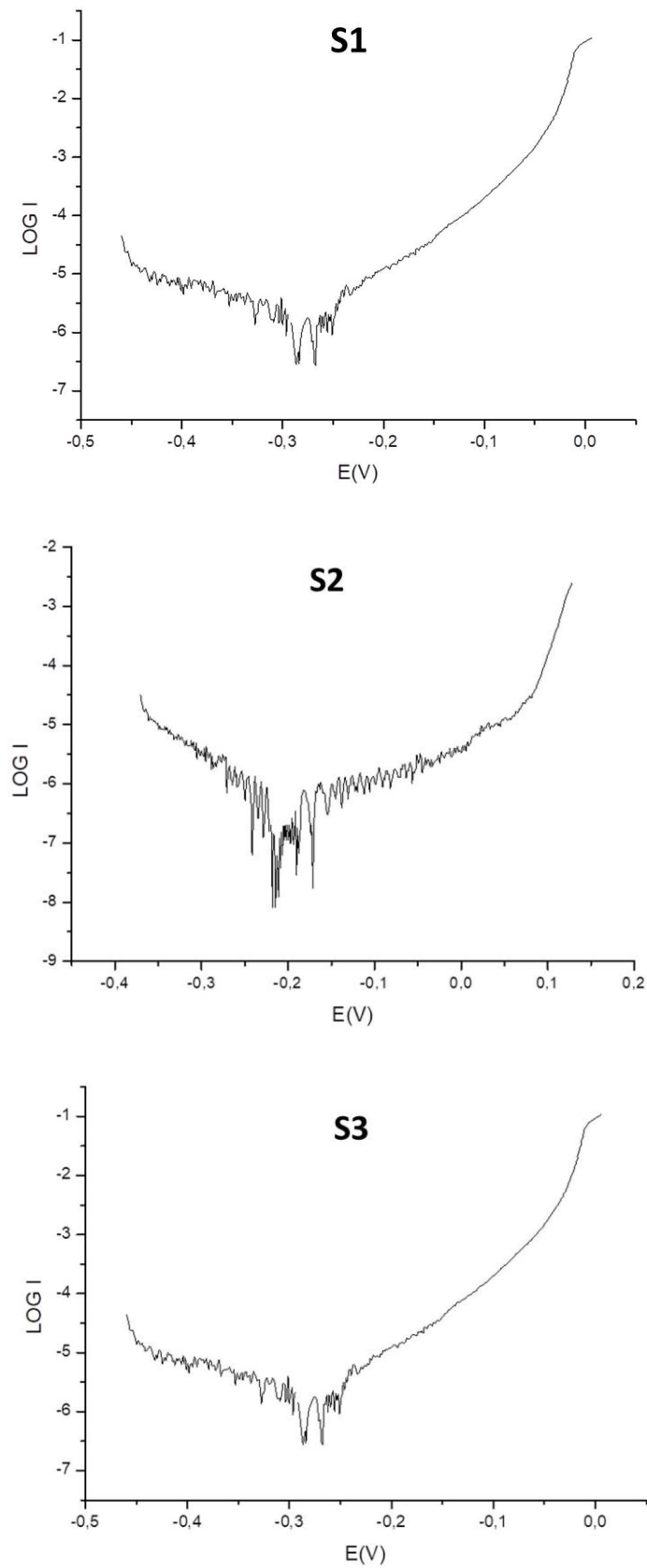
**Fig. V3 : Effet de la concentration en ions chlorures sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier au chrome : Saumure S1, S2 et S3**

Pour le cas de l'effet des chlorures, l'évolution du potentiel à circuit ouvert est exprimée par les courbes de la figure V.3. Les mesures effectuées sur les échantillons immergés dans de la saumure à différentes concentrations en chlorures et pour une durée de huit jours indique que pour l'ensemble des échantillons testés le potentiel libre évolue de la même manière ; il devient de moins en moins noble en fonction du temps d'immersion dans la saumure, pour se stabiliser à des valeurs plus ou moins nobles à la fin de la période d'essai.

Cependant, les courbes obtenues montrent une nette différence entre les valeurs du potentiel pris par le matériau dans les trois différentes solutions (S1, S2 et S3). Ainsi, nous remarquons que plus la saumure est chargée en ions  $\text{Cl}^-$  plus le potentiel de corrosion de l'acier au chrome est négatif, ceci traduit l'effet oxydant des chlorures. Nous notons que malgré le caractère passivant de l'acier allié au chrome nickel, ce dernier a subi une attaque par corrosion en raison de la forte teneur en chlorures contenus dans la saumure (de 10 à 300 g/L). A ces teneurs élevées la transpassivation de l'acier est inévitable.

**V.2.2. Courbes de polarisation ( $I=f(E)$ )**

La deuxième technique d'analyse électrochimique utilisée pour caractériser le comportement à la corrosion de notre matériau d'étude dans la saumure considérée est le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques. Les résultats obtenus sont exprimés par les courbes  $i(E)$  représentées sur la figure V.4. Ces courbes sont obtenues après un temps d'immersion dans trois solutions salines (saumures) à trois différentes concentrations en  $\text{NaCl}$  ;



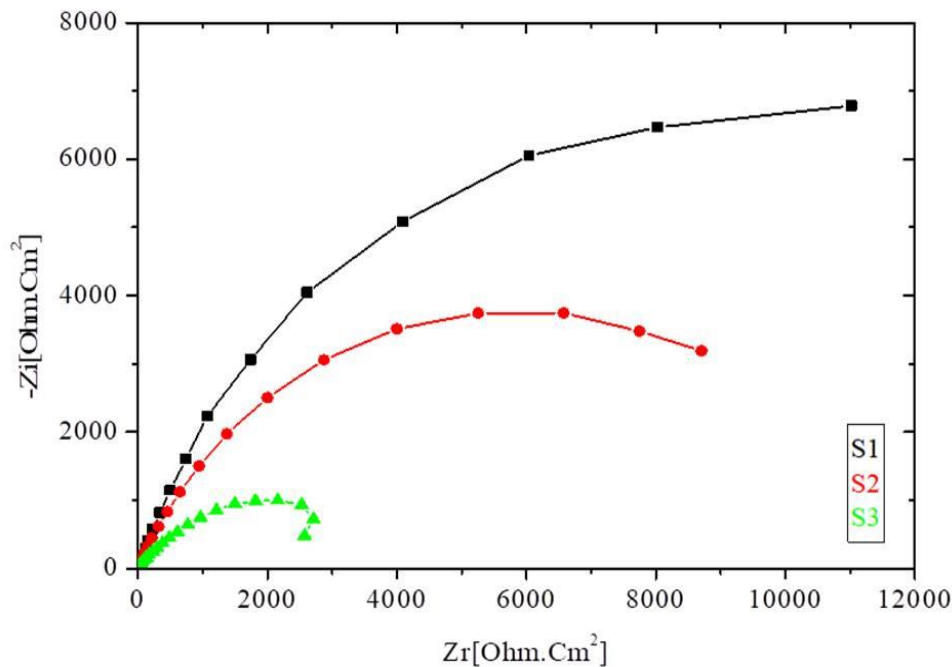
**Fig. V.4 : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique de l'acier chromé dans de la saumure à différentes concentrations en chlorures**

D'après la figure, nous constatons en premier lieu que les trois courbes obtenues après polarisation potentiodynamique présentent la même allure pratiquement. Leur forme indique qu'on est en présence d'un système électrochimique constamment actif en raison de la présence des anions oxydants à forte teneur. Les courbes obtenues indiquent que la densité de corrosion est de plus en plus élevée en fonction de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  ce qui traduit l'agressivité de la saumure utilisée pour la complétion des puits de forage pétrolier.

### V.2.3. Spectroscopie d'impédances électrochimique (SIE)

La technique de caractérisation électrochimique est la mesure des impédances électrochimiques. Cette technique permet de fournir plus d'information d'un point de vue thermodynamique et cinétique sur les mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique (interface métal-solution).

Les diagrammes d'impédances traduisant le comportement électrochimique de l'acier dans la saumure à différentes concentrations en NaCl sont représentés sur la figure V.5.



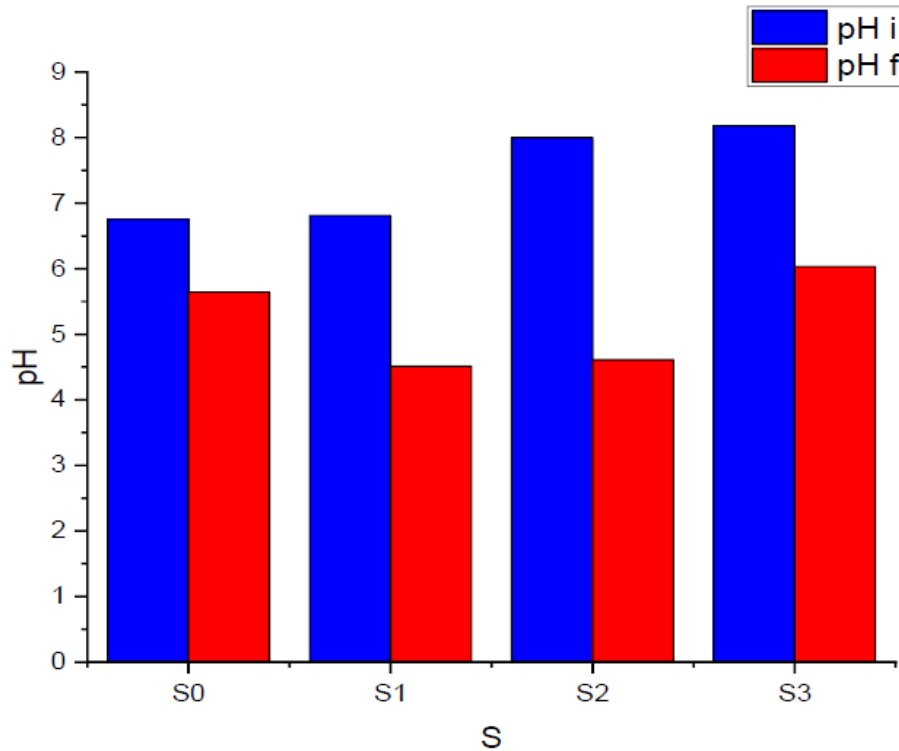
**Fig. V.5 : Spectres d'impédances traduisant le comportement électrochimique de l'acier chromé dans de la saumure à différente concentrations en chlorures**

---

D'après les spectres tracés sur le plan nyquist, nous avons à souligner que cette technique confirme dans une large mesure les résultats obtenus par les deux techniques précédentes (mesure de OCVP et polarisation potentiodynamique) concernant le comportement à la corrosion de l'acier au chrome dans le milieu considéré. Ainsi, la figure montre que les spectres d'impédance obtenus présentent la même forme, il se compose d'une boucle capacitive attribuée à une activité électrochimique au niveau de l'interface obtenue traduite par la circulation de deux courants : un courant faradique relatif au transfert de charges électriques entre le métal et la solution et un courant non faradique ou capacitif relatif à la capacité de la double couche électrochimique. Il est à noter que plus la valeur de ces deux courants est élevée plus le matériau est actif électrochimiquement. La valeur de ces deux courants peut être reflétée par le diamètre ou la taille des boucles capacitives obtenues : plus le diamètre de la boucle est faible plus la valeur de courant est élevée. Sur la base de ce raisonnement nous confirmons que l'activité électrochimique de l'acier au chrome étudié, traduite par une dissolution anodique continue, est de plus en plus significative avec l'augmentation de la concentration en chlorures car la taille de la boucle obtenue pour l'échantillon immergé dans la solution S3 (312,3 g/L NaCl) présente la taille la plus faible par rapport au cas de l'échantillon immergé dans la saumure S2 (142,6 g/L NaCl) et celui immergé dans la saumure S1 (10 g/L NaCl).

#### **V.2.4. Mesure du pH**

La technique utilisée pour consolider l'analyse du comportement à la corrosion de l'acier au chrome dans la saumure est la mesure de la différence du pH de la saumure avant et après immersion des échantillons dans de la saumure à différentes concentrations en chlorures. La période d'immersion est d'une semaine.



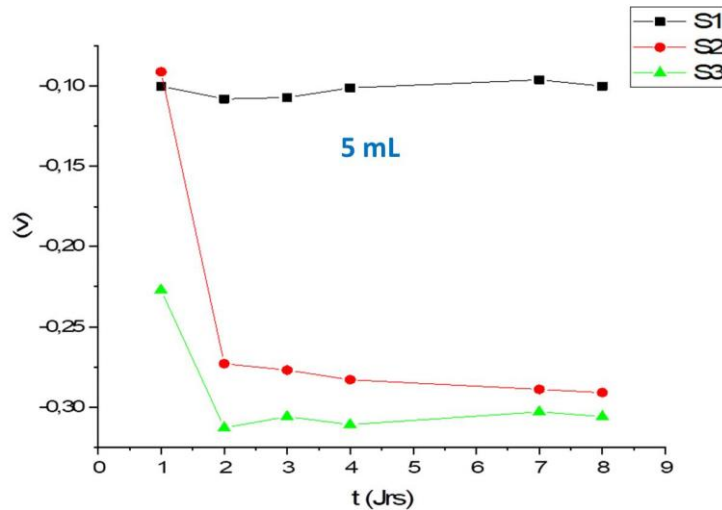
**Fig. V.6 : Evolution du pH des différentes solutions avant et après immersion des échantillons**

Les mesures de pH obtenues sont exprimées par le histogramme présenté sur la figure V.6. D'après cette figure, et d'une manière générale, nous remarquons que la différence de pH ( $pH_i - pH_f$ ) est plus significative pour le cas de la saumure contenant des concentrations en chlorures élevées. En effet, la baisse de pH de la solution après une période d'immersion de l'acier indique la présence des ions ferriques ( $Fe^{2+}$ ) dans la solution, la présence de ces ions a comme origine la dissolution de l'acier qui est un alliage à base de fer sous l'effet oxydant des ions  $Cl^-$ .

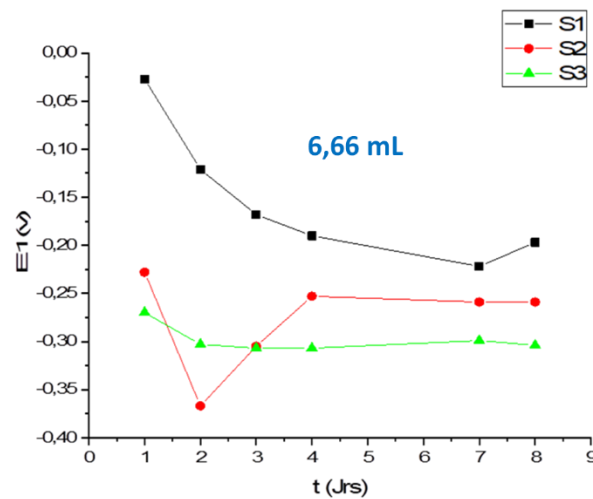
### V.3. Comportement électrochimique dans la saumure avec inhibiteur

#### V.3.1. Mesure du potentiel libre

Les courbes traduisant l'effet de l'ajout de l'inhibiteur commercial sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier dans la saumure sont représentées sur la figure V. 7. Deux concentrations en inhibiteur ont été utilisées : 5 et 6,6 mL/L



**Fig. V.7 Evolution de potentiel libre en fonction de temps**

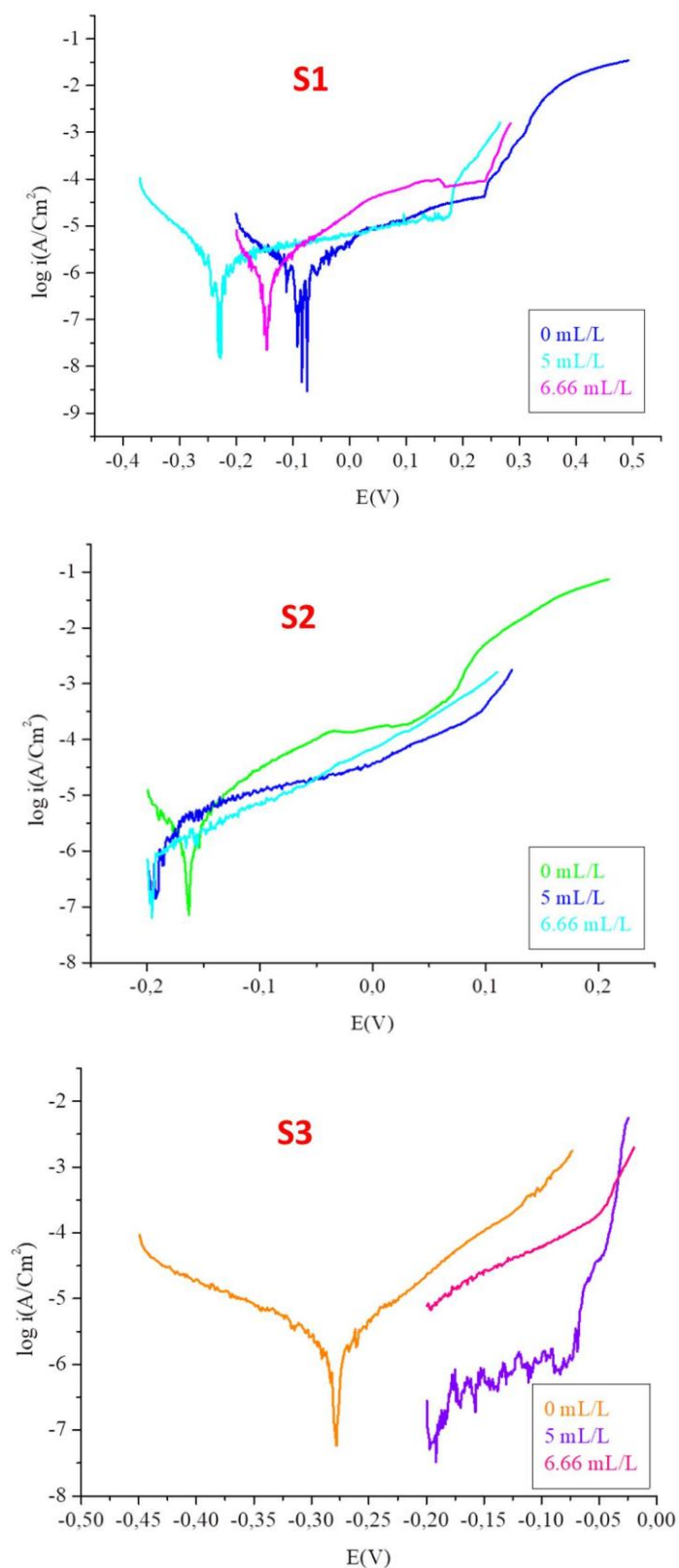


**Fig. V.8 : Effet de la concentration en inhibiteur sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier dans la solution S2**

D'après l'allure des courbes nous avons constaté que la présence de l'inhibiteur dans la saumure n'a pas d'influence significative sur l'évolution du potentiel à circuit ouvert de l'acier. A la fin de la période d'essai, et pour les deux concentrations en inhibiteur utilisées (5 et 6,6 mL/L) l'ensemble des échantillons présentent des valeurs de potentiel assez proche de celle obtenues dans les solutions chlorurées exempte d'inhibiteur.

### V.3.2 Polarisation potentiodynamique ( $I=f(E)$ )

Les résultats de la polarisation potentiodynamique traduisant l'effet de l'inhibiteur sur le comportement à la corrosion de l'acier allié au chrome nickel sont exprimés par les courbes  $i(E)$  de la figure V.8.

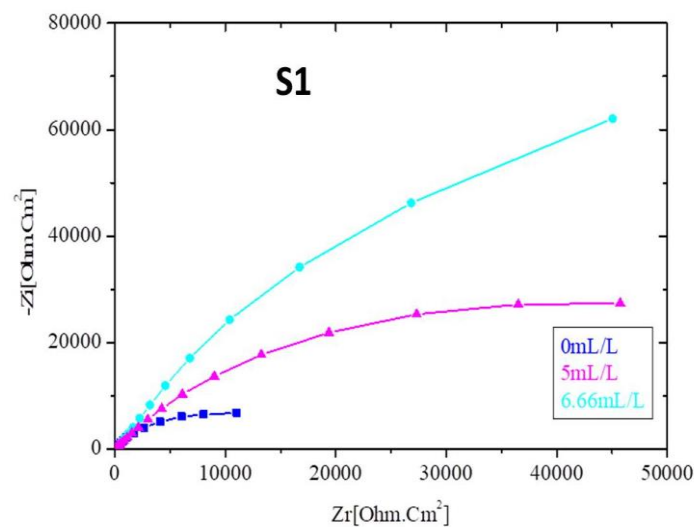


**Fig. V.8 : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique de l'acier dans la saumure à différentes concentrations en inhibiteur**

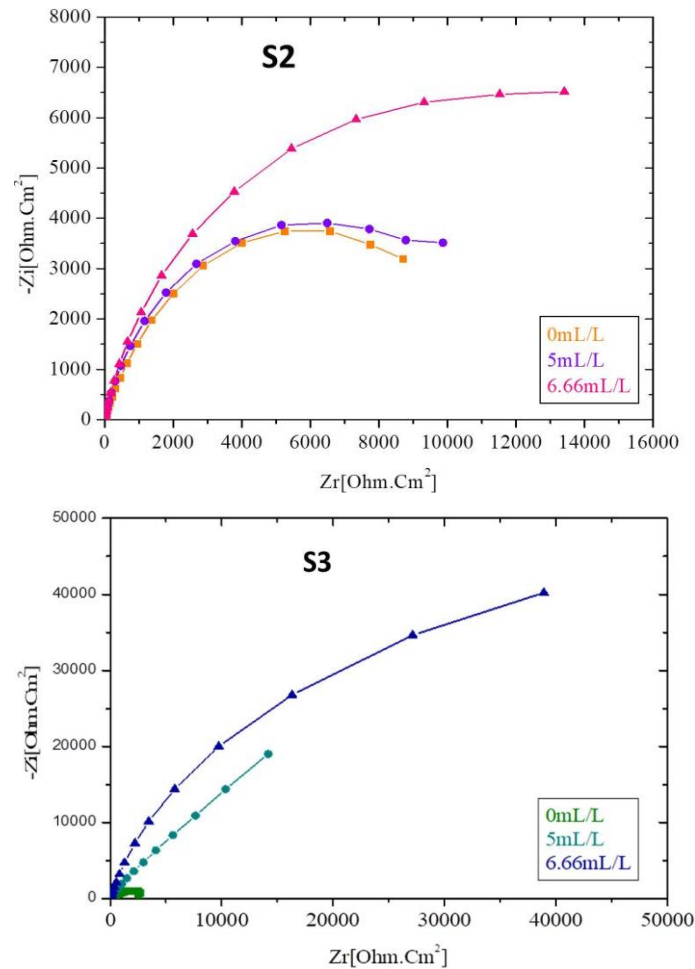
D'après la figure l'allure des courbes obtenu indique que la présence de l'inhibiteur dans la saumure influe d'une manière plus au moins accentuée sur le comportement électrochimique de l'acier dans les trois différente saumure (S1, S2 et S3). Nous constatons que l'effet protecteur de l'inhibiteur dépend de sa concentration dans la solution notamment pour le cas de la solution S2 qui en présence de l'inhibiteur à une concentration égale à 6,6mL/L l'acier présente la densité de courant de corrosion la plus faible ce qui convient à une vitesse de dissolution anodique du métal minimale. Cependant nous netons que d'après les courbes de polarisation obtenues et contrairement au la mesuree du potentiel de corrosion en foncttion du temps la présence de l'inhibiteur commercial à fait déplacer les potentiel  $E_{corro}$  de l'acier vers des valeurs négatives ce qui le qualifié d'inhibiteur de type cathodique.

### V.3.3. Mesure des impédances électrochimiques

Les spectres d'impédances traduisant le comportement électrochimique de l'acier en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations sont représentés par la figure V.9. L'ensemble de spectre tracés sur le plan Nyquist ont été obtenus après un temps d'immersion d'une heure ceci permet la stabilité du potentiel libre de l'acier dans le milieu électrolytique.







**Fig. V.9 : Spectres d'impédances traduisant l'effet de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique de l'acier dans la saumure**

Comme technique d'analyse fiable la mesure des impédances complexes à permet de mettre en évidence d'une manier plus claire l'effet ou l'action inhibitrice de l'inhibiteur testé par rapport aux deux techniques de mesure précédente. Ainsi, et à partir des diagrammes obtenus nous pouvons facilement constater l'effet protecteur significatif de l'inhibiteur SaveCorr. L'ajout de ce dernier à la saumure a permet d'obtenir des spectres d'impédance présentant des boucles capacitives d'une taille plus grande. La taille de ces boucles augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

Si on compare entre les boucles capacitives obtenues dans la même solution nous constatons que la boucle obtenue pour l'échantillon immergé dans la solution exempte d'inhibiteur présente le diamètre de la boucle la plus faible ce qui est relatif à une activité électrochimique au niveau de l'interface métal-solution. Pour le cas de la solution contenant une concentration maximale en inhibiteur qui est de l'ordre de 6,6 mL/L la boucle obtenue présente le diamètre

---

maximal ce qui correspond à une stabilité électrochimique de l'acier, les valeurs de courant sont donc faibles et la résistance de transfert de charges à l'interface est maximale.

Pour le cas de l'acier immergé dans la saumure contenant une teneur en inhibiteur égale à 5 mL/L le spectre obtenu présente une boucle capacitive d'une taille intermédiaire entre celle de la boucle de l'échantillon dans la solution exempte d'inhibiteur et celle de l'échantillon immergé dans la solution à 6,6 mL/L d'inhibiteur, ceci est valable pour l'ensemble des trois solutions.

# **Conclusion générale**

## Conclusion Générale

---

### Conclusion générale

A l'achèvement de cette étude dont le but est d'évaluer le comportement à la corrosion d'un acier allier au chrome dans une saumure de complétion des puits de forage ainsi que de vérifier l'effet anticorrosion d'un inhibiteur commercial, SaveCorr, utilisé dans les chantiers de forage pétroliers, nous avons à conclure ce qui suit :

- ✓ Les tubings en acier représentent l'un des composants les plus importants dans la complétion des puits de forage,
- ✓ Les tubings peuvent être fabriqués en acier ordinaire ou en acier allié. Dans le puit ils se trouvent en contact avec une solution saline très agressive appelée « saumure de complétion »,
- ✓ La saumure de complétion provoque une dégradation très intense des tubings pouvant
- ✓ L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est la technique de protection la plus populaire dans les chantiers de forage, cependant les agents inhibiteurs disponibles sur le marché sont des composés minéraux chers et toxiques,
- ✓ Les tests de corrosion réalisés indiquent que la saumure de complétion utilisée dans les chantiers de forage est un milieu très agressif, à son contact, l'acier allié au chrome nickel utilisé pour la fabrication des tubings devient très actif électrochimiquement malgré son caractère passivable,
- ✓ L'agressivité de la saumure augmente avec l'augmentation de sa teneur en NaCl,
- ✓ L'inhibiteur commercial SaveCorr utilisé pour la protection des tubings présente un effet protecteur satisfaisant, cet effet est plus remarquable avec l'augmentation de la concentration
- ✓ Les essais réalisés montrent que le meilleur comportement est obtenu à la concentration d'inhibiteur de l'ordre de 6,6mL/L
- ✓ L'action inhibitrice de l'inhibiteur SaveCorr peut être attribuée à un phénomène d'adsorption des molécules de ce dernier sur la surface métallique ce qui permet son isolement physique des agents oxydants contenant dans la saumure.

## Résumé

Le problème de dégradation par corrosion apparait surtout au niveau des tubages et tubings en acier qui représentent l'ossature du puit. Ses dernies se trouvent en contact permanent avec une saumure très agressive utilisée pour vaincre la pression hydrostatique de la brute de la réserve. La corrosion de son tubing provoque leur perforation ce qui conduit à l'infiltration de la brute à travers les parois du puit

Pour lutter contre ce problème ont fait recours à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion comme technique de protection, cette technique est, d'un point de vue efficacité et simplicité, assez rentable, cependant, les agents inhibiteurs utilisés sont souvent des composés minéraux chers et assez toxiques.

Ce travail expérimental sur la possibilité de remplacer les inhibiteurs minéraux utilisés dans les puis de forage pétrolier par des inhibiteurs écologiques produits localement.

Mots-clés : forage, tubages et tubings en acier, la corrosion, inhibiteurs de corrosion.

### Abstract:

the problem of degradation by corrosion appears especially at the level of the casings and steel tubings which represent the framework of the well. Which are in permanent contact with a very aggressive brine used to overcome the hydrostatic pressure of the raw material in the reserve. The corrosion of its tubing causes their perforation which leads to the infiltration of crude through the walls of the well

To combat this problem have resorted to the use of corrosion inhibitors as a protection technique, this technique is, from an efficiency and simplicity point of view, quite profitable, however, the inhibiting agents used are often expensive mineral compounds and quite toxic.

This experimental work on the possibility of replacing the mineral inhibitors used in oil drilling wells with ecological inhibitors produced locally.

Keywords: drilling, casings and steel tubing, corrosion, corrosion inhibitors.

### ملخص:

تظهر مشكلة التحلل عن طريق التآكل خاصة على مستوى الأغلفة والأنابيب الفولاذية التي تمثل إطار البئر. لأنها على اتصال دائم مع محلول ملحي شديد العدوانية يستخدم للتغلب على الضغط الهيدروستاتيكي للمواد الخام في المحمية. يؤدي تآكل الأنابيب إلى انتقابها مما يؤدي إلى تسرب النفط الخام عبر جدران البئر.

لمكافحة هذه المشكلة، تم اللجوء إلى استخدام مثبطات التآكل كأسلوب حماية، وهذه التقنية، من وجهة نظر الكفاءة والبساطة، مريحة للغاية، ومع ذلك، فإن العوامل المثبطة المستخدمة غالبًا ما تكون مركبات معدنية باهظة الثمن وسامة للغاية.

يهدف هذا العمل التجريبي إلى إمكانية استبدال مثبطات المعادن المستخدمة في حفر آبار النفط بمثبطات بيئية منتجة محلياً.

الكلمات المفتاحية: الحفر، الأغلفة والأنابيب الفولاذية، التآكل، مثبطات التآكل.