

N° Ordre...../Faculté/UMBB/2024



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



UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

Bouarour Redouane et Lamoudi Mohamed Chérif Arslane

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Pétrochimie

Thème

Evaluation et modélisation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion sur l'acier au carbone A53 grade B dans une eau barrémienne au différentes températures

Devant le jury :

Mme. BOUBEKEUR Bahia	MCA UMBB	Président
Mme. BOUCHEMEL Hassiba	MCB UMBB	Examineur
Mr. SAOUD Abdesselam	MCA UMBB	Encadrant

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciement

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce projet.

En premier lieu, un grand merci à mon encadreur Mr SAOUD Abdesselam et co-encadrante madame Chikhi Saida, pour ses conseils précieux et son soutien constant.

Je remercie également les membres du jury pour leur intérêt et leurs remarques enrichissantes.

Je suis reconnaissant envers ma famille et mes amis pour leur soutien continu.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Merci à tous pour votre aide et votre soutien précieux

DEDICACE

Je dédie à tous ceux qui ont contribué à la réussite de mon stage et à l'accomplissement de ce travail.

À Mr SAOUD Abdesselam

Merci pour vos conseils éclairés et votre patience précieuse tout au long de cette aventure académique.

À mes parents,

pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements constants.

À mes amis,

pour leur écoute et leurs conseils avisés.

Et enfin, à tous les professeurs, pour m'avoir transmis les connaissances et les compétences nécessaires à la réalisation de ce projet.

Lamoudi Arslane

Remerciement

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce projet.

En premier lieu, un grand merci à mon encadreur Mr SAOUD Abdesselam et co-encadrante madame Chikhi Saida, pour leurs conseils précieux et leurs soutien constant.

Je remercie Mr Nait Amar Menad et Mr djemaa Hakim pour leurs contributions dans notre projet

Je remercie également les membres du jury pour leur intérêt et leurs remarques enrichissantes.

Je suis reconnaissant envers ma petite et grand famille et mes amis pour leur soutien continu. Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Merci à tous pour votre aide et votre soutien précieux

Bouarour redouane

DEDICACE

Je dédie à tous ceux qui ont contribué à la réussite de mon
Stage et à l'accomplissement de ce travail.

À Mr SAOUD Abdesselam

Merci pour vos conseils éclairés et votre patience précieuse tout au long de
cette aventure académique.

A ma petite famille : Saida qui m'a beaucoup aidé dans ce projet et mes enfants
Anyu et Yuva

Et à mes parents,

Pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements constants.

À mes amis,

Pour leur écoute et leurs conseils avisés.

Et enfin, à tous les professeurs, pour m'avoir transmis les connaissances et les
compétences nécessaires à la réalisation de ce projet.

Bouarour Redouane

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I

I.1 impact économique de la corrosion :.....	2
--	---

a. Définition :	4
-----------------------	---

b. Principe de la corrosion électrochimique :.....	4
--	---

I.3. Les formes de corrosion.....	8
-----------------------------------	---

a. Corrosion uniforme :.....	8
------------------------------	---

b. Corrosion par piqûres :	9
----------------------------------	---

c. Corrosion cavernueuse :.....	10
---------------------------------	----

d. Fissuration induite par l'environnement :	10
--	----

-fissuration par corrosion sous contrainte :	10
--	----

e. Corrosion intergranulaire (intergranulaire) :.....	11
---	----

h. Corrosion galvanique :.....	12
--------------------------------	----

I.4. Paramètres influençant la corrosion	13
--	----

a. Effet du milieu :	13
----------------------------	----

b. Effet de la température :.....	13
-----------------------------------	----

c. Effet de la concentration :	13
--------------------------------------	----

d. Effet de l'acidité :.....	14
------------------------------	----

e. Effet de la conductibilité :.....	14
--------------------------------------	----

f. Effet de l'oxygène :	14
-------------------------------	----

g. Effet de la salinité :.....	14
--------------------------------	----

I.5. La corrosion de l'acier au carbone	15
---	----

I.5.1 les aciers au carbone :.....	15
------------------------------------	----

I.5.2 la corrosion de l'acier au carbone :	15
I .5.3 corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier	16
- corrosion par CO₂ :	16
I.6.méthodes de protection contre la corrosion :	17
I.6.1 contrôle des paramètres opératoires :	17
I.6.2. Prévention par une forme adaptée des pièces :	18
I.6.3 prévention par un choix judicieux des matériaux :	19
I.6.4 protection par revêtements :	20
I.6.5 protection par revêtements non métalliques :	20
• peintures :	20
• matières plastiques :	20
I.6.6 protection par revêtements métalliques :	20
• revêtement anodique :	21
• revêtement cathodique :	21
I.6.7 protection électrochimique :	21
• la protection cathodique :	21
• protection cathodique par anode sacrificielle :	21
• protection cathodique par courant imposé :	22
• la protection anodique :	22
I.6.8 protection par inhibiteur de corrosion :	23
I.7. Généralités sur l'inhibition de la corrosion	24
1. Définition des inhibiteurs :	24
1.3. Condition d'utilisation :	24
1.4. Utilisations industrielles courantes :	25
I.7.2 les classes d'inhibiteurs :	25

I.7.2.1 la nature des molecules de l'inhibiteur	25
a. Les inhibiteurs organiques :	25
b. Les inhibiteurs mineraux :	26
I.7.2.2 par reaction partielle :	26
I.7.2.3 mode d'action interfaciale :	27
I.7.2.4 selon leur nature electrochimique :	27
- les inhibiteurs anodiques ou passivant :	27
- les inhibiteurs cathodiques :	27
- les inhibiteurs mixtes :	28
I.7.3 mecanismes des inhibiteurs :	28
I.7.4 type d'adsorption :	29
a) adsorption physique :	29
b) adsorption chimique :	29
I.7.5 les caracteres de selection :	29

chapitre II

II.1.1 methodes d'etude des inhibiteurs de corrosion	31
II.1.2 les techniques electrochimiques :	31
1.1 methodes stationnaires :	31
1.2 potentiel de corrosion en circuit ouvert ocp (open circuit potentiel) :	31
1.3 polarisation potentiodynamique (methode des droites de tafel)	32
1.4 la resistance de polarisation lineaire :	33
II.2 materiel utilise dans les essais electrochimiques :	34
2.1 appareillages et dispositifs (materiel principale) :	34
II.2 les objets d'essais	38
. solution d'essai	38

. materiaux.....	38
II.2.1 procedures experimentale.....	39
a)- mesure du potentiel a l'abandon (ocp).....	40
b)-resistance de polarisation lineaire (lpr)	40
II.3 resultats et discussions :	41
II.3.1 etude en absence d'inhibiteur de corrosion :	41
a)-suivi du potentiel libre :	41
b)-technique de resistance de polarisation lineaire	43
II.3.2 etude en presence d'inhibiteur de corrosion	44

chapitre III

III. Partie modelisation	51
1. Definition sur multi-layer perceptron (mlp)	51
2.application	51
conclusion	57

Liste des figures

Figure 1: Principe général de la pile de corrosion (exemple pour l'acier au carbone) (Accoasts spécialiste portuaire)	6
Figure 2: Diagramme de pourbaix du Fe- H ₂ O	6
Figure 3: Phénomène double couche électrique près des interfac	8
Figure 4: corrosion uniforme	9
Figure 5: Corrosion par piqûres	9
Figure 6: Corrosion caverneuse	10
Figure 7 : Fissuration par corrosion sous contrainte et Fissuration induite par l'environnement	11
Figure 8 : Fissuration par hydrogène	11
Figure 9: Corrosion inter cristalline (intergranulaire)	12
Figure 10: Corrosion galvanique	12
Figure 11: Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction de pH	14
Figure 12: Diminution des risques de corrosion érosion et de la corrosion cavitation	18
Figure 13: La courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation entre 500 et 1000 mV/H ₂	23
Figure 14: Formation des couches barrières en milieu acide	26
Figure 15 : les caractères de sélection d'un inhibiteur	30
Figure 16: Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert rencontrées habituellement	31
Figure 17: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel	32
Figure 18 : Détermination de la résistance de polarisation	34
Figure 19: Chaîne électrochimique du laboratoire de corrosion de Sonatrach	34
Figure 20: Potentiostat/galvanostat du laboratoire de corrosion de Sonatrach	35
Figure 21: Cellule électrochimique du laboratoire de corrosion de Sonatrach	36
Figure 22: Illustration de la Sonde centrale à trois électrodes	37
Figure 23 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps à T ₁ = 25 °C , T ₂ =50°C	42
Figure 24: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A 53 grade B dans S1 en fonction de la concentration en inhibiteur A à 25 °C	45
Figure 25: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A 53 grade B dans S1 en fonction de la concentration en inhibiteur A à 50 °C	46
Figure 26: Evolution de la résistance de polarisation R _p de l'acier au carbone A 53 grade B dans la S1 en fonction de la température à différentes concentrations en inhibiteur A	46
Figure 27: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A 53 grade B dans S1 en fonction de la concentration en inhibiteur B à 25 °C	48

Figure 28: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A 53 grade B dans S1 en fonction de la concentration en inhibiteur B à 50 °C	49
Figure 29 : Evolution de la résistance de polarisation R_p de l'acier au carbone A 53 grade B dans la S1 en fonction de la température à différentes concentrations en inhibiteur B	49
Figure 30: Démonstration de la précision des MLP-LMA avec des cross-plots pour l'apprentissage et donne teste pour les résultats V_{corr}	52
Figure 31 : Démonstration de la précision des MLP-LMA avec des cross-plots pour l'apprentissage et donne teste pour les résultats R_p	52
Figure 32: Démonstration de la précision des MLP-LMA avec des cross-plots pour l'apprentissage et donne teste pour les résultats I_{corr}	53
Figure 33:Démonstration de la précision des MLP-LMA avec des cross-plots pour l'apprentissage et donne teste pour les résultats de la perte en épaisseur.....	53
Figure 34 : Démonstration de la distribution de l'erreur relative engendrée par le modèle proposé pour la vitesse de corrosion	54
Figure 35 : Démonstration de la distribution de l'erreur relative engendrée par le modèle proposé pour le courant de corrosion	54
Figure 36:Démonstration de la distribution de l'erreur relative engendrée par le modèle proposé pour la perte en épaisseur	55
Figure 37:Démonstration de la distribution de l'erreur relative engendrée par le modèle proposé pour la R_p	56

Liste des tableaux

Tableau 1: Les principaux facteurs influençant la corrosion.....	13
Tableau 2:Mécanisme de corrosion de l'acier par CO ₂ et types de carbonate de fer formés	17
Tableau 3:La résistance des métaux à la corrosion.	19
Tableau 4 : Mécanisme des inhibiteurs de corrosion anodique, cathodique et mixte inorganique.....	28
Tableau 5:classification des vitesses de corrosion selon la norme NACE SP0775-2023.	33
Tableau 6: Composition chimique de l'eau Barrémien.....	38
Tableau 7: Composition de l'acier au carbone A53 grade B	38
Tableau 8:Les propriétés physico-chimiques des inhibiteurs.....	39
Tableau 9: paramètres des essais électrochimiques.....	41
Tableau 10 : Potentiel de libre de l'acier au carbone A53 grade B dans les solutions S1 aux différentes températures.	42
Tableau 11: Paramètres électrochimiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier au carbone A53 grade B immergé dans S1 aux différentes températures.	43
Tableau 12 : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans la S1 aux différentes températures	44
Tableau 13 : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire en présence de l'inhibiteur de corrosion B dans la S1aux différentes températures.	47

Liste des abréviations

R_p : résistance de polarisation de l'interface métal/solution avec ajout d'inhibiteur de corrosion exprimée en ohm-cm².

V_{corr} : vitesse de corrosion de l'acier au carbone exprimée en mm/ans.

E_{I=0} : potentiel de corrosion exprimée en mV/ECS.

I_{corr} : intensité de courant de corrosion exprimée en $\mu\text{A}/\text{Cm}^2$.

Red : réducteur

Ox : oxydant

R : la constante universelle des gaz parfaits

T : la température absolue

n : le coefficient de transfert de charge

F : la constante de Faraday

E_{corr} : potentiel de corrosion

E_{eff} : efficacité d'inhibiteur en %

MLP : Multi-Layer Perceptron

LMA : l'algorithme de Levenberg-Marquardt

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les équipements métalliques sont soumis à diverses formes de dégradation dans chacune des branches de l'industrie pétrolière : amont (exploration et production), aval (raffinage et distribution). Parmi ces dégradations, certaines sont liées au phénomène de dissolution du métal : il s'agit de « la corrosion ». Les environnements agressifs rencontrés sont constitués par des espèces acides et comprennent le dioxyde de carbone (CO₂), l'hydrogène sulfuré (H₂S) et des acides organiques (exemple acide naphthéniques).

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes ; en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

L'acier au carbone, en raison de son faible coût et de ses meilleures propriétés mécaniques, est devenu un élément majeur du développement dans l'industrie pétrolière. Le problème principal avec l'utilisation de l'acier, est sa faible résistance à la corrosion, due à la présence des éléments corrosifs dans les effluents pétroliers. En provoquant de graves déformations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqures, isolation des métaux différents.

Les moyens de lutte contre la corrosion sont de deux types : soit de remplacer les aciers au carbone (aciers faiblement alliés, moins résistants) par des aciers alliés principalement les aciers inoxydables à base de chrome ou de nickel. Ces aciers sont nettement plus chers, leur mise en œuvre est délicate par rapport aux aciers au carbone ; soit différentes de celles des aciers au carbone ; soit de conserver les aciers au carbone et les protéger, par des revêtements anticorrosion ou bien par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion au sein du milieu.

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

Cette étude s'inscrit dans le cadre du mémoire de fin d'études de Master 2 et a été réalisée au sein de la Division laboratoires (ex CRD) de Sonatrach sis à Boumerdes.

Ce mémoire est composé de trois parties et une conclusion générale.

Le premier chapitre : une recherche bibliographique sur la corrosion, la protection et les inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième chapitre : optimisation d'une concentration d'inhibiteur par au laboratoire par une méthode pratique et expose l'ensemble des résultats obtenus suivis d'interprétations des résultats

Le troisième chapitre : modélisation

La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail

Ce chapitre a pour but de rappeler les données bibliographiques nécessaires pour situer le contexte de notre étude. Nous décrirons dans un premier temps le phénomène de corrosion et plus particulièrement la corrosion de l'acier. Ainsi, que les différents facteurs qui peuvent influencer sur la corrosion. Nous introduirons ensuite des notions sur les inhibiteurs de corrosion, en particulier l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par l'utilisation d'inhibiteurs.

I. Généralités sur la corrosion

La corrosion, du latin « corrodere » (ronger), est un processus naturel omniprésent. Elle est caractérisée par la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis à vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La plupart d'entre nous, pendant notre vie quotidienne, ont pu observer les effets de la corrosion sur des pièces en acier rouille.

Selon la norme ISO8044 ; la corrosion est l'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [1].

I.1 Impact économique de la corrosion :

L'impact économique de la corrosion des métaux n'est plus à démontrer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche presque tous les domaines de l'économie.

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées Dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps),
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion Difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés.

I-2 Les différents types de corrosion :

Les différents types de corrosion selon leur mode d'action

La corrosion électrochimique (corrosion humide)

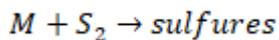
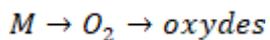
La corrosion bactérienne (bio corrosion)

La corrosion chimique (corrosion sèche)

La corrosion érosion par frottements ou par cavitation

I-2.1 Corrosion chimique (sèche) :

La corrosion sèche ramène le métal à son état naturel, comme c'est le cas pour l'oxydes et sulfures.



La corrosion sèche des métaux est une réaction entre eux et le gaz qui les entoure.

Cette réaction est une oxydation. Dans la plupart des cas, l'oxygène de l'air se combine avec les atomes métalliques pour former des oxydes, les atmosphères oxydantes du soufre (SO₂) par contre, les produits de corrosion sont des sulfures. Enfin, l'attaque peut aussi être due aux halogènes (Cl, Br et I) et les atmosphères de combustion (CO, CO₂, H₂O, etc.).

Ce type de corrosion pose des problèmes, notamment en termes de fonctionnement à des températures bien au-dessus de la température ambiante [2].

I-2.2. Corrosion biochimique :

Les micro-organismes jouent un rôle considérable dans la nature en intervenant dans de multiples cycles biologiques. De nombreuses espèces bactériennes jouent un rôle bénéfique et participent à la biodégradation des polluants ou à la synthèse de substances valorisables.

D'autres au contraire ont une action néfaste et peuvent être considérées comme responsables de la dégradation de matériaux.

Le mécanisme d'attaque microbien des métaux fait intervenir trois actions.

- La première est chimique, par production des substances corrosives telles que le gaz carbonique, acide sulfurique ou des acides organiques.
- La seconde correspond à la dépolarisation d'un système électrochimique, ou encore déplacement d'un équilibre d'oxydo-réduction.
- La troisième implique une réaction de dépôt responsable physiquement d'une pile électrochimique d'aération différentielle [3].

I-2.3. Corrosion avec érosion avec frottement et par cavitation :

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal. Ils ralentissent en général la vitesse de la corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient, il y a accélération de la corrosion. Il en est de même lorsque deux pièces se déplacent l'une par rapport à l'autre (frottement). La corrosion par cavitation est due à la présence de bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante lorsque par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion se développe donc à nouveau.

Et le principe processus de corrosion qui nous intéresse dans notre étude c'est la corrosion électrochimique

I.2.4 Corrosion électrochimique :

a. Définition :

La corrosion électrochimique, appelée aussi corrosion humide, se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile avec passage d'un courant électrique. Alors un courant électrique circulera entre les régions anodiques et cathodiques du métal. En effet, anode = électrode, là où se produit la réaction d'oxydation (dissolution du métal), où le courant passe du métal vers la solution. Cathode = électrode, là où se produit la réaction de réduction (déposition à la surface du métal), où le courant passe de la solution vers le métal [4].

On qualifie donc d'électrochimique toute réaction chimique impliquant un transfert de charges entre un conducteur électronique qui représente le métal appelé électrode et un conducteur ionique appelé électrolyte.

b. Principe de la corrosion électrochimique :

Comme on vient de le définir, cette corrosion se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile. Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions.

- Une réaction d'oxydation comme suit :

$M \rightarrow Mz^+ + ze^-$ = réaction anodique, pôle (-), avec perte d'électrons

- Une réaction de réduction comme suit :

$Ox + ze^- \rightarrow Red$ = réaction cathodique, pôle (+), avec gain d'électrons

Réaction anodique (du fer):



Réaction cathodique :



En effet, il n'existe pas un métal idéalement pur, il y a toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire que le métal n'est pas monophasé lorsqu'il est plongé dans le réactif (solution acide par exemple). Egalement pour un alliage, même si ses éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut quand même pas le considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions (d'oxydes, de sulfures, etc.) ou bien des régions écrouies. Donc ces légères différences de propriétés chimiques et (ou) physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode hétérogène qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire constituant des couples électriques [5].

Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total n'est en apparence nul. Il est nommé courant de corrosion.

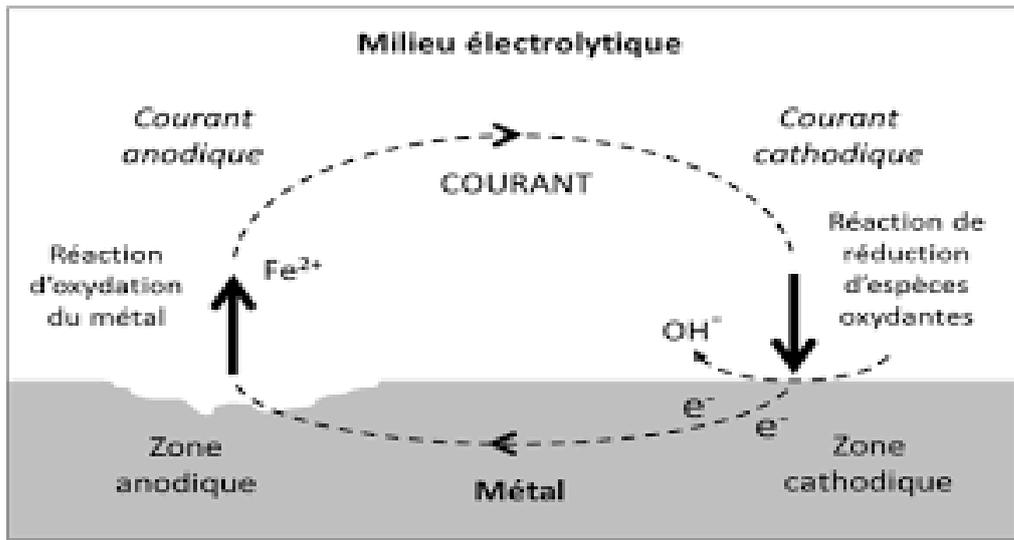


Figure 1: Principe général de la pile de corrosion (exemple pour l'acier au carbone) (Accoasts spécialiste portuaire)

C. Diagramme potentiel – PH du système Fe- H₂O

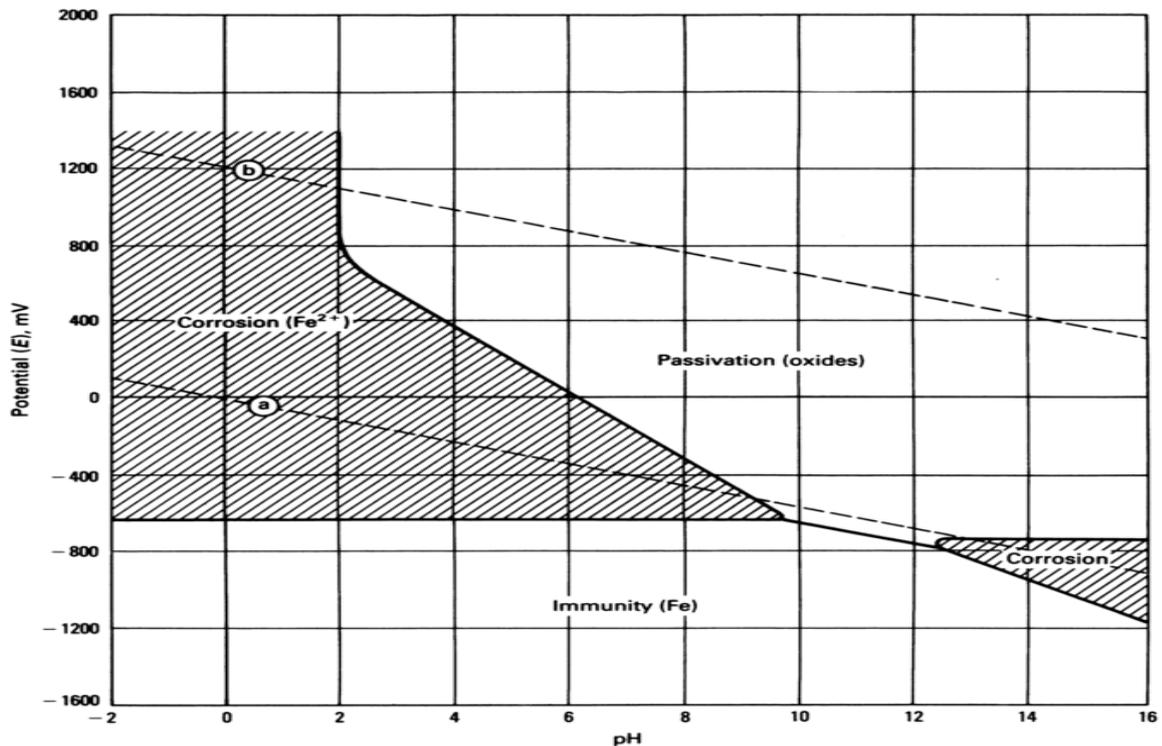


Figure 2: Diagramme de pourbaix du Fe- H₂O

- **Domaine d'immunité :** domaine où la corrosion du métal dans l'eau est rendue thermodynamiquement impossible par application d'un potentiel suffisamment cathodique ; immunisé, le métal ne s'altère pas, il reste sous sa forme métallique initiale.
- **Domaine de passivation :** domaine où le métal est thermodynamiquement corrodable ;

mais étant donné qu'il y est recouvert par une couche d'oxyde ou d'hydroxyde qui l'isole plus ou moins bien du milieu corrosif, il est donc protégé plus ou moins bien de la corrosion.

- **Domaine de corrosion :** domaine où la réaction de corrosion est thermodynamiquement possible et où le métal n'est pas recouvert par un dépôt ; le métal passe de manière continue en solution, sous forme d'ions métalliques, à une vitesse plus ou moins grande

d. Le potentiel d'électrode :

Lorsqu'un métal de valence (n) est plongé dans un milieu conducteur, des ions positifs passent dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives. Le passage des ions positifs est limité dans le temps car pour quitter le métal ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui sont déjà dans la solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode.

e. Le potentiel d'équilibre :

Il s'agit d'un potentiel à courant nul. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal et peut être calculé en utilisant la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (2)$$

f. 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 un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales et peut être mesuré par rapport à une électrode de référence.

g. Phénomène d'interface " la double couche électronique" :

Entre les ions qui passent en solution et l'excès d'électron d'un métal, il existe des forces d'attraction électrique. A l'équilibre on a donc "face à face" un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté solution. Il se produit à l'interface

une structure rappelant très approximativement celle d'un condensateur. Cette interface est appelée la double couche électronique [6].

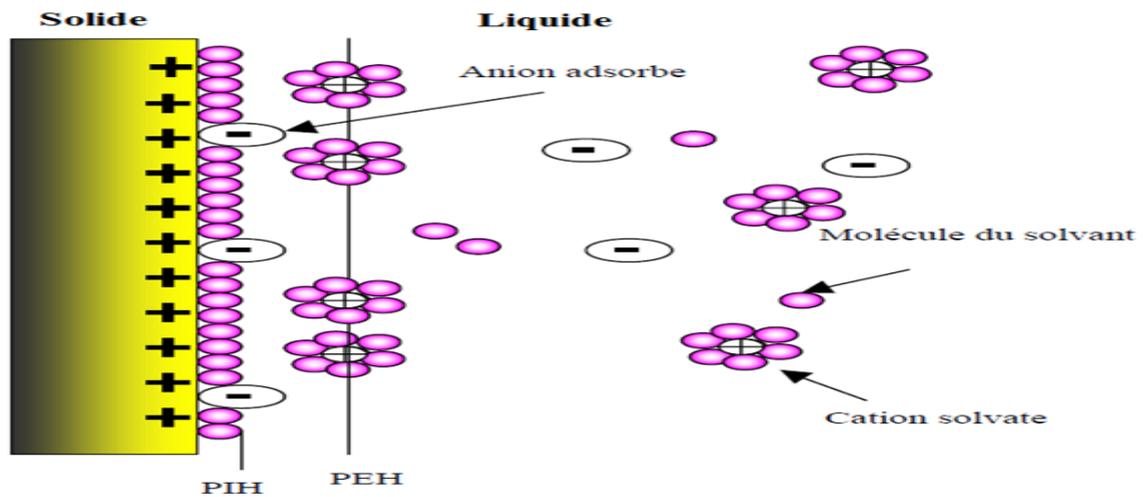


Figure 3: Phénomène double couche électrique près des interface

I.3. Les formes de corrosion

a. Corrosion uniforme :

La corrosion uniforme est une forme de corrosion où la surface est enlevée de façon presque égale. Les réactions partielles, à savoir la dissolution du métal et réduction de l'oxygène, sont statistiquement réparties sur la surface, conduisant à une dissolution plus ou moins homogène du métal et de formation uniforme des produits de corrosion (par exemple, rouille rouge sur acier). La vitesse de corrosion est généralement donnée en micromètres par an [7].



Figure 4: corrosion uniforme

b. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est une forme localisée de corrosion qui conduit à la création de petits trous ou "puits" dans le métal. Cette forme de corrosion se trouve principalement sur les métaux passifs. Les métaux et alliages passifs, tels que l'aluminium, le titane et l'acier inoxydable, doivent leur résistance à la corrosion à une fine couche d'oxyde sur leur surface d'une épaisseur de quelques nanomètres.

Par opposition à la corrosion uniforme, que l'on peut voir clairement, la corrosion par piqûres apparaît souvent comme de petits trous d'épingle sur la surface. La quantité de matière enlevée au-dessous des trous d'épingle est généralement inconnue. C'est ce qui rend la corrosion par piqûres plus difficile à détecter et à prévoir [7].



Figure 5: Corrosion par piqûres

c. Corrosion caverneuse :

Une corrosion caverneuse se réfère à la corrosion se produisant dans des fissures ou des crevasses formées entre deux surfaces (du même métal ou non). Ce type de corrosion est amorcé par l'entrée limitée de l'oxygène contenu dans l'air par diffusion dans la zone de la crevasse conduisant à différentes concentrations d'oxygène dissous dans l'électrolyte commun (appelé cellule d'aération). La réduction de l'oxygène a lieu dans les zones extérieures avec des concentrations en oxygène plus élevées facilement accessibles par l'air environnant, alors que la dissolution du métal anodique se produit dans la zone de crevasse résultant une attaque localisée [6].



Figure 6: Corrosion caverneuse

d. Fissuration induite par l'environnement :

Est bien connu que certaines nuances d'aciers inoxydables austénitiques peuvent souffrir de fissuration par corrosion sous contrainte. Dans la plupart des cas, la corrosion est initiée par les chlorures qui attaquent la couche passive [7].

- **Fissuration par corrosion sous contrainte :**

La fissuration par corrosion sous contrainte est un processus de corrosion mécanique et électrochimique qui se traduit par la fissuration de certains matériaux. Initialement, une petite piqûre est formée et se développe dans une fissure due à la contrainte appliquée ou résiduelle dans le matériau. La formation de fissures ouvre une nouvelle (non passive) surface active de métal, qui encore une fois se corrode très facilement. Cela conduit à la propagation de la fissure et de nouveau à l'exposition de nouvelles surfaces métalliques hautement actifs dans la fissure. La dissolution du métal dans la fissure fera progresser rapidement la corrosion jusqu'à la rupture mécanique se produise [7].



Figure 7 :Fissuration par corrosion sous contrainte et Fissuration induite par l'environnement

- **Fissuration par hydrogène :**

La fissuration par hydrogène est due à la diffusion d'atomes d'hydrogène dans le métal. La présence d'hydrogène dans le réseau affaiblit la tenue mécanique du métal et conduit à la croissance des fissures et à la rupture fragile des matériaux à des niveaux inférieurs à leur limite d'élasticité. La source d'hydrogène peut être le processus de production tels que la fabrication d'acier, décapage et électro zingage [7].

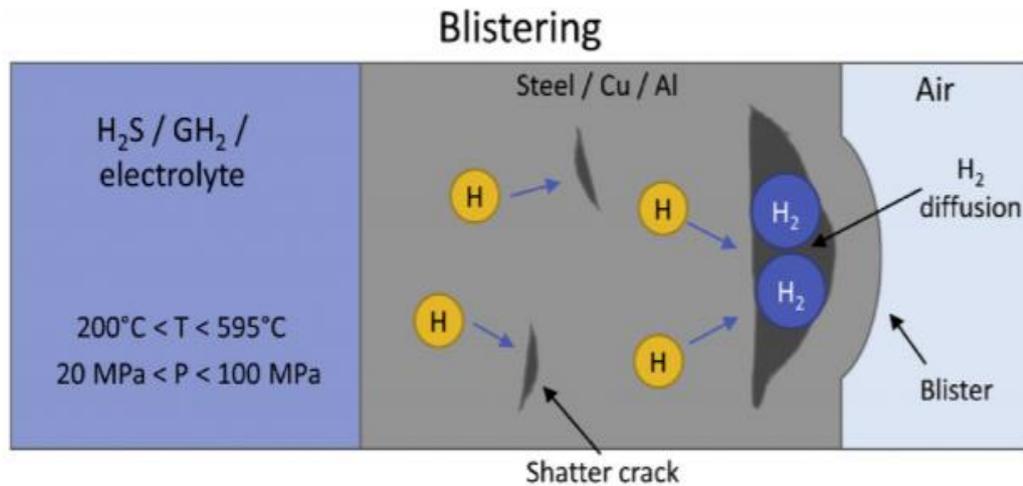


Figure 8 : Fissuration par hydrogène

e. Corrosion intercrystalline (intergranulaire) :

La corrosion intercrystalline est une forme particulière de corrosion localisée, où l'attaque corrosive se déroule dans un chemin très étroit de préférence le long des joints d'une structure métallique. L'effet le plus commun de cette forme de corrosion est une désintégration mécanique rapide (perte de ductilité) de la matière [7].

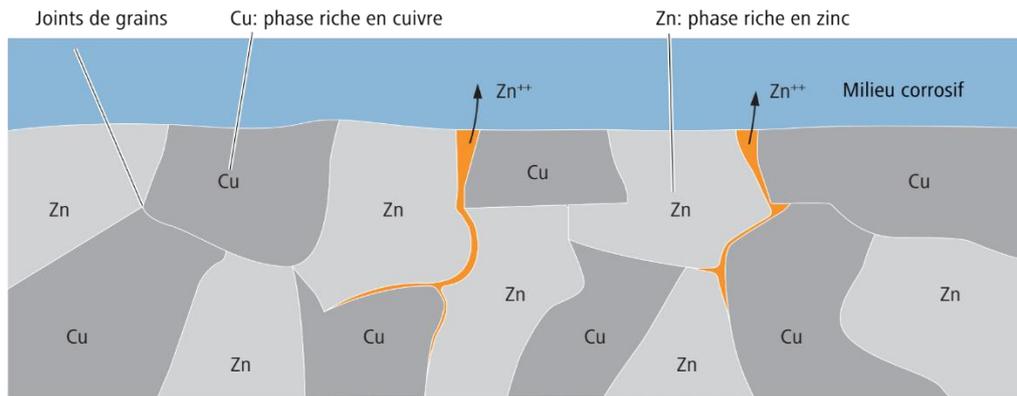


Figure 9: Corrosion inter cristalline (intergranulaire)

h. Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique se réfère à des dommages de corrosion ou deux métaux différents ont une connexion électriquement conductrice et sont en contact avec un électrolyte corrosif commun. Généralement, le métal le moins noble sera dissout, alors que le métal le plus noble ne sera pas attaqué par la corrosion (servant uniquement de cathode pour la réduction de l'oxygène). Lorsqu'une corrosion galvanique se produit, le taux de corrosion du métal moins noble est supérieur à ce qu'il serait dans un environnement corrosif libre sans contact à un autre métal [7].

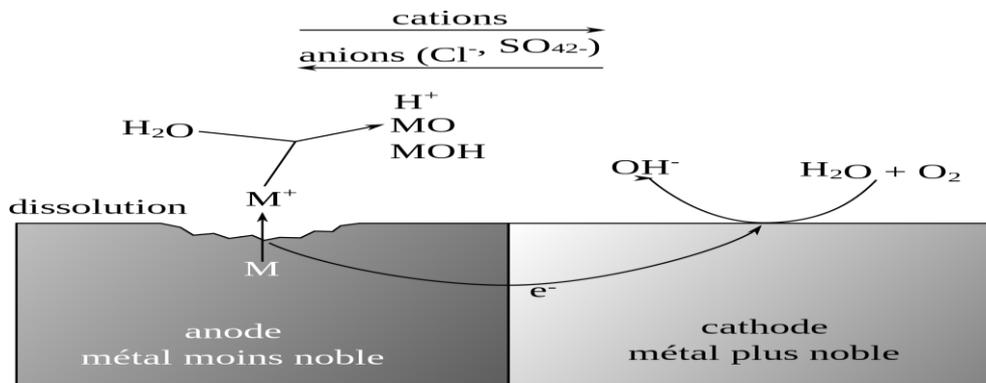


Figure 10: Corrosion galvanique

I.4. Paramètres influençant la corrosion

Les paramètres influençant sur la corrosion sont présents dans le tableau 1

Tableau 1: Les principaux facteurs influençant la corrosion.

Milieu d'attaque	Nature du métal	Conditions d'emploi	Temps d'expositions
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -PH du milieu -Température -pression	-Composition chimique du métal - Procédés d'élaborations - Impuretés - Traitement thermique	-Etat de surface -Forme des pièces -Moyens de protection -Condition d'entretien	-Vieillessement des matériaux -Variations des conditions opératoires (température) - Formation de dépôts de corrosion

La dégradation du métal est évaluée par une vitesse de corrosion, qui dépend des paramètres suivants :

a. Effet du milieu :

Les milieux de corrosion sont des électrolytes qui permettent le passage du courant ionique entre l'anode et la cathode. Les principaux paramètres à connaître pour évaluer l'agressivité d'un milieu de corrosion sont: le pH, le pouvoir oxydant, la conductibilité électrique et la température [8].

b. Effet de la température :

En général, un accroissement de la température a pour effet d'augmenter la vitesse de corrosion des métaux, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions. Il y a cependant quelques rares exceptions. Ainsi, une augmentation de la température de l'eau entraîne une baisse de la solubilité de l'oxygène et du gaz carbonique, ce qui peut rendre ce milieu moins agressif et diminuer ainsi la vitesse de corrosion des métaux qui y séjournent [8].

c. Effet de la concentration :

Dans l'électrolyte, une variation de la concentration en ions réductibles entraîne une variation du potentiel d'équilibre de la réaction cathodique, ce qu'indique d'ailleurs la réaction de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \quad (3)$$

d. Effet de l'acidité :

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

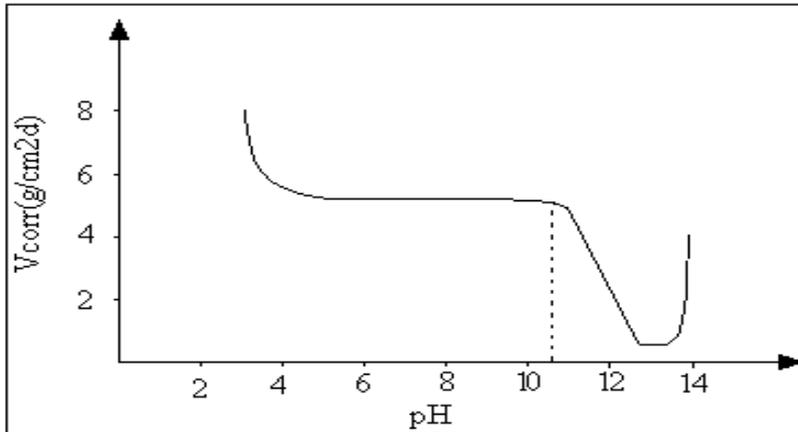


Figure 11: Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction de pH

e. Effet de la conductibilité :

Une faible conductibilité électrique de l'électrolyte a pour effet d'augmenter les pertes ohmiques dans le milieu corrosif et de diminuer le courant de corrosion [8].

f. Effet de l'oxygène :

La teneur en oxygène dissous dans un électrolyte est un facteur important dans le phénomène de corrosion. En effet plus la teneur de ce dernier augmente, plus la vitesse de corrosion augmente.

On a par exemple la formation de la rouille lors du contact d'un acier ordinaire avec l'eau (présence d'oxygène dissous). Mais aussi on l'absence de rouille lorsqu'un acier est immergé dans de l'eau distillée et désoxygénée (à l'abri de l'air).

g. Effet de la salinité :

Le processus de corrosion conduit à une production d'ions métalliques à l'anode et des hydroxydes à la cathode ; par conséquent, des sels faiblement solubles peuvent précipiter sur l'anode et la cathode si des ions spécifiques sont présents dans l'environnement agressif.

Les composés suivants peuvent se former :

Produits de corrosion solubles, tels que les chlorures ou les sulfates alcalins, qui contribuent à augmenter la vitesse de corrosion en diminuant la résistivité de l'électrolyte.

Et parce qu'il n'y a pas d'effet protecteur du fait que les produits de corrosion sont solubles

Sels insolubles sur la cathode, tels que les hydroxydes de zinc, de calcium et de magnésium ou des sels basiques, qui contribuent à diminuer la vitesse de corrosion d'un effet barrière.

Sels insolubles sur l'anode, comme les phosphates et les carbonates, qui contribuent à passiver le métal, puis contribuent à diminuer le taux de corrosion par passivation.

La salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [1].

I.5. La corrosion de l'acier au carbone

I.5.1 les aciers au carbone :

On distingue deux catégories importantes d'alliages fer-carbone, les aciers et les fontes. Les domaines de l'acier au carbone correspondent à l'alliage fer-carbone contenant moins de 1,5% de carbone, tandis que la fonte contient plus de 2% de carbone

L'acier au carbone, en raison de son abondance et son faible coût est le métal le plus utilisé pour des applications structurales.

Les paramètres principaux responsables des propriétés de l'acier au carbone sont le carbone et l'addition de faibles quantités d'éléments d'alliages (Mn, Mo, Co, Al, Ni, Nb ...etc)

I.5.2 La corrosion de l'acier au carbone :

L'acier au carbone est principalement touché par la corrosion générale (uniforme). En service atmosphérique, l'acier au carbone a tendance à revenir à la forme d'oxyde par un procédé connu sous le nom de rouille. La corrosion de l'acier est très complexe, avec plus d'une douzaine de variables déterminant la vitesse de corrosion. L'eau est le solvant le plus courant dans les solutions diluées de forme acides concentrées et des solutions salines. Certains systèmes organiques sont également capables de provoquer une certaine corrosion sévère [9].

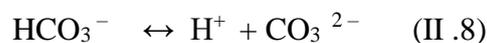
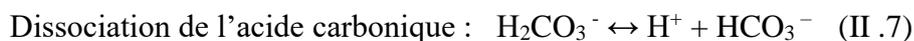
I.5.3 Corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier

Les installations de l'industrie pétrolière sont exposées à des milieux corrosifs très divers. On est cependant amené à faire une distinction entre corrosion externe et corrosion interne. D'autre part, on différencie la corrosion à basse température (< 260°C), appelée corrosion humide ou aqueuse, et la corrosion à haute température, appelée corrosion sèche ou non aqueuse. [9]

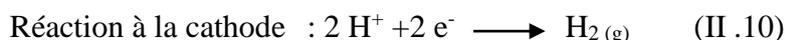
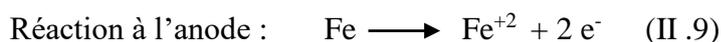
- **Corrosion par CO₂ :**

Le dioxyde de carbone contenu dans les effluents de brut (pétrole) et gaz provoque une forme particulière de corrosion aqueuse à basse température.

Le gaz CO₂ sec n'est pas corrosif par lui-même aux températures courantes dans les installations de production d'hydrocarbures liquides ou gazeux. En revanche, le gaz CO₂ dissous dans l'eau devient corrosif de par son hydratation en acide carbonique H₂CO₃ et sa dissociation en ions bicarbonate et carbonate. L'acidification d'une solution aqueuse par du gaz carbonique fait appel à trois réactions successives [9].



- **Mécanismes de formation du produit de corrosion :**

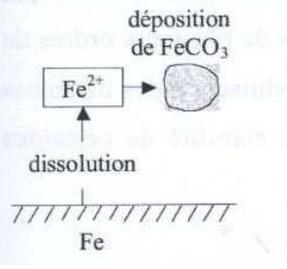
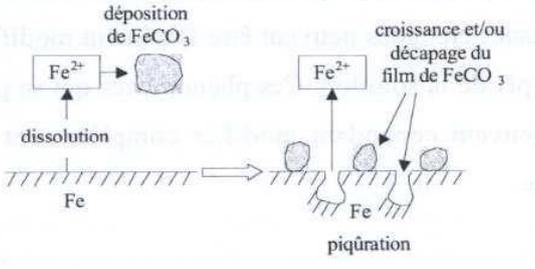
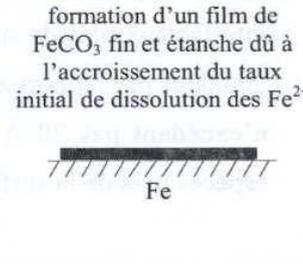


- **Paramètres agissant la corrosion par CO₂ :**

- **Influence de la température :**

L'effet de la température est difficile à quantifier puisqu'elle agit non seulement sur la solubilité du dioxyde de carbone, sur le type de produit de corrosion susceptible de se former et également sur les conditions de formation de ce film. [10]

Tableau 2: Mécanisme de corrosion de l'acier par CO₂ et types de carbonate de fer formés

Type 1	Type 2	Type 3
Basses températures (~ 40°C)	Températures intermédiaires (~ 100°C)	Hautes températures (~ 150°C)
Corrosion généralisée	Piqûration profonde	Anti-corrosion
 <p>déposition de FeCO₃</p> <p>Fe²⁺</p> <p>dissolution</p> <p>Fe</p>	 <p>déposition de FeCO₃</p> <p>Fe²⁺</p> <p>dissolution</p> <p>Fe</p> <p>croissance et/ou décapage du film de FeCO₃</p> <p>Fe</p> <p>piqûration</p>	 <p>formation d'un film de FeCO₃ fin et étanche dû à l'accroissement du taux initial de dissolution des Fe²⁺</p> <p>Fe</p>

- Influence de la pression partielle en CO₂

S'il l'on se réfère à la réaction de dissolution du CO₂ en solution aqueuse, il apparaît que lorsque la pression partielle en CO₂ augmente, la quantité de CO₂ dissous augmente également. De la même manière, les concentrations en acide carbonique, hydrogénocarbonate et carbonate dans la solution augmentent, ce qui favorise la formation du carbonate de fer FeCO₃ [10].

- Influence du pH :

Le pH agit sur la solubilité de FeCO₃. Une forte acidité (pH < 3-3,5) a tendance à déplacer les équilibres dans le sens de la dissolution du carbonate et départ du CO₂. Il est à noter que l'influence du pH sur la corrosion peut être plus subtile que ce que l'on peut déduire directement des diagrammes potentiel-pH [10].

I.6.Méthodes de protection contre la corrosion :

La protection contre la corrosion a pour but de garantir une certaine durée de vie à un matériau pour un coût minimal. Les méthodes essentielles de protection de prévention contre la corrosion sont les suivantes :

I.6.1 Contrôle des paramètres opératoires :

Le contrôle et la maîtrise des paramètres opératoires sont des éléments essentiels pour prévenir les risques de corrosion. Les principaux paramètres opératoires critiques sont :

- Température des fluides corrosifs et des équipements (notamment le fours, chaudières, échangeurs thermiques, etc.) car la plupart des processus de corrosion sont thermiquement

accélérés, Également, la température (et la pression) réagit l'état thermodynamique des composés corrosifs.

- La concentration et la pression partielle des agents corrosifs : Leur augmentation est généralement un facteur d'accroissement des vitesses de corrosion.
- Les contraintes et sollicitations mécaniques (pression hydrostatique, cycles de contraintes, etc.) exercées sur les matériaux métalliques. Même si ces variations n'affectent pas l'intégrité physique de l'équipement, elles peuvent amener les matériaux dans des conditions de sensibilité à la corrosion sous contrainte ou à la fatigue corrosion.
 - La présence de particules solides pouvant provoquer des attaques par érosion corrosion en détruisant continuellement la couche de surface qui protégeait naturellement le matériau métallique [11].

I.6.2. Prévention par une forme adaptée des pièces :

Une géométrie adaptée des équipements peut permettre d'éviter certaines formes de corrosion comme les crevasses, les couplages galvaniques ou la détérioration par corrosion-érosion.

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion

car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante [11].

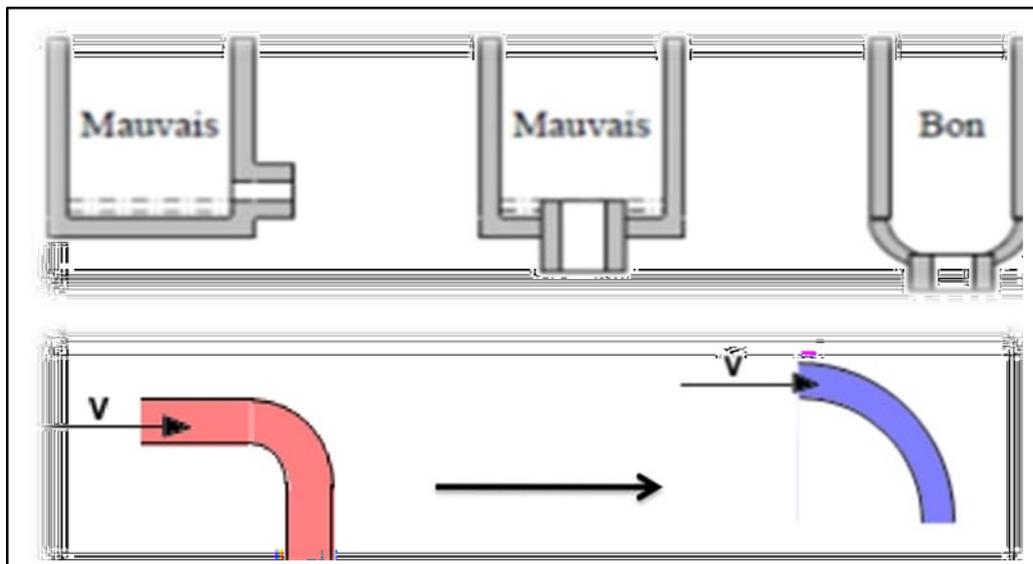


Figure 12: Diminution des risques de corrosion érosion et de la corrosion cavitation.

I.6.3 Prévention par un choix judicieux des matériaux :

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans Certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent, déterminant.

La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul. Le tableau ci-dessous indique la résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux (tableau 3).

Tableau 3:La résistance des métaux à la corrosion.

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	-	+	+	+	+	m	+	+
Eau froide naturelle aérée	m	+	+	+	-	+	+	+
Eau de mer	-	+	+	m	m	-	+	+
Acide non oxydant	-	m	m	+	-	-	+	+
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-	+	+
Acide + Cl ⁻	-	+	m	-	-	-	M	+
Base + O ₂	+	+	+	+	-	-	+	m
Oxydation à haute température	m	+	+	-	-	-	M	-
+ : Bonne résistance, m : Résistance moyenne, - : Mauvaise résistance								

I.6.4 Protection par revêtements :

Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent. La mise à nu ou décapage des métaux ferreux est particulièrement importante.

- **Décapage des métaux ferreux :**

En général toutes les surfaces des pièces sont recouvertes soit de : Corps gras destinés à éviter la corrosion pendant leur stockage, Rouille, Oxydes de fer qui se sont formés à haute température pendant les opérations de traitement thermique ou de traitements mécaniques. Le décapage peut être effectué par voie mécanique, brossage, sablage, grenailage ou par voie chimique [12].

I.6.5 Protection par revêtements non métalliques :

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevées et la bonne résistance à l'usure.

- **Peintures :**

Pour les peintures, plus l'adhérence est bonne, plus ces conditions sont remplies. L'importance économique des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des métaux sont protégés par des peintures. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme primaires anti-corrosion [12].

- **Matières plastiques :**

L'utilisation des revêtements plastiques pour les métaux, s'accommode bien pour la protection contre la corrosion. Ils présentent beaucoup d'avantages par rapport aux peintures, tels que l'épaisseur de la couche (100 à 500 μm), en même temps, il joue le rôle d'isolateur.

L'inconvénient des plastiques, réside dans la faible résistance à la température et leur instabilité dans plusieurs solvants organiques. En général le revêtement par les matières plastiques se fait de la façon suivante : la pièce à revêtir est préchauffée puis saupoudrée avec les grains de matière plastique ou plongée dans un lit fluidisé de la poudre [12].

I.6.6 Protection par revêtements métalliques :

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Les revêtements métalliques, outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent

une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure. Il existe deux types de revêtements métalliques ceux plus nobles que le substrat cathodique et ceux moins nobles que le substrat anodique [12].

- **Revêtement anodique :**

Dans le cas des aciers, le zinc, le cadmium et l'aluminium forment des revêtements moins nobles que l'acier. Dans le cas d'un revêtement de zinc par exemple, l'acier constitue la cathode de la pile, c'est donc le zinc qui est attaqué. L'acier est protégé cathodiquement par le zinc qui est moins noble que lui (protection cathodique) [12].

- **Revêtement cathodique :**

Dans le cas d'un revêtement de plomb, d'étain, de nickel, de cuivre, d'argent, d'or, de rhodium ou de platine, on dit qu'ils forment des revêtements plus nobles, donc constituent la cathode et l'acier est considéré comme l'anode. Dans le cas du revêtement de l'acier par le nickel, l'acier constitue l'anode de la pile et le nickel la cathode [12].

I.6.7 Protection électrochimique :

- **La protection cathodique :**

Est une méthode éprouvée de contrôle de la corrosion pour protéger les structures métalliques souterraines et sous-marines, telles que oléoducs et gazoducs, câbles, lignes de services publics et fondations structurelles. Protection cathodique est maintenant largement utilisé dans la protection du pétrole, plates-formes de forage, chantiers navals, jetées, navires, sous-marins, tubes de condenseur dans les échangeurs de chaleur, ponts et ponts, avions civils et militaires et systèmes de transport terrestre.

La conception des systèmes de protection cathodique est assez complexe, mais elle est basée sur des principes électrochimiques simples. Le courant de corrosion circule entre les anodes et les cathodes d'action locale en raison de l'existence d'une différence de potentiel entre les anodes et les cathodes [12].

- **Protection cathodique par anode sacrificielle :**

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. Si le potentiel que prend le

métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire.

Les diverses anodes sacrificielles utilisées pour la protection des métaux usuels tels que le fer et le cuivre sont à base de magnésium (G-A6Z3), à base d'aluminium (AZ6, AZ6HgO, O4) et à base de zinc (ZhgO, 15) [12].

- **Protection cathodique par courant imposé :**

Dans cette méthode, le courant de protection nécessaire est obtenu à partir d'une source extérieure de courant continu, ce qui implique l'utilisation d'un redresseur. Donc la différence de potentiel entre l'anode et la structure à protéger n'est pas naturelle. Le métal est polarisé cathodiquement (pratiquement aucune formation d'ion métallique). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu. Cette méthode a l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant), en fonction des besoins. Ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. En revanche la protection par courant imposé, nécessite une ligne électrique et demande un entretien continu.

Pour protéger selon cette méthode des structures enterrées (conduite gaz, câble haute tension), on utilise généralement des anodes de Fe-Si à 15 % Si ou en graphite. Pour préserver les armatures de béton, des réacteurs chimiques ou des bateaux, on emploie des anodes en titane recouvertes d'oxydes de métaux nobles. La longueur de la construction à protéger, dépend de l'état de l'isolation, de la grandeur de la surface de protection et du potentiel de protection utilisé et elle peut varier de 2 à 20 km[12].

- **La Protection anodique :**

Elle consiste à élever la tension (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Cette méthode s'applique aux méthodes passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_p$). Son principe repose donc sur la propriété que possèdent certains métaux et alliages de se passiver dans un milieu donné, lorsqu'ils ont parcouru un courant anodique. Pour que cette méthode puisse être appliquée, il faut que le courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation entre 500 et 1000 mV/H₂ (Figure I.10)[12].

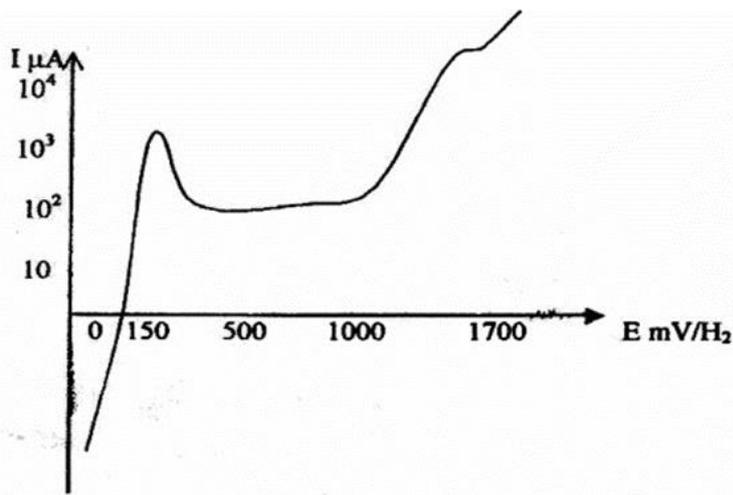


Figure 13: La courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation entre 500 et 1000 mV/H₂.

La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif I_{pp} qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite pas l'utilisation d'une quantité d'électricité trop élevée, même en l'absence de revêtement organique.

En revanche, pour atteindre l'état passif. Il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation I_p . Cette méthode a déjà été appliquée dans les différents domaines industriels par exemple pour la protection des réservoirs en acier inoxydable de 2 m³ contenant de l'acide sulfurique. Il suffit de faire passer un courant de quelques ampères pendant une fraction de seconde pour obtenir la passivation. L'intensité du courant d'entretien n'est ensuite que de 150 mA environ [12].

I.6.8 Protection par inhibiteur de corrosion :

Différentes mesures sont prises pour protéger les matériaux métalliques contre la corrosion en milieux acides. La protection contre la corrosion doit être considérée, dès la phase de conception d'une installation, pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie.

En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.), soit sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

Cependant, selon le cas, le choix de l'emploi des inhibiteurs de corrosion est une approche favorable afin d'éviter la destruction catastrophique des métaux et alliages dans les milieux corrosifs. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen original de lutte contre la corrosion,

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 œuvre et peu onéreuse [10].

I.7. Généralités sur l'inhibition de la corrosion

1. Définition des inhibiteurs :

La définition d'un inhibiteur de corrosion par la National Association of corrosion engineers (NACE) est la suivante un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [10].

En fait, à cause de la grande variété des systèmes matériau / environnement agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié, le développement de nouveaux inhibiteurs a été largement plébiscité au cours de cette dernière décennie Le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques, est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action [11].

1.2. Fonctions essentielles :

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères :

Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.

Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants.

- Être soluble et disperser dans le milieu.
- Être efficace à faible concentration,
- Respecter les normes de non-toxicité.
- Peu onéreux [11].

1.3. Condition d'utilisation :

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

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 a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser [11].

1.4. Utilisations industrielles courantes :

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application

Le traitement des eaux (eaux sanitaire, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

L'industrie du pétrole forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A 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 dans l'atmosphère (inhibiteurs volatile, incorporation des 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 [12].

I.7.2 Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

La formulation des produits (inhibiteur organique ou minéraux).

Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteur cathodique, anodique ou mixtes).

Les mécanismes d'interface et principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film) [11].

I.7.2.1 La nature des molécules de l'inhibiteur

a. Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont efficaces pour ralentir la corrosion, sous des conditions précises ces derniers s'adsorbent sur la couche de métal et agissent sur le processus anodique et/ou cathodique en fixant les groupements fonctionnels sur la surface qui sont les radicaux amine (-NH₂), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH) ou carboxyle, (-COOH), etc.

b. Les inhibiteurs minéraux :

Considérés comme néfastes pour l'environnement, ce sont des produits de dissociation en solution (anion ou cation) assurent l'inhibition en milieu neutre. Ce sont principalement les anions de type MO, tels que les chromates et les phosphates ou encore des cations comme Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-)

I.7.2.2 Par réaction partielle :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer :

Les inhibiteurs anodiques diminuant la densité du courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.

Les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

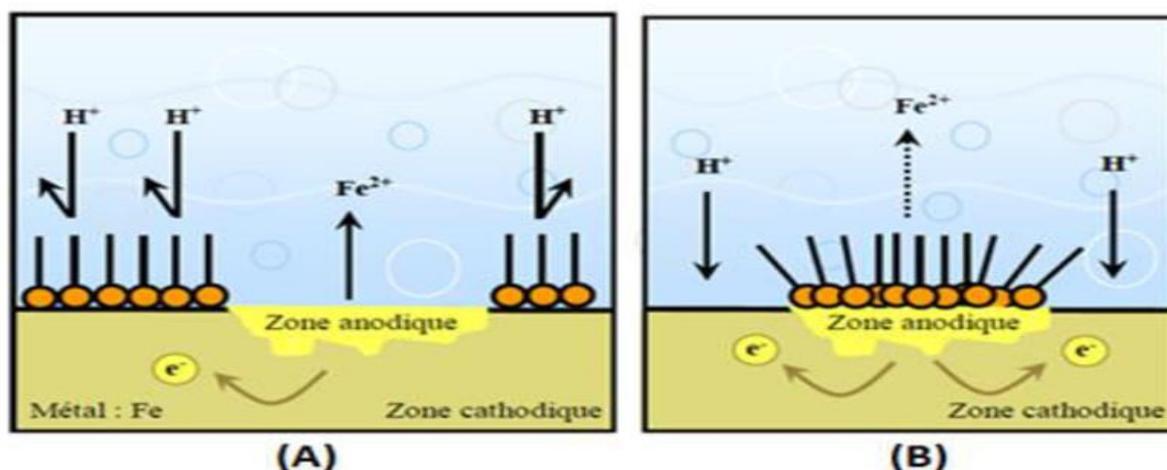


Figure 14: Formation des couches barrières en milieu acide

I.7.2.3 Mode d'action interfaciale :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être adsorbés à la surface des substrats métalliques et former un film mince protecteur avec effet inhibiteur ou augmenter le potentiel de la surface métallique de sorte que le métal pénètre dans la région de passivation où se forme un film d'oxyde naturel,

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux qui agissent par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur [14].

I.7.2.4 Selon leur nature électrochimique :

- **Les inhibiteurs anodiques ou passivant :**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates, etc. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée. [13]

- **Les inhibiteurs cathodiques :**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les

inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic etc. [13]

- **Les inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates + chromate. [13]

I.7.3 Mécanismes des inhibiteurs :

Tableau 4 : Mécanisme des inhibiteurs de corrosion anodique, cathodique et mixte inorganique.

Types Inhibiteurs	
Inhibiteurs anodiques	<p>Fonctionne en empêchant la réaction d'oxydation du métal, qui peut être accomplie grâce à la formation d'un film passif sur la surface métallique. Ces inhibiteurs agissent en déplaçant le potentiel de réaction anodique du métal vers un potentiel plus positif, réduisant ainsi le taux de dissolution anodique.</p> <p>c) Chromate, nitrite, molybdate, phosphate, silicate</p>
Inhibiteurs Cathodique	<p>Fonctionne en empêchant la réaction de réduction du métal, qui peut être accomplie grâce à la formation d'une couche barrière sur la surface du métal. Ces inhibiteurs agissent en déplaçant le potentiel de réaction cathodique du métal vers un potentiel plus négatif, réduisant ainsi le taux de réduction cathodique.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Zinc, Cadmium, Aluminium, Magnésium
	<p>Fonctionne en inhibant à la fois les réactions anodiques et cathodiques du métal, ce qui peut être accompli par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Ces inhibiteurs agissent en formant une couche barrière</p>

I.7.4 Type d'adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type de l'électrolyte.

a) Adsorption physique :

L'adsorption physique est due aux liaisons de type de Van der Waals qui se créent entre les ions ou le dipôle inhibiteur ou la surface du métal électriquement chargé. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle [14].

b) Adsorption chimique :

L'adsorption chimique est le type d'interaction le plus important qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal et conduit à une meilleure efficacité inhibitrice. Ils font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre la molécule inhibitrice et la surface métallique. C'est un processus lent et irréversible (ou difficilement réversible), qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables (des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes) car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes, même pour des températures élevées. La molécule agit généralement comme donneur et le métal comme accepteur, par l'intermédiaire des sous-couches << d >>> non remplies, s'il s'agit d'un métal de transition. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice peuvent provenir d'un doublet non apparié sur l'azote, le soufre, l'oxygène etc., ou d'une liaison π (double liaison, triple liaison) [15].

I.7.5 les caractères de sélection :

Pour faire un choix de sélection un inhibiteur par rapport un autre on doit suivre les conditions présente dans la figure 11

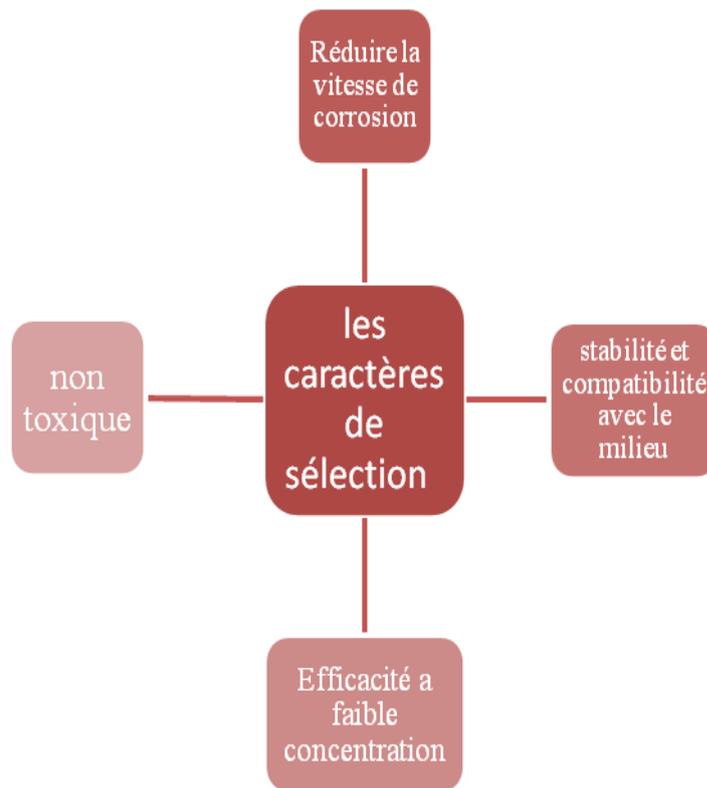


Figure 15 : les caractères de sélection d'un inhibiteur

Dans ce chapitre, nous exposons les méthodes utilisées pour étudier les inhibiteurs de corrosion et la procédure expérimentale (préparation des surfaces, conditions opératoires, etc.).

II.1.1 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

II.1.2 Les Techniques électrochimiques :

L'étude de la résistance à la corrosion de l'acier au carbone a été réalisée par des techniques électrochimiques tels que la chronopotentiométrie, la résistance de la polarisation linéaire.

1.1 Méthodes stationnaires :

Ces techniques permettent d'étudier un système électrochimique qui se trouve à l'état pseudo-équilibre.

1.2 Potentiel de corrosion en circuit ouvert OCP (Open Circuit Potential) :

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface métallique en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention du régime permanent, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Il est appelé potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel à circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié.

Les différents types de courbes qui peuvent être rencontrées habituellement sont présentés sur la figure 11 ci-dessous.

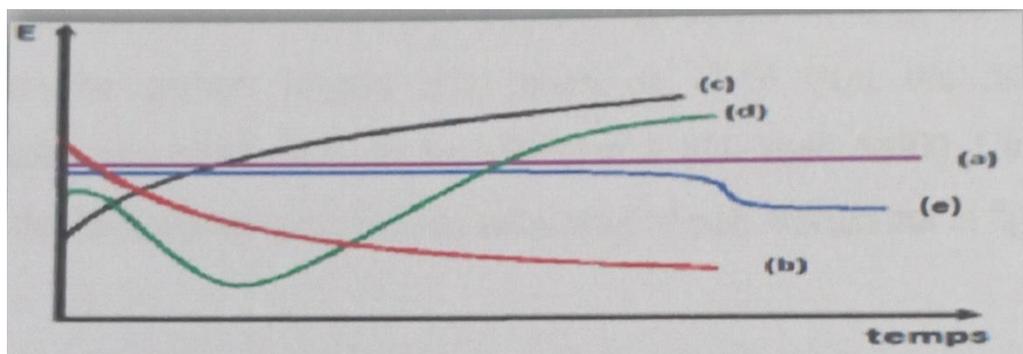


Figure 16: Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert rencontrées habituellement

Courbe (a): Le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours de temps.

Courbe (b) Le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par exemple attaque continue du métal.

Courbe (c): Le potentiel croit, le matériau se passive (il s'anoblit). Ceci peut être dû à la présence des produits de corrosion formés en surface.

Courbe (d): La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée.

Courbe (e): L'interface métal/électrolyte, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

1.3 Polarisation potentiodynamique (méthode des droites de Tafel)

La droite de Tafel est utilisée pour déterminer le courant et le potentiel de corrosion d'un métal, il convient de tracer des tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection de ces tangentes donne la densité de courant de corrosion, et le potentiel de corrosion qui nous permet de calculer la vitesse de corrosion.

L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage ± 250 mv.

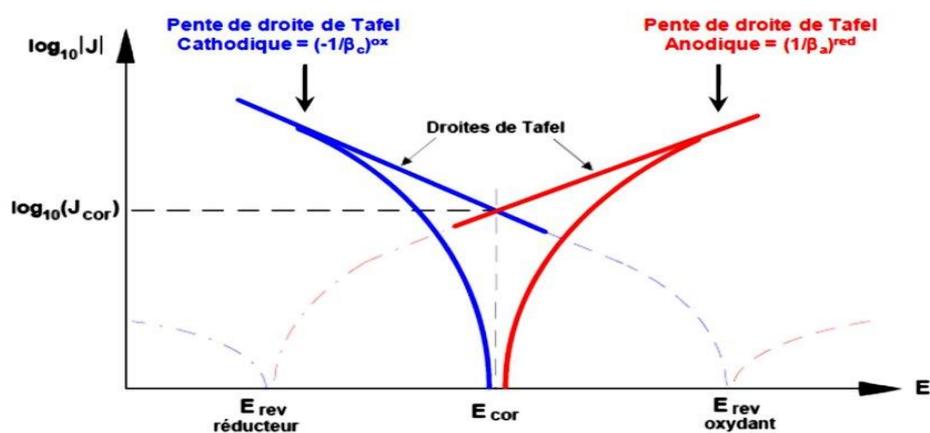


Figure 17: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel

À partir de la loi de Faraday nous permet de calculer la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} * t * M}{n * F * p} \quad (4)$$

Tableau 5:classification des vitesses de corrosion selon la norme NACE SP0775-2023.

Vitesse de corrosion		
	mm/an (A)	Mpy (B)
Faible 	< 0.05	> 2.0
Modéré 	0.05 -0.2	2.0 – 8.0
Elevée 	> 0.2	>8.0
(A) mm/an=millimètre par an		
(B) mpy=mils par an		

1.4 la résistance de polarisation linéaire :

Également connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, elle permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat t de E_{corr} : la résistance de polarisation R_p , pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{I=0} \quad (5)$$

Le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.

Cette technique de la résistance de polarisation linéaire consiste à balayer un potentiel dans un domaine de 30mV par rapport au potentiel de corrosion.

Le graphe représente une droite, la pente donne la résistance de polarisation (R_p).

La résistance de polarisation relié au courant de corrosion, est donnée par la relation Stern et Geary :

$$R_p = \frac{b_a * b_c}{2.3(b_a + b_c)} * \frac{1}{I_{corr}} \quad (6)$$

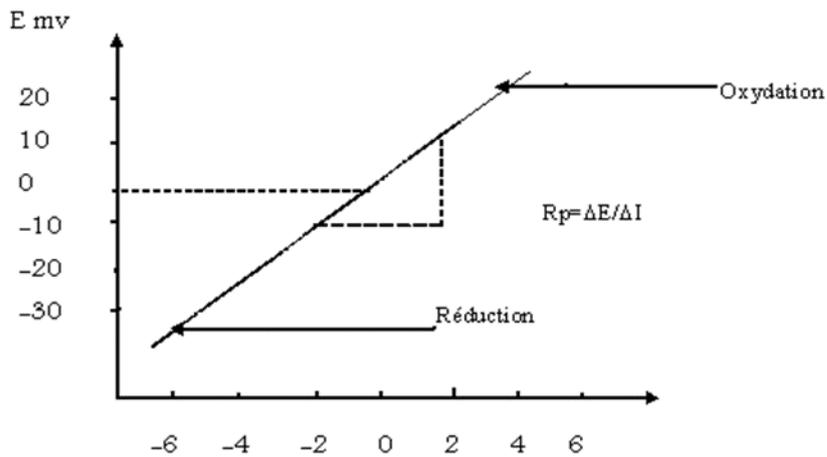


Figure 18 :Détermination de la résistance de polarisation

II.2 matériel utilisé dans les essais électrochimiques :

2.1Appareillages et dispositifs (matériel principale) :

- La chaine électrochimique :

La chaine électrochimique utilisée est composée d'un ordinateur, un appareil de mesure électrochimique (potentiostat/galvanostat), une cellule électrochimique avec ses différentes électrode .



Figure 19: Chaine électrochimique du laboratoire de corrosion de Sonatrach

- **Le potentiostat / galvanostat :**

Pour cette étude, un potentiostat/galvanostat modulaire de dernière génération avec analyseur de fréquence **GILL 8 WELD TESTER** de la marque ACM a été utilisé, le traitement des données est réalisé par deux logiciels Gill 8 weld tester - sequencer et Gill 8 tester -Bubble test .



Figure 20: Potentiostat/galvanostat du laboratoire de corrosion de Sonatrach

- **La cellule Electrochimique**

La cellule de Bubble Test a été conçue pour tester quotidiennement les inhibiteurs de corrosion destinés pour le domaine pétrolier pour la protection des ouvrages en acier. Il convient aux travaux de test de bulles qui donnent le taux de corrosion moyen en fonction du temps,.

La cellule est un récipient de 1 litre avec couvercle et pince. Plusieurs ports sont disponibles dans le couvercle pour l'injection de gaz via un tube en verre de 7 mm, un échappement, un port d'injection d'inhibiteur avec bouchon et une sonde centrale à trois électrodes résistante aux produits chimiques.

L'objectif est de réduire les coûts dans la mesure où seule l'électrode de travail doit être remplacée entre les tests, tandis que les électrodes auxiliaires et de référence en Hastelloy doivent uniquement être nettoyées.

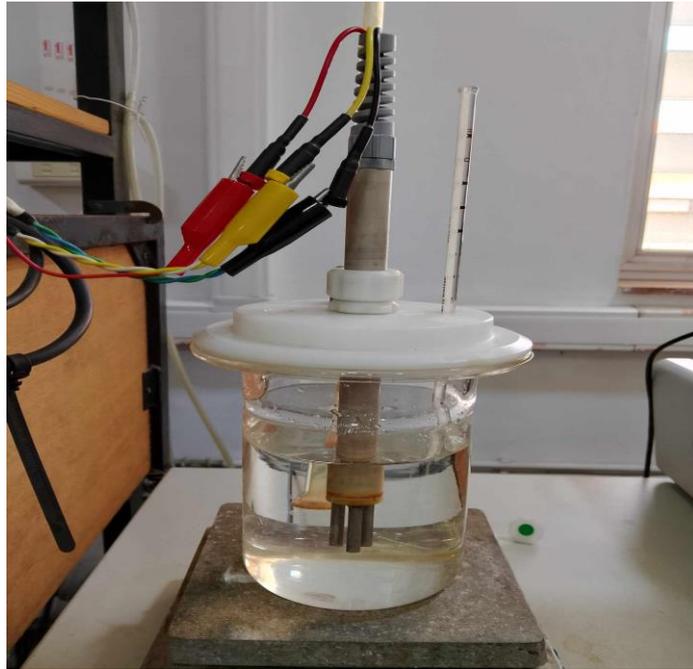


Figure 21: Cellule électrochimique du laboratoire de corrosion de Sonatrach

- **Système à trois électrodes :**

La sonde centrale est fabriquée en PEEK. Les connexions sont établies via des prises de 4 mm sur des câbles suiveurs. Elle est composée de :

- Une Électrodes de travail qui est en acier au carbone grade B avec une surface d'électrode de 4,75 cm².
- Une électrode de référence en Hastelloy 3 mm avec une surface d'électrode de 4,75 cm².
- Une électrode auxiliaire en Hastelloy 3 mm avec une surface d'électrode de 4,75 cm².

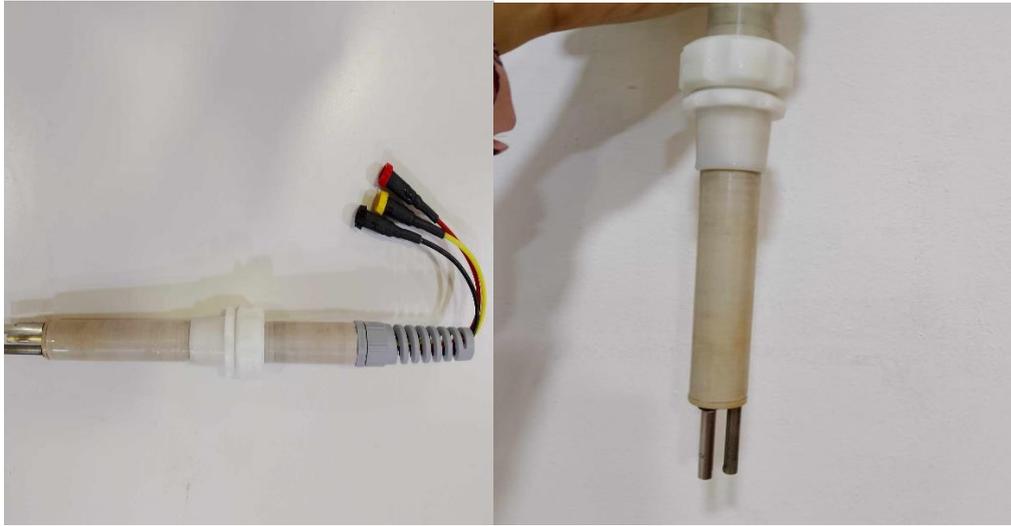


Figure 22: Illustration de la Sonde centrale à trois électrodes

- **Bouteille de dioxyde de carbone (CO₂) :** munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 bars et à pression de sortie réglable entre 1 et 3 bars, utilisée pour le barbotage de CO₂ dans le milieu électrolytique, afin de créer des conditions réelles d'exploitation.
- **Le générateur d'azote**

Le générateur d'azote utilisé (de marque Nitrocraft), délivre un gaz d'une très grande pureté et d'une grande stabilité dans le temps permettant de réaliser des applications électrochimiques en milieu désoxygéné

- **Accessoires et outils (matériel secondaire)**

Ces tests électrochimiques sont réalisés grâce aux appareils et dispositifs électroniques

(le potentiostat/galvanostat, le générateur d'azote,.....) mais aussi grâce à des outils et des accessoires, qui ont pu apporter leur aide de manière indirecte comme:

Le pied à coulisse, pour mesurer les dimensions des aciers à analyser.

La verrerie (bêcher, tube à essai, erlenmeyer, etc.) pour les diverses manipulations des solutions destinées au test électrochimiques.

Les gants, le masque, les lunettes, la blouse pour la protection de l'opérateur.

Une plaque chauffante avec Un agitateur magnétique servant chauffer et agiter les diverses solutions et de les homogénéiser.

Le pH-mètre permettant de mesurer le pH des solutions solution.

Micropipettes pour injection des inhibiteurs de corrosion

II.2 Les objets d'essais

. Solution d'essai

Le milieu utilisé est une eau Barrémien échantillonnée d'un puits d'eau du champ pétrolier algérien, sa composition chimique est présentée sur le tableau 6

Tableau 6: Composition chimique de l'eau Barrémien

Échantillons	Eau Barrémien
Paramètres	
pH	7,14
Cations	mg/l
Ca ⁺⁺	521,04
Mg ⁺⁺	194,56
Na ⁺	1397,5
K ⁺	55
Ba ⁺⁺	0,00
Fe ⁺⁺	1,53
Anions	mg/l
Cl ⁻	2659,275
CO ₃ ⁻	0,00
HCO ₃ ⁻	69,54
SO ₄ ⁻	1600

. Matériau

Le matériau utilisée dans cette étude est un acier au carbone de nuance A53 grade B, dont la composition chimique est montrée sur le tableau 7

Tableau 7: Composition de l'acier au carbone A53 grade B

Al	C	Cr	Cu	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si	Sn	Ti
0.014	0.20	0.07	0.13	0.70	0.02	0.0064	0.07	0.009	0.002	0.22	0.008	0.002

- **Les produits de traitements : Les inhibiteurs de corrosion**

Les propriétés physico-chimiques des inhibiteurs de corrosion étudiés sont représentées dans le Tableau 8

Tableau 8: Les propriétés physico-chimiques des inhibiteurs

Propriétés produits	Produits A	Produits B
État physique	Liquide	Liquide
Couleur	Ambré	orange foncé
Solubilité dans l'eau	soluble	soluble
pH à 20°C	9,94	5,01
Viscosité cinématique(mm²/s) à 20°C	40,198	3,7208
Densité g/cm³ à 20°C	1,027891	1,004153
Masse volumique à 20°C	1,028980	1,005961
Viscosité dynamique (mPa.s) à 20°C	41,2274	3,742
Point de congélation (°C)	-2,86	-3,08

II.2.1 Procédures expérimentale

Avant chaque test électrochimique, le protocole suivant a été utilisé :

- Vérification de la mise en marche de l'électromètre (dummy) ;
- Barboter avec de l'azote gazeux N₂ pendant 30 minutes dans la solution afin de la désaérer (élimination d'oxygène) ;
- Saturation de la solution avec CO₂ gazeux, en maintenant le débit de CO₂ constant tout le long de l'expérience.

Cet essai est basé sur la technique de polarisation linéaire, conformément à la norme ASTM G59 et au manuel de la chaîne électrochimique Gill 8 weld tester.

a)- Mesure du potentiel à l'abandon (OCP)

Ce potentiel appelé aussi potentiel au repos est mesuré dans les conditions de l'essai sans imposition de courant électrique. L'évolution du potentiel de l'électrode est suivie en fonction du temps et à circuit ouvert. Au bout d'un certain temps, le potentiel se stabilise à une valeur qui correspond au potentiel à l'abandon.

b)-Résistance de polarisation linéaire (LPR)

La technique de la résistance de polarisation $E = f(t)$, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de plus ou moins 30mV par rapport au potentiel de corrosion

Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage du potentiel de 0,16mV /s.

La représentation graphique dans le domaine du potentiel utilisé représente une droite, dont la pente donne la résistance de polarisation R_p . Cette dernière est un paramètre mathématique développé par Stern et Geary, montrant la relation entre la résistance de polarisation et le courant de corrosion.

Les paramètres des essais électrochimiques sont représentés dans le Tableau 9

Tableau 9: paramètres des essais électrochimiques

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure de potentiel de corrosion	Courant imposé	0
	Poids équivalent de l'acier	28g
	Densité de l'acier	7.8g /cm ³
	Temps d'immersion	2000 s
	Vitesse de balayage du potentiel	0,166 Mv/s
Résistance de polarisation linéaire	Potentiel initial	-30 mV
	Potentiel final	+30mV
	Vitesse de balayage du potentiel	0.166
	Poids équivalent de l'acier	28g
	Densité de l'acier	7.8g/ cm ³

II.3 Résultats et discussions :

II.3.1 Etude en absence d'inhibiteur de corrosion :

a)-Suivi du potentiel libre :

La surface de l'acier est constituée d'une multitude de micro piles, elles même constituées de zones anodiques et de zones cathodiques. Le suivi de potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu.

La stabilité du potentiel peut être évaluée quand le potentiel oscille entre des valeurs de l'ordre de 2mv /min. La figure N°16 présente l'évolution du potentiel libre de l'acier au carbone A53 grade B dans la solution S1 à différentes températures (25 °C et 50 °C) .

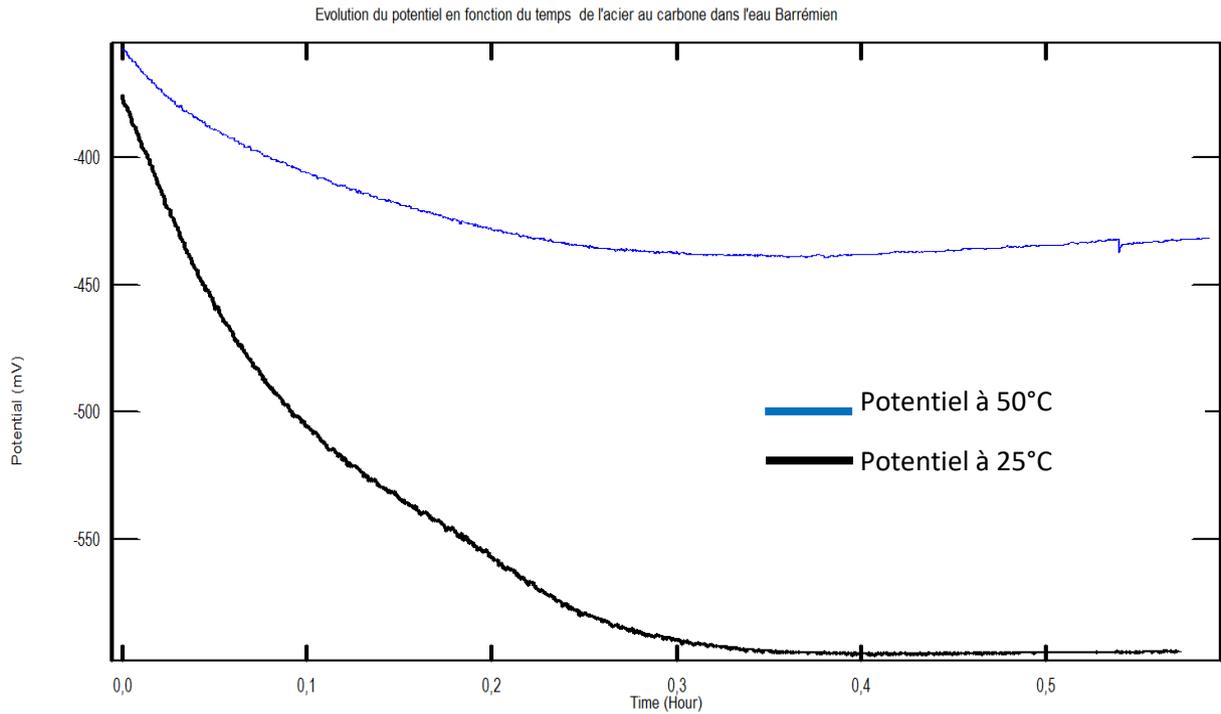


Figure 23 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps à T1= 25 °C ,T2=50°C

La mesure du potentiel est suivie pendant une durée d’immersion de 2000 s aux températures T1 =25°C , T2=50°C.

Tableau 10 : Potentiel de libre de l’acier au carbone A53 grade B dans les solutions S1 aux différentes températures.

Solutions	Températures [°C]	Potentiel[mV]
S1	25°C	-594
	50°C	-425

➤ **A 25°C**

Le potentiel de corrosion de l’acier au carbone A53 grade B immergé dans S1 diminue de -400 mV, puis se stabilise à une valeur de -594 mV, durant cette étape l’acier devient de moins en moins noble.

A 50°C

Le potentiel de corrosion de l’acier au carbone A53 grade B immergé dans S1 diminue de

-330mV, puis se stabilise à une valeur de -425 mV, durant cette étape l'acier devient de moins en moins noble.

b)-Technique de résistance de polarisation linéaire

Les résultats obtenus, après traitement des courbes de polarisation linéaire $E = f(I)$ de l'acier au carbone A53 grade B immergé dans une solution S1 aux différentes températures sont regroupés dans le tableau Tableau11.

Tableau 11: Paramètres électrochimiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier au carbone A53 grade B immergé dans S1 aux différentes températures.

Solutions	Températures °C	Paramètres		
		R_p [Ohms .cm ²]	V_{corr} [mm/an]	I_{corr} [mA/Cm ²]
S1	25	192,636	1,478	0,1275
	50	103,209	2,766	0,2386

La résistance de polarisation représente l'aptitude d'un acier à empêcher le passage du courant dans un milieu donné.

Plus l'acier est résistant à la corrosion plus la résistance de polarisation est élevée.

D'après le tableau 11 :

La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B dans S1 à 25°C est de 192.636 Ohms .cm², elle diminue jusqu'à 103,209 Ohms .cm² à 50°C

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution S1 est de 1,478 mm/an , d'après la norme NACE SP0775-2023, la corrosion est considérée comme sévère. Voir le Tableau 5

On remarque que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température d'où la diminution des résistances de polarisation.

II.3.2 Etude en présence d'inhibiteur de corrosion

1) Test d'efficacité des inhibiteurs A et B dans la solution S1 aux différentes températures :

❖ L'inhibiteur de corrosion A dans S1 :

Efficacité des inhibiteurs de corrosion Le taux de protection de l'inhibiteur est déterminé par la relation suivante : $\text{Efficacité (\%)} = [(R_{p0} - R_{pi}) / R_{pi}] * 100$

Où:

R_{p0} : Résistance de polarisation linéaire sans inhibiteur de corrosion (ohm.cm²)

R_{pi} : Résistance de polarisation linéaire avec inhibiteur de corrosion (ohm.cm²)

Norme ASTM G59 et les résultats sont représenté dans le tableau 9 suivant :

Tableau 12 : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans la S1 aux différentes températures

[C]en ppm	25 °C			
	R_p [Ohms .cm ²]	V_{corr} [mm/ans]	I_{corr} [mA/Cm ²]	E_{ff} [%]
10	331.75	1,228	0,107	17,08
15	632,54	0,450	0,038	69,62
20	658,64	0,432	0,037	70,81
30	788,05	0,36	0,031	75,61
[C]en ppm	50 °C			
	R_p [Ohms .cm ²]	V_{corr} [mm/ans]	I_{corr} [μA/Cm ²]	E_{ff} [%]
10	210,29	1,353	0,116	49,62
15	429,2	0,663	0,057	75,31
20	593,43	0,479	0,041	82,14
30	670,05	0,425	0,036	84,19

❖ Résultats Obtenus

Les résultats des tests d'efficacité de l'inhibiteur de corrosion A dans l'eau Barrémien en présence d'un acier au carbone sont représentés par les courbes de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps et de la concentration en inhibiteur de corrosion injecté.

(Figures 19 et 20)

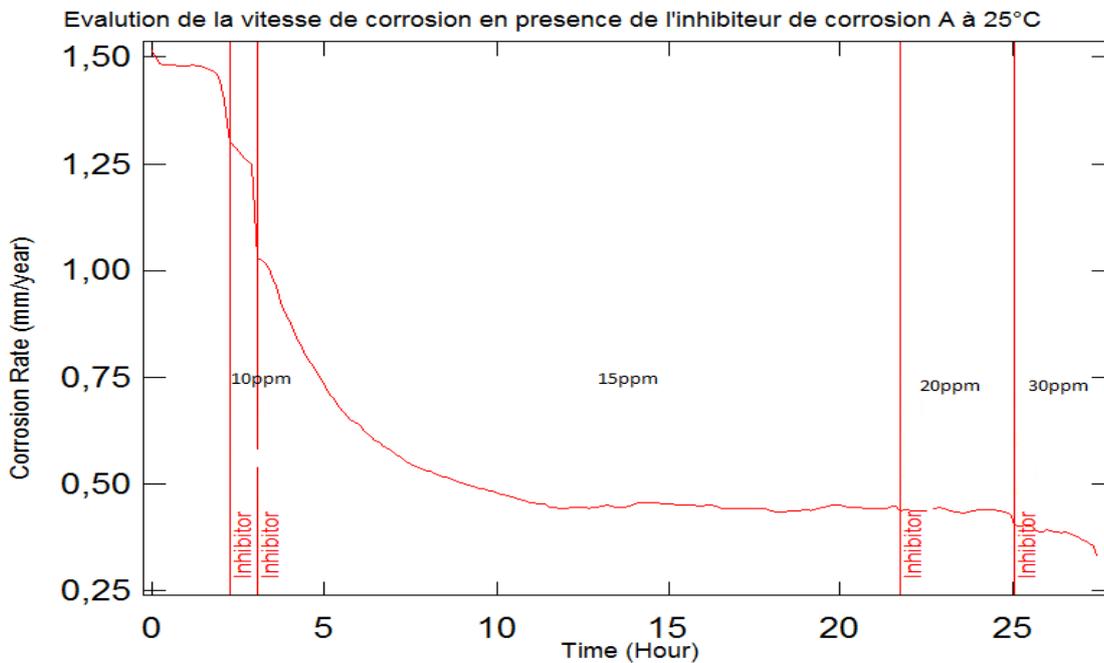


Figure 24: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A 53 grade B dans S1 en fonction de la concentration en inhibiteur A à 25 °C

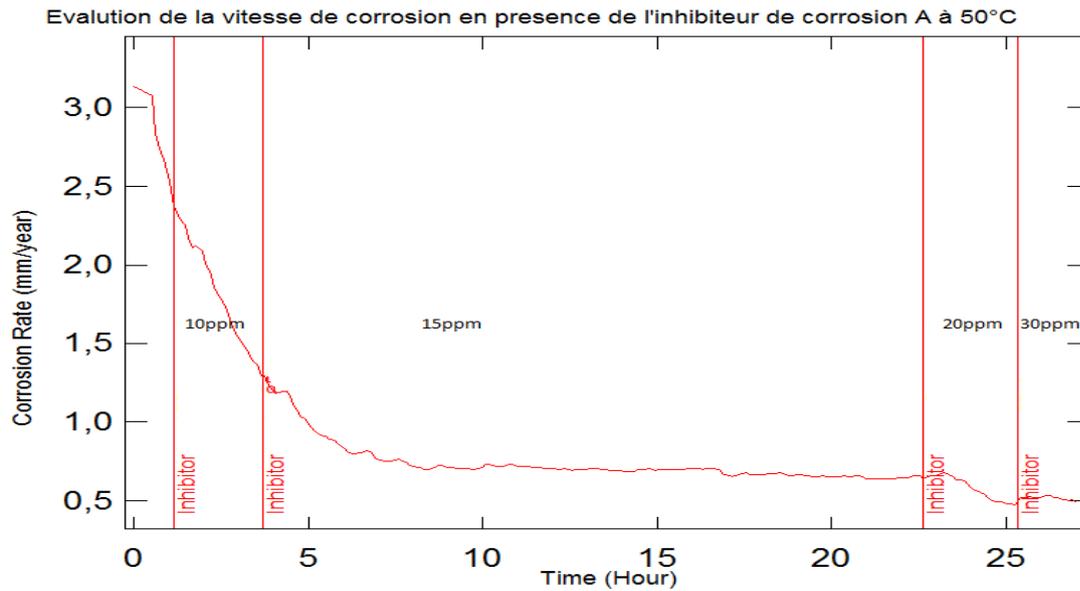


Figure 25: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A 53 grade B dans S1 en fonction de la concentration en inhibiteur A à 50 °C

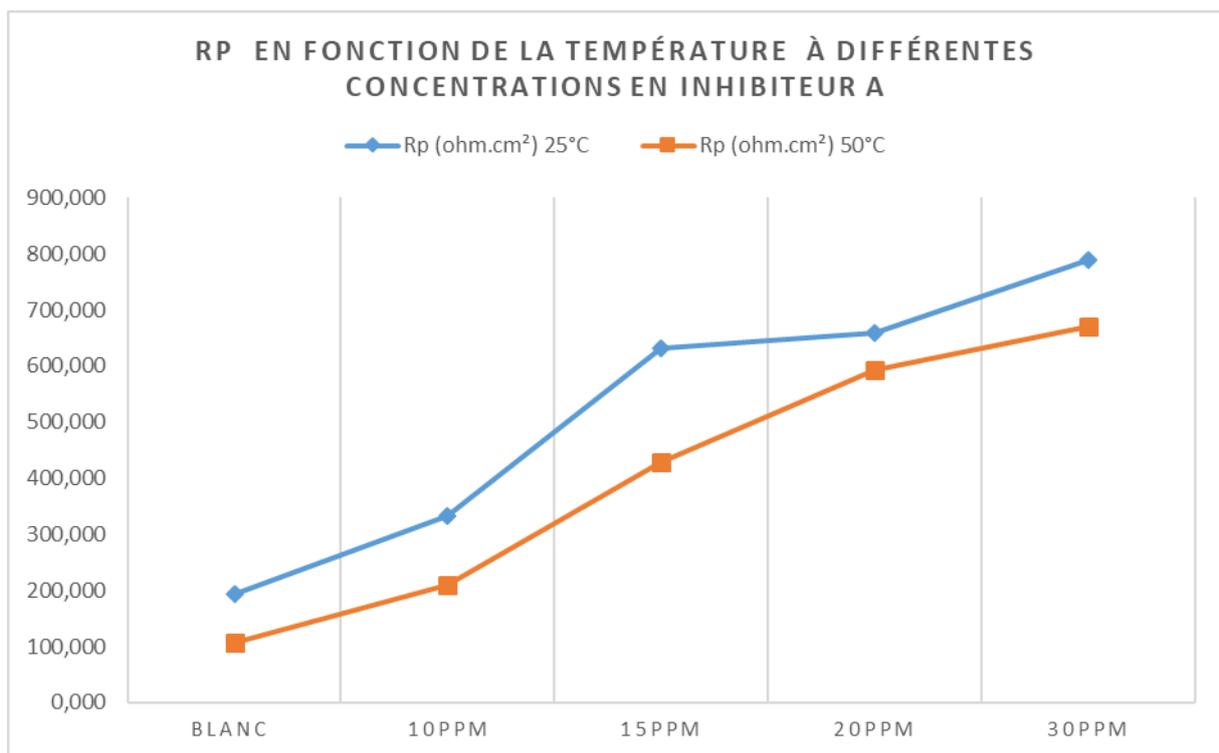


Figure 26: Evolution de la résistance de polarisation R_p de l'acier au carbone A 53 grade B dans la S1 en fonction de la température à différentes concentrations en inhibiteur A.

➤ **A 10 ppm** : La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B est de 331,75 Ohms .cm² à 25°C, elle décroît jusqu'à Ohms .cm² à 50°C 210,29 Ohms .cm² .

A 15ppm : La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B est de 632,54 Ohms .cm² à 25°C, elle décroît jusqu'à 429,2 Ohms .cm² à 50°C.

A 20 ppm : La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B est de 658,64 Ohms .cm² à 25°C, elle décroît jusqu'à 593,43 Ohms .cm² à 50°C.

➤ **A 30 ppm** : La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B est de 788,05 Ohms .cm² à 25°C, elle décroît jusqu'à 670,05 Ohms .cm² à 50°C.

On constate que la résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B diminue en fonction de la température même en présence de l'inhibiteur.

❖ **l'inhibiteur de corrosion B dans S1**

Tableau 13 : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire en présence de l'inhibiteur de corrosion B dans la S1 aux différentes températures.

[C]en ppm	25 °C			
	R _p [Ohms .cm ²]	V _{corr} [mm/an]	I _{corr} [mA/Cm ²]	E _{ff} [%]
10	392,32	0,726	0,071	53.94
15	567,14	0,502	0,048	73.17
20	832,92	0,342	0,034	86.94
30	2212,9	0,129	0,013	88.94
[C]en ppm	50°C			
	R _p [Ohms .cm ²]	V _{corr} [mm/ans]	I _{corr} [μA/Cm ²]	E _{ff} [%]
10	125,62	2,2663	0,204	27.27
15	154,91	1,838	0,166	41.02
20	638,41	0,446	0,087	85.68
30	270,51	1,052	0,095	66.22

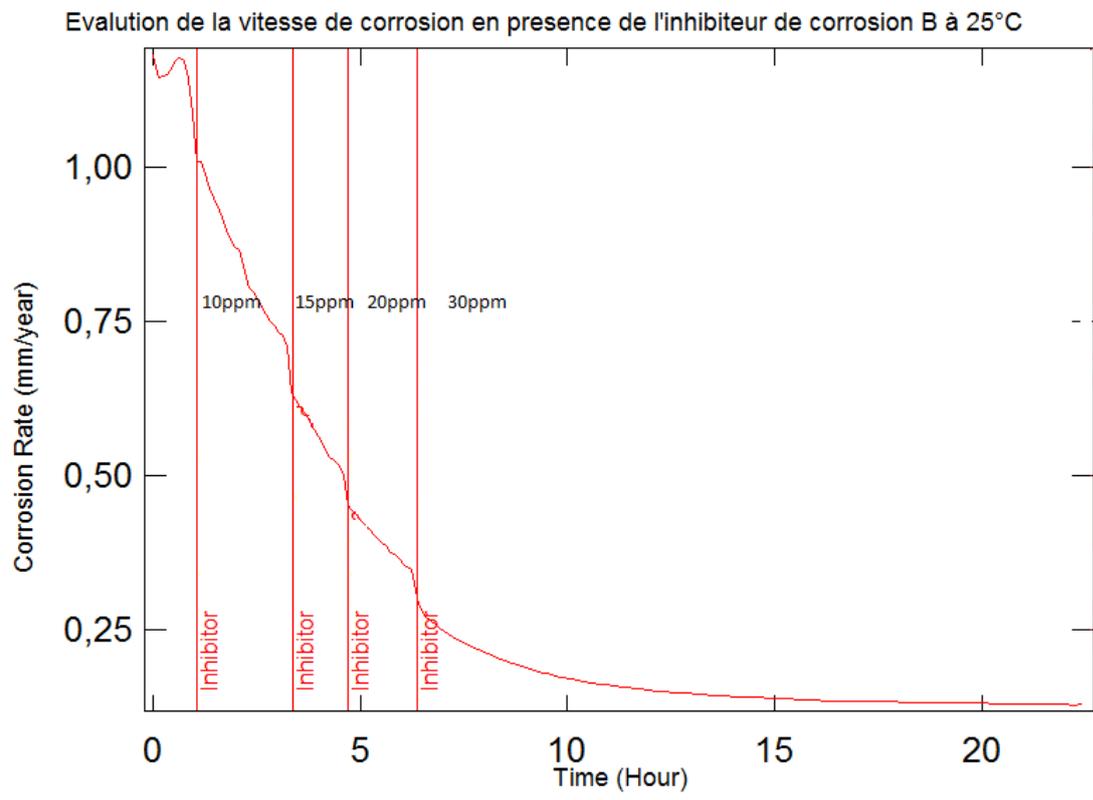


Figure 27: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A 53 grade B dans S1 en fonction de la concentration en inhibiteur B à 25 °C

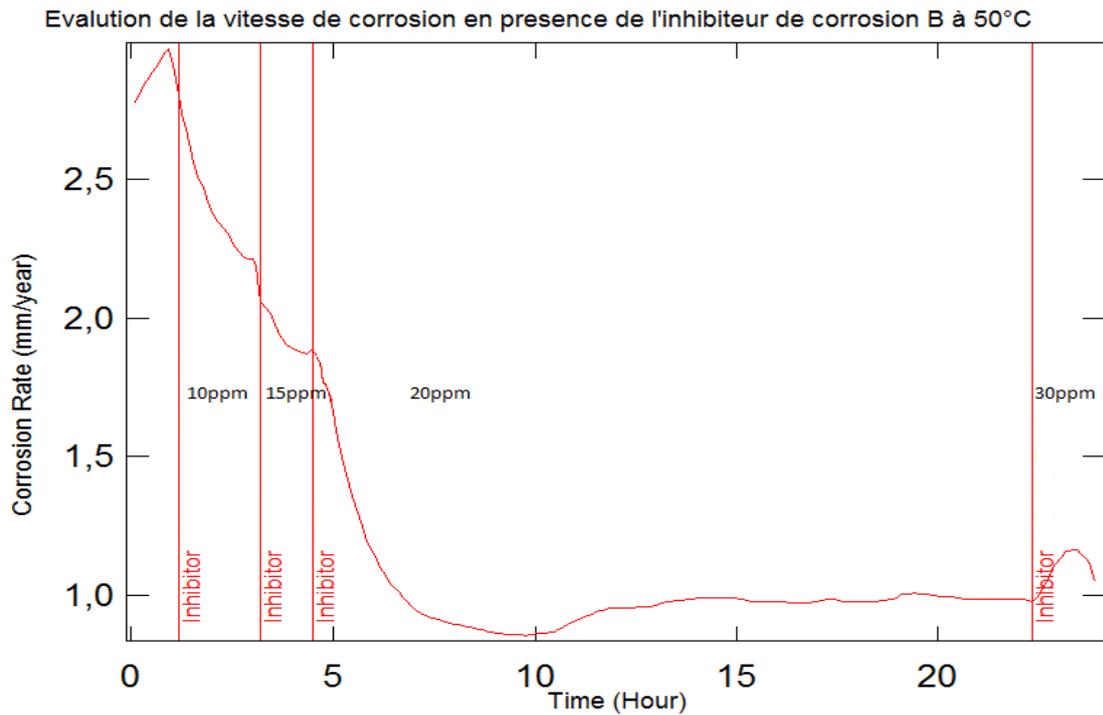


Figure 28: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A 53 grade B dans S1 en fonction de la concentration en inhibiteur B à 50 °C

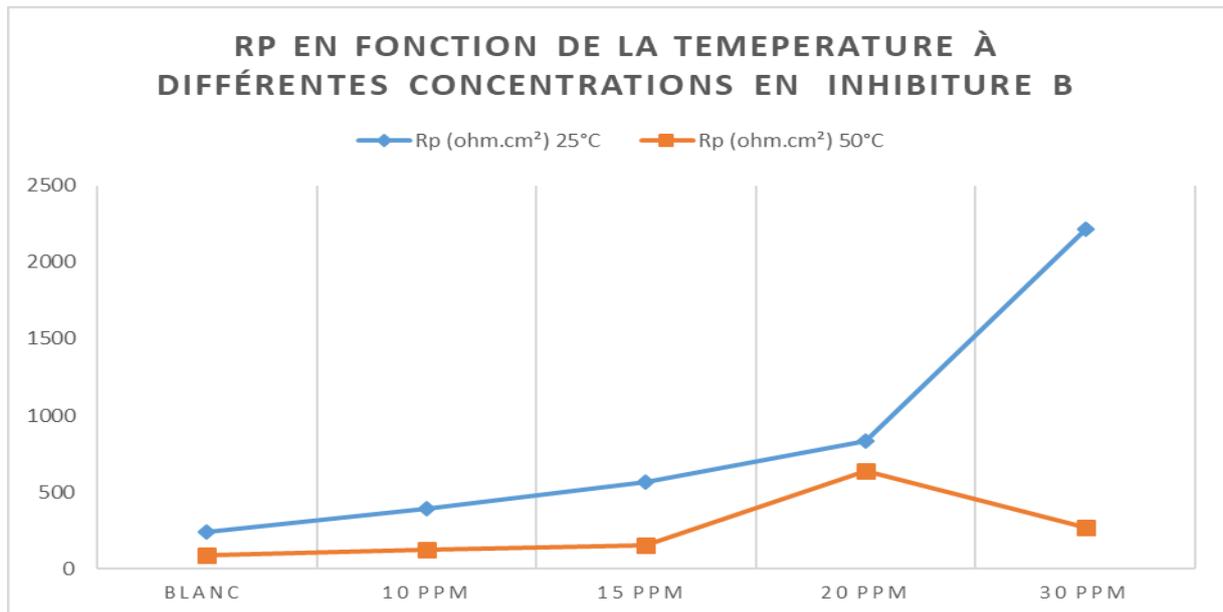


Figure 29 : Evolution de la résistance de polarisation R_p de l'acier au carbone A 53 grade B dans la S1 en fonction de la température à différentes concentrations en inhibiteur B

➤ **A 10 ppm :** La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B est de 392,32 Ohms .cm² à 25°C, elle décroît jusqu'à Ohms .cm² à 50°C 125,62 Ohms .cm² .

- **A 15ppm** : La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B est de 567,14 Ohms .cm² à 25°C, elle décroît jusqu'à 154,91 Ohms .cm² à 50°C.
- **A 20 ppm** : La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B est de 832,92 Ohms .cm² à 25°C, elle décroît jusqu'à 638,41 Ohms .cm² à 50°C.
- **A 30 ppm** : La résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B est de 2212,9 Ohms .cm² à 25°C, elle décroît jusqu'à 270,51 Ohms .cm² à 50°C.

On constate que la résistance de polarisation de l'acier au carbone A53 grade B diminue en fonction de la température même en présence de l'inhibiteur.

Et aussi les résultats obtenus montrent que :

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone immergé dans l'eau Barrémien se stabilise autour de 43 mpy soit 1,10 mm/an (corrosion élevée).

L'évaluation de l'efficacité des deux inhibiteurs de corrosion donnent les résultats suivants :

L'inhibiteur de corrosion A donné une efficacité de 75,61% et 84,19 % et une vitesse de corrosion de 0,36 et 0,425 mm/an à une concentration de 30 ppm à températures 25 et 50 °C.

L'inhibiteur de corrosion B donne une efficacité de 88.94 et 66.22 % et une vitesse de corrosion de 0,129 et 1,052 mm/an à une concentration de 30 ppm. Sur cela on peut dire que selon la norme NACE SP0775-2023 que les deux inhibiteurs non recommandés même si que l'efficacité est très élevée car la vitesse de corrosion reste toujours dans le domaine élevé

III. Partie modélisation

1. définition sur Multi-Layer Perceptron (MLP)

Multi-Layer Perceptron (MLP) est un type de réseau neuronal artificiel (ANN) le plus connu qui a été largement utilisé pour des tâches de modélisation dans divers domaines [16,17,14,19]. Conçu de manière analogique à la manière dont le système neurologique traite l'information [19], le MLP se compose de composants de base appelés neurones ou perceptron. Ces derniers sont affectés à trois types de couches, à savoir la couche d'entrée, la couche cachée (une ou plusieurs) et la couche de sortie [20].

Alors que le nombre de neurones dans les couches d'entrée et de sortie est égal au nombre de points de données indépendants (entrée) et dépendants (sortie), respectivement, le nombre de couches cachées et de neurones dans chacune d'elles est déterminé à l'aide de la méthode d'essai et d'erreur. [19]. Les données d'entrée sont ensuite transformées en une caractéristique de dimensions supérieures, pour vérifier les non-linéarités du système, à l'aide de fonctions d'activation telles que le Tan-sigmoïde ou le Log-sigmoïde.

Comme les connexions entre les neurones des différentes couches sont assurées au moyen de poids et de biais, ces deux paramètres sont ainsi ajustés grâce à des approches de rétropropagation telles que la régularisation bayésienne (BR) ou l'algorithme de Levenberg-Marquardt (LMA) pour minimiser les interactions entre les neurones des différentes couches l'erreur entre les prédictions du modèle et les données réelles. Les sorties des neurones de la dernière couche cachée sont finalement converties vers la couche de sortie à l'aide d'une fonction de transformation linéaire telle que la fonction «Pureline ».

2.Application

Cette étape de notre travail est basée sur Multi-Layer Perceptron (MLP) et l'algorithme de Levenberg-Marquardt (LMA) les figures ci-dessous représenté les valeurs expérimentales et les valeurs prédites donne par le model .

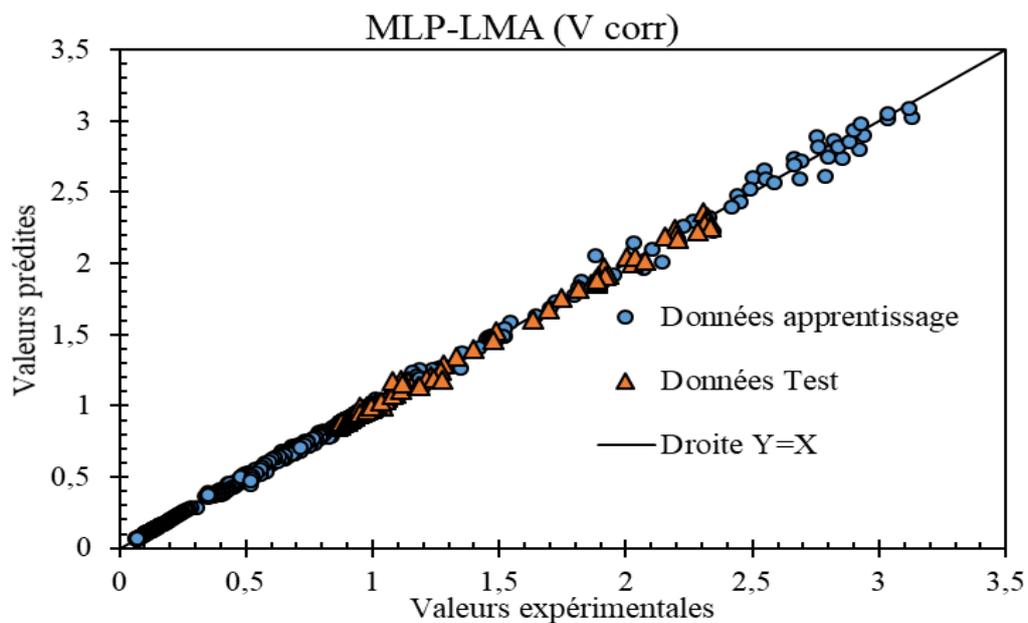


Figure 30: Démonstration de la précision des MLP-LMA avec des cross-plots pour l'apprentissage et donne teste pour les résultats V corr.

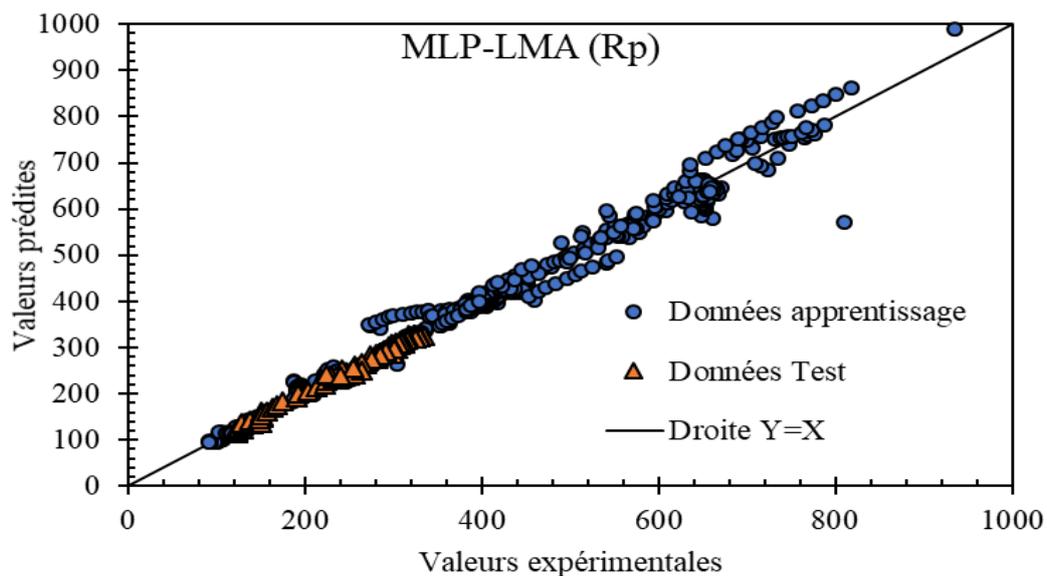


Figure 31 : Démonstration de la précision des MLP-LMA avec des cross-plots pour l'apprentissage et donne teste pour les résultats Rp

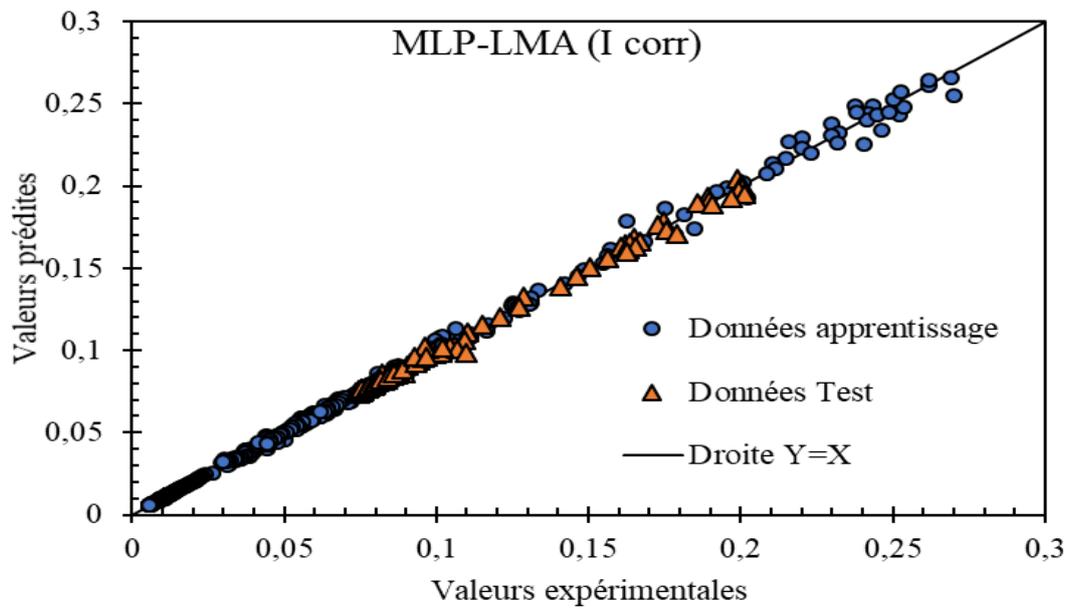


Figure 32: Démonstration de la précision des MLP-LMA avec des cross-plots pour l'apprentissage et donne teste pour les résultats I corr

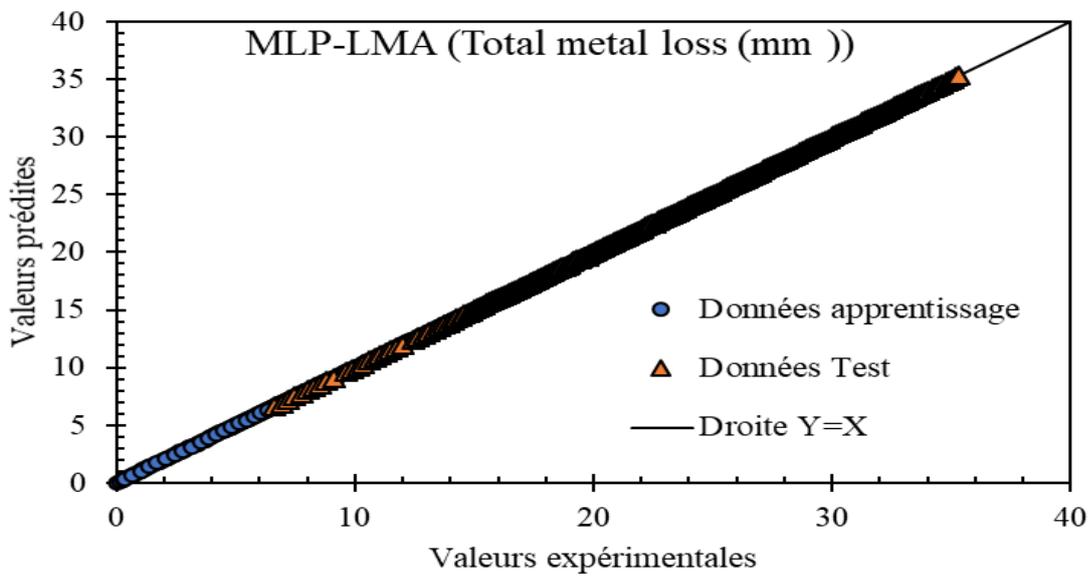


Figure 33:Démonstration de la précision des MLP-LMA avec des cross-plots pour l'apprentissage et donne teste pour les résultats de la perte en épaisseur.

Les quatre figures ci-dessous représente l'erreur relative (%) des valeurs expérimentales et les valeurs prédites

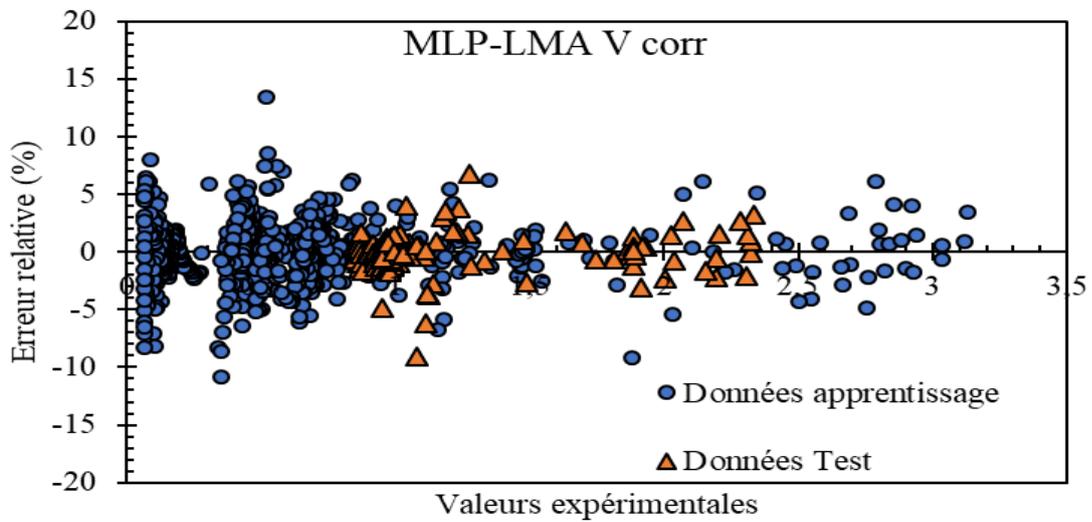


Figure 34 : Démonstration de la distribution de l'erreur relative engendrée par le modèle proposé pour la vitesse de corrosion

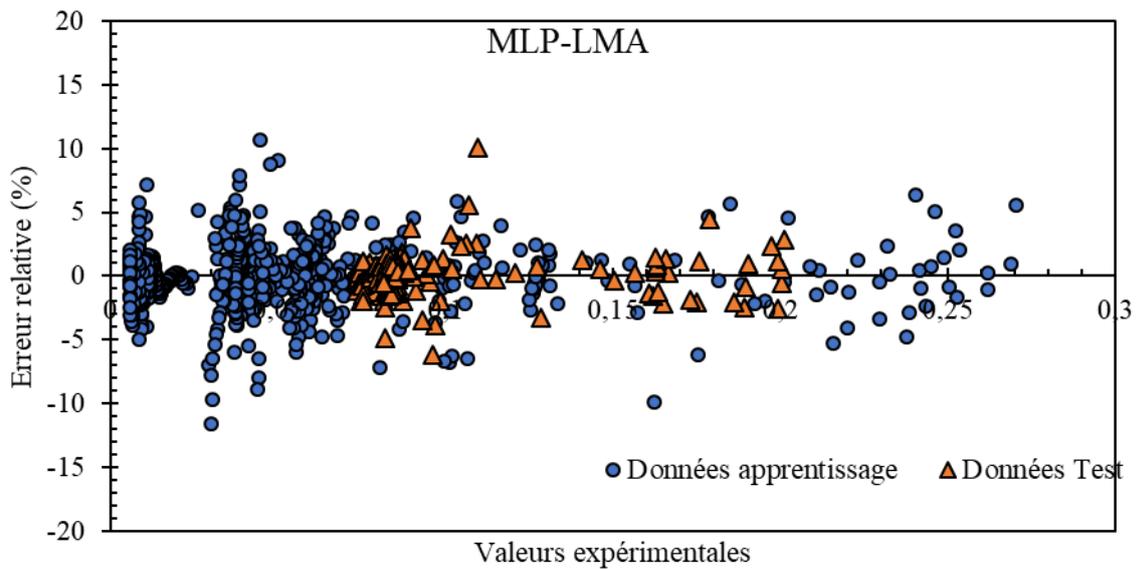


Figure 35 : Démonstration de la distribution de l'erreur relative engendrée par le modèle proposé pour le courant de corrosion

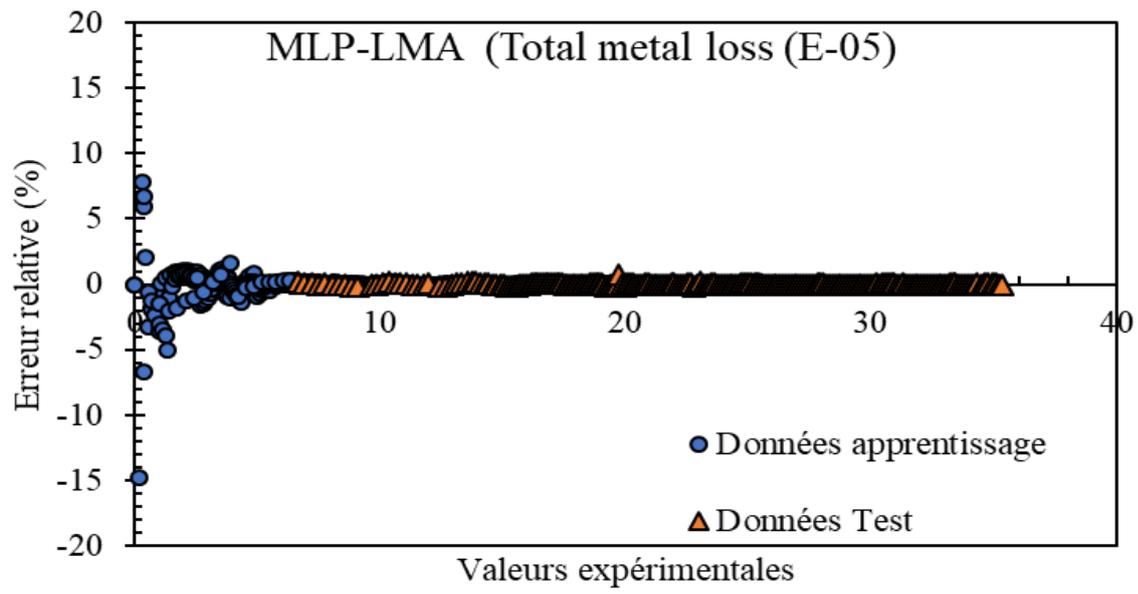


Figure 36:Démonstration de la distribution de l'erreur relative engendrée par le modèle proposé pour la perte en épaisseur

MLP-LMA

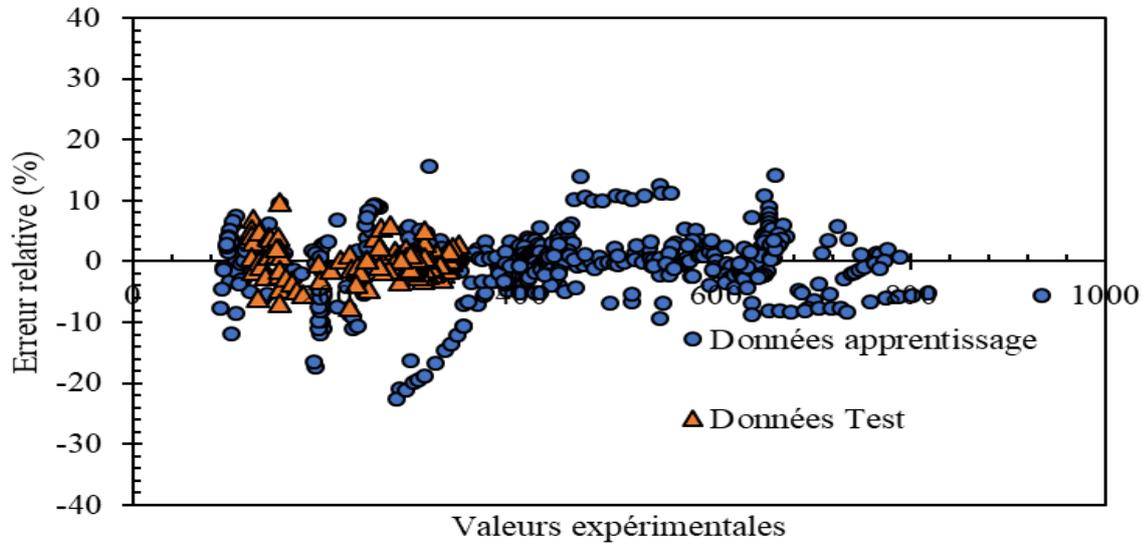


Figure 37:Démonstration de la distribution de l’erreur relative engendrée par le modèle proposé pour la Rp

Le cross plot des figures 22, 23, 24 et 25 montre un très bon alignement des prédictions du modèle MLP-LMA au voisinage de la ligne droite ayant comme pente 1. Ce type d’alignement est un indice de la précision élevée du modèle proposé avec un coefficient de corrélation très proche de 1. Par ailleurs, les distributions des erreurs relatives associées aux prédictions du modèle (Figure 26, 27, 28 et 29) montrent que ces dernières sont distribuées d’une manière homogène au voisinage de la ligne de référence erreur = 0%. Cela est une autre indication de la robustesse du modèle MLP-LMA que nous avons développé dans ce projet.

CONCLUSION

L'objectif de notre étude est d'étudier le comportement de deux inhibiteurs de corrosion dans une eau Barrémien à différentes températures et une modélisation par Multi-Layer Perceptron (MLP) et l'algorithme de Levenberg-Marquardt (LMA)

Dans la première étape, on s'est intéressé au comportement de l'acier au carbone A53 grade B dans un milieu aqueuse (eau Barrémien) par le suivi du potentiel libre de l'acier sans présence d'inhibiteur de corrosion aux différentes températures. On a observé que l'augmentation de la température provoque une diminution du potentiel, ce qui veut dire que l'acier devient moins noble.

La deuxième étape concerne l'étude de l'influence de la température (25 et 50 °C) et de la présence de l'inhibiteur sur l'action protectrice de chaque produit dans la solution, il a été constaté que ;

- L'inhibiteur A présente une bonne efficacité dans la solution par rapport à l'inhibiteur B à une concentration de 30 ppm à la température 50°C.
- Le pouvoir protecteur diminue avec l'augmentation de la température.
- La vitesse de corrosion reste toujours dans le domaine agressif selon la norme NACE SP0775-2023
- La vitesse de corrosion a augmenté lorsque on a injecté 30 ppm de l'inhibiteur B ce phénomène s'appelle l'effet inverse.

La modélisation montre un très bon alignement des prédictions du modèle MLP-LMA au voisinage de la ligne droite ayant comme pente 1. Ce type d'alignement est un indice de la précision élevée du modèle proposé avec un coefficient de corrélation très proche de 1

Et cette parité a été réalisée pour le but d'efficacité et de faciliter le travail au laborantin et l'optimisation de temps et réduction des coûts des analyses.

Bibliographie :

- [1] P. Pedferri, Corrosion Science and Engineering, L. L. a. M. Pedferri, Éd., Milan, Italy, June 2018
- [2] B. M. M. F. A. B. Bensaada S ., «PHENOMENON OF CORROSION,» Larhyss Journal, n° %115, p. 13, Septembre 2013
- [3] A. A. C. L. a. G. B. M. El Haji, «Un cas de corrosion biologique en eau de bassin portuaire,» Société Hydrotechnique, France, 1998
- [4] Lantold D. 1997 Traité des matériaux 12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne
- [5] Jacques Leconte 2008 Tuyauteries (Protection contre la corrosion), Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique A.
- [6] Mendibide, (2003). Caractérisation de revêtements PVD nanostructures à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique: aspect chimiques, mécaniques et tribologiques, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon
- [8] Bailon, J. Dorlot, J. 2000, Des polytechnique, (736 pages), EAN13 28/10/2000. des matériaux, 3e édition, presses inter 9782553007705, date de parution le 28/10/2000
- [9] Philip A. Schweitzer, 2009, Fundamentals of metallic corrosion, Atmospheric and media corrosion of metals, CRC press, New york, (727 pages). ISBN: 978-0-8493-8243-7..
- [10] S.ZAMFIR, R. VIDU et V.BRÎNZOI, «Corrosion des matériaux,» Maison d'édition didactique et pédagogique, Romania, 1994.
- [11] FIAUD C., LEMAITRE C., PEBERE N. Inhibiteurs de corrosion. In: BERANGER G., MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp. 245-266
- [12] K. Dob, «Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances verts sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux» Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955 Skikda.

[13] M. BOUNOUGHAZ, «les inhibiteur de corrosion», CRD/SH/CALCOR, 17 mai 1995, pp 34-38.

[14] H. Hamani «synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules basent de Schiff, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.

[15] Constantin, F., « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement», doctorat, université Pitesti-Roumanie, 2011.

[16] Ouaer H, Hosseini AH, Nait Amar M, Ben SMEA, Ghriega MA, Nabipour N, et al. Rigorous connectionist models to predict carbon dioxide solubility in various ionic liquids. Appl Sci 2020;10. <https://doi.org/10.3390/app10010304>.

[17] Mahdaviara M, Nait Amar M, Hemmati-Sarapardeh A, Dai Z, Zhang C, Xiao T, et al. Toward smart schemes for modeling CO₂ solubility in crude oil: Application to carbon dioxide enhanced oil recovery. Fuel 2021;285:119147. <https://doi.org/>.

[18] Ameli F, Hemmati-Sarapardeh A, Schaffie M, Husein MM, Shamshirband S. Modeling interfacial tension in N₂/n-alkane systems using corresponding state theory: Application to gas injection processes. Fuel 2018;222:779–91.

[19] Hemmati-Sarapardeh A, Varamesh A, Husein MM, Karan K. On the evaluation of the viscosity of nanofluid systems: Modeling and data assessment. Renew Sustain Energy Rev 2018;81:313–29.

[20] Hosseini M, Rahimi R, Ghaedi M. Hydrogen sulfide solubility in different ionic liquids: an updated database and intelligent modeling. J Mol Liq 2020;317:113984.