

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'Hamed Bougara de Boumerdes
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Thème:

**Etude comparative de l'effet corrosif des eaux de
condensation sur trois nuances d'acier au carbone
API X-52, API X-60, API-X70 à différentes
températures.**

Réalisé par:

- **Mme SEFROUNE Kamélia**
- **Mme HAMADACHE Khadidja**

Soutenu le **Octobre 2020** devant le jury composé de:

Mr AKSAS Hamouche	(MCA) Président du jury	FT-UMBB
Mme ABDALLAOUI Radia	(MAA) Membre du jury	FT-UMBB
Mme GHEMATI Djamil	(MCA) Promotrice	FT-UMBB

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020



Remerciements

Nous tenons à remercier :

Énormément et entièrement Dieu qui nous a donné la force,
et la santé pour réaliser ce travail.

Notre promotrice Mme Ghemati Djamila, Maitre de
conférences (classe A) à la faculté de technologie UMBB,
de nous avoir suivi durant la préparation de ce mémoire,
pour ses précieux conseils, et sa disponibilité.

Tous les enseignants de département Génie des Procédés qui
étaient pour nous, un guide tout au long de notre cursus
universitaire (2017-2020).

Tous ceux qui ont participé à ce travail de près ou de loin,
surtout Dr Ait Saïd Djameleddine.





Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents, pour tout leur amour et soutien, et ce que fait
jusqu'à présent.

« Que dieu vous garde et vous accorde longue vie »

Mon mari pour son aide, soutien et son encouragement. Les mots
ne seront jamais suffisants pour exprimer la force de mes sentiments
et la reconnaissance que je le porte.

Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour
moi.

Mes enfants : Mohamed Firas, Chahinez, Djaoued.

Mon cher frère: Amine

Mes chères sœurs: Salima et Maroua.

Ma belle-mère et Mon beau- père.

Toute ma famille.

Toutes mes amies (es).

SEFROUNE Kamélia



Dédicace

Je dédie ce travail à ma belle-famille qui m'a donné la volonté.

La cause de mon existence:

Ma très chère mère,

Mon très cher père.

A mon très cher Mari,

À mes enfants Farah et Mohamed Rayan,

À Mes frères Abdou, Mohamed et Naim.

À Mes sœurs Imane et Hiba.

À toutes les familles Hamadache et Lasledj.

À la Promo MGCH 2020.

A toute personne connue Hamadache khadidja

Merci pour vous tous

Khadidja



Sommaire

Résumé			
Présentation de lieu de stage CRD SONATRACH			
La liste des symboles			
La liste des figures			
La liste des tableaux			
Introduction générale :			1
Chapitre I : Généralités sur le gisement et l'eau de condensation			3
	I.1. Le gisement		3
		I.1.1. Définition d'un gisement	3
		I.1.2 La pression dans le gisement	4
		I.1.3 La température dans les gisements:	5
		I.1.4 Caractéristiques d'un gisement	5
	I.2. La récupération du pétrole et du gaz		5
		I.2.1 Récupération primaire	6
		I.2.2 Récupération secondaire	6
		I.2.3 Récupération tertiaire	7
	I.3 Le gaz naturel		8
		I.3.1 Origine du gaz naturel	8
		I.3.1.1 Gaz bactérien (biochimique)	8
		I.3.1.2 Gaz thermique	8
		I.3.1.3 Gaz inorganique	9
		I.3.2 La composition de gaz naturel	9
	I.4 Le condensat de gaz naturel:		10
	I.5. L'eau de condensation		11
		I.5.1 D'où vient les eaux de condensats de gaz naturel	11
		I.5.2 La composition de l'eau de condensation	12
		I.5.3 L'utilisation des eaux de condensation	13
		I.5.3.1 L'eau d'injection	13
		I.5.3.2 L'eau de lavage des puits	13
		I.5.3.3 L'eau de maintien de pression	13
Chapitre II: La corrosion électrochimique des aciers au carbone			14
	II.1. Les pipelines...		14
		II.1.1 Définition des pipelines	14
		II.1.2 Caractéristiques des pipelines	15
	II.2. Aciers au carbone		15
		II.2.1 Évolution des pipelines en acier au carbone	16
		I.2.2 Caractéristiques mécaniques des aciers au carbone	16
	II.3. La corrosion		16
		II.3.1 Définition de la corrosion	16
		II.3.2 L'origine de la corrosion	16
		II.3.3 Types de corrosion	17
		II.3.3.1 Corrosion chimique (sèche)	17
		II.3.3.2 La corrosion électrochimique	18
		II.3.3.3 Corrosion biochimique	19

Sommaire

		II.3.4 Les facteurs de la corrosion	19
		II.3.5 Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion	20
		II.3.5.1 Influence de la température	20
		II.3.5.2 Influence de pH	21
		II.3.5.3 La salinité	21
		II.3.5.4 Régime hydrodynamique	21
		II.3.6 Corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier	21
		II.3.6.1 Corrosion carbonique (CO₂) « Sweet corrosion »	22
		II.3.6.2 Corrosion par les composés sulfures (Sour corrosion)	23
		II.3.7 Les différentes formes de la corrosion	23
		II.3.7.1 La corrosion généralisée	24
		II.3.7.2 Corrosion localisée (zonale)	24
		II.3.7.2.1 La corrosion par piqures :	24
		II.3.7.2.2 La corrosion par couplage galvanique	25
		II.3.7.2.3 La corrosion sous contraintes tension	26
		II.3.7.2.4 La corrosion caverneuse	27
		II.3.7.2.5 La corrosion inter granulaire	28
		II.3.7.2.6. Corrosion sélective	29
		II.3.7.2.7. Érosion –Corrosion	29
		II.3.8 Mécanisme de la corrosion	29
		II.3.9. Principes de la corrosion	31
		II.3.9.1. Thermodynamique de la corrosion	31
		II.3.9.2 Cinétique de la corrosion	32
		II.4. Protection contre la corrosion	32
		II. 5. Définition d'un inhibiteur	32
		II.5.1 Les propriétés des inhibiteurs	32
		II.5.2 Domaines d'utilisation	33
		II.5.3 Classification des inhibiteurs	33
		II.5.3.1 Par domaine d'application	33
		II.5.3.2 Par réaction électrochimique partielle	33
		II.5.3.2.1 Les inhibiteurs anodiques	33
		II.5.3.2.2 Les inhibiteurs cathodiques	33
		II.5.3.2.3 Les inhibiteurs mixtes	34
		II.5.3.3 Par mécanisme réactionnel	34

Sommaire

Chapitre III : Méthodes de mesure électrochimique de la corrosion	35
III.1. Méthodes électrochimiques	35
III.1.1 Méthodes stationnaires	35
III.1.1.1 Évolution du potentiel libre (E_{corr})	35
III.1.1.2 Polarisation potentiodynamique (méthode des droites de Tafel)	36
III.1.1.3 Résistance de polarisation	38
III.1.2 Méthodes transitoires	40
Chapitre IV : Partie expérimentale	45
IV.1. Introduction	45
IV.2. Présentation géographique de la région Gassi-Touil	45
IV.3. Montage expérimental...	46
IV.4 La composition chimique de l'eau de condensation et du l'acier au carbone	47
IV.4.1 Analyse physico-chimique de l'eau de condensation de la région Gassi-Touil	47
IV.4.2 La composition chimique des aciers au carbone API X60, API X70, API X52.	49
Conclusion générale	51
Références bibliographiques	52

الملخص

يتكثف الغاز الطبيعي بمجرد تبريده عن طريق التمدد عند فوهة البئر وينقسم إلى ماء متكثف ومياه تكثيف ، ويحتوي الأخير على ماء وأثار من الهيدروكربونات الحمضية. لتحل محل هذه المياه ، يتم استخدام خطوط الأنابيب ، والتي يتم إنشاؤها في الغالب من أنابيب الصلب الكربوني ، والتي ثبت أنها معرضة لأضرار التآكل. هذا العمل مخصص لدراسة السلوك الكهروكيميائي لمياه التكثيف المأخوذة في منشأة نفطية تقع في منطقة جاسي ، طويل بحاسي مسعود على ثلاث درجات من الفولاذ الكربوني API X52 ، APIX60 ، APIX70 الكهروكيميائية الثابتة (تحت تأثير درجة الحرارة ومع وبدون مانع التآكل. استخدام التقنيات الخط المستقيم ، طريقة مقاومة الاستقطاب وإمكانية التآكل (Tafel) (طريقة وعابرة (طريقة التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية). من هذه الدراسة يمكن الحصول على عدد من المعلمات

الكلمات المفتاحية: التآكل الكهروكيميائي ، التقنية الكهروكيميائية ، الفولاذ الكربوني ، ماء التكثيف ، مانع التآكل

ABSTRACT:

The natural gas condenses once cooled by the expansion at the wellhead and subdivided into condensate and condensation water, the latter containing water and traces of acidic hydrocarbons. To displace this water, pipelines are used, which are most often constructed from carbon steel tubes, which have been shown to be subject to corrosion damage.

This work is devoted to the study of the electrochemical behavior of the condensation water sampled at an oil installation located in the Gassi-Touil region of Hassi Messaoud on three grades of carbon steel API X52, APIX60, APIX70 under the effect of temperature and with and without corrosion inhibitor. Using electrochemical techniques that are stationary (Tafel straight line method, Polarization resistance method and Corrosion potential) and transient (Electrochemical impedance spectroscopy method). From this study a number of parameters can be obtained.

Keywords: electrochemical corrosion, electrochemical technique, carbon steel, condensation water, corrosion inhibitor.

RESUME :

Le gaz naturel se condense une fois refroidis par la détente en tête de puits et subdivise en condensat et eau de condensation, ce dernier contient des eaux et des traces des hydrocarbures acides. Pour déplacer ces eaux on utilise des pipelines qui sont le plus souvent construits à partir des tubes d'aciers au carbone, s'avèrent être soumis à des endommagements causés par la corrosion.

Le présent travail est consacré à l'étude de comportement électrochimique des eaux de condensation prélevé au niveau d'une installation pétrolière située à la région Gassi-Touil de Hassi Messaoud sur trois nuances d'acier au carbone API X52, APIX60, APIX70 sous l'effet de la température et avec et sans inhibiteur de corrosion. En utilisant des techniques électrochimiques qui sont stationnaire (Méthode des droites de Tafel, Méthode de la résistance de polarisation et le Potentiel de corrosion) et transitoire (méthode Spectroscopie d'impédance électrochimique). À partir de cette étude un certain nombre des paramètres peuvent être obtenus.

Mots clés: corrosion électrochimique, technique électrochimique, acier au carbone, eau de condensation, inhibiteur de corrosion.

Présentation du lieu de stage:

Introduction:

Dès son indépendance retrouvée, l'Algérie déterminée à jouer un rôle effectif dans la mise en valeur de ses richesses naturelles, a décidé de créer, le 31/12/1963 par décret n°63/491 la **Société Nationale pour le Transport et la Commercialisation des Hydrocarbures: SONATRACH.**

Cette entreprise a des activités concentrées autour des missions essentielles qui consiste à assurer:

- L'approvisionnement national en énergie.
- La valorisation et la commercialisation des hydrocarbures et leurs dérivés.

Présentation de centre de recherche et de développement:

Les premiers travaux pour la construction du centre de recherche et de développement (CRD) DLCH/SONATRACH ont débuté en 1971. L'installation à Boumerdes depuis 1975. Le CRD est devenue ainsi un centre scientifique et technique indispensable pour les directions de l'entreprise SONATRACH.

- La division de CRD est chargée de:

- Réaliser tous les travaux de géologie de laboratoire nécessaires à l'étude d'un puit, d'un bassin ou d'une région et de synthétiser les résultats obtenus.
- L'étude des gisements par la connaissance des caractéristiques pétrochimiques des roches réservoirs et des phénomènes d'écoulements des fluides en milieux poreux.
- Étudier le comportement thermodynamique et les phénomènes de miscibilité et de récupération ainsi que le traitement des hydrocarbures et l'assistance aux unités industrielles.

Pour répondre aux tâches qui sont assignées, le CRD est composé de différentes directions comme suit:

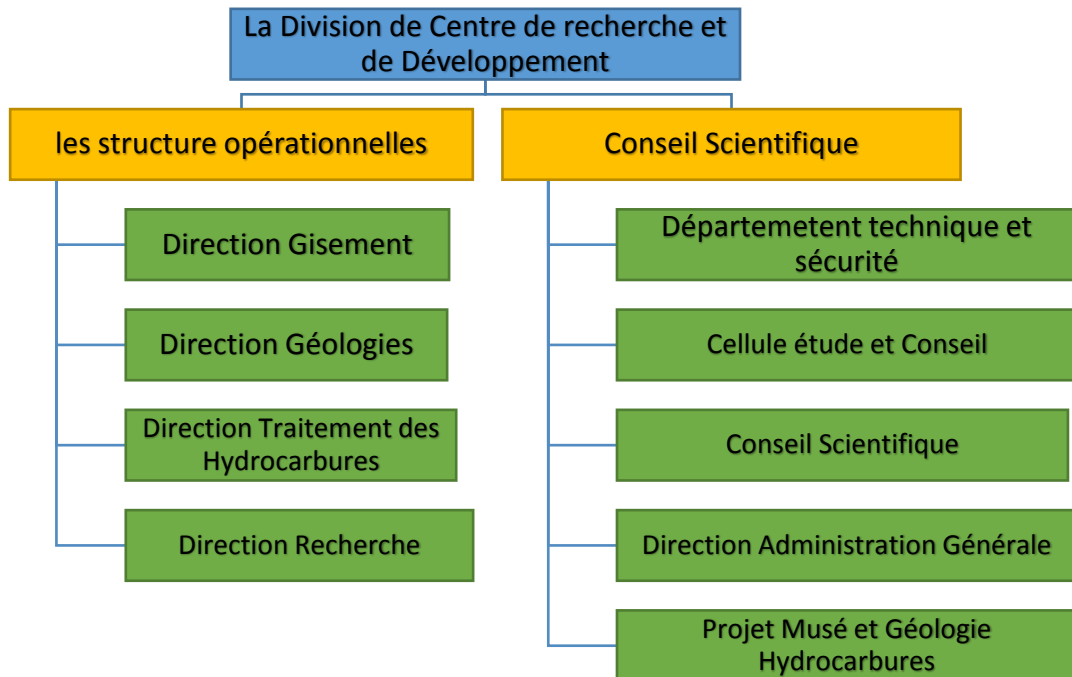


Figure1: Organigramme de Centre de Recherche et de Développement.

- **Direction traitement des hydrocarbures (TRH)**

La direction traitement des hydrocarbures a pour mission la contribution à la maîtrise de l'exploitation et de maintenance industrielle des grandes usines chimiques et intervention aux différents stades d'étude, de réalisation et fonctionnement des unités.

Cette mission s'articule autour de l'analyse et de traitement des eaux de rejet industriels, la prévention et la protection contre la corrosion des installations, la recherche et le développement des produits traités par l'entreprise et de leurs procédés de mise en œuvre afin d'accroître leurs gammes, leurs économiques et d'optimiser leurs formations, et enfin le contrôle de la qualité.

Liste des Symboles

Symboles	Significations
E_0	Le potentiel électrochimique du métal (libre ou imposé).
$ E $	L'amplitude maximale de la perturbation sinusoïdale
ω	La pulsation en rad. s^{-1}
f	La fréquence du signal en Hertz
ϕ	L'angle de déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.
R_e	Résistance de l'électrolyte
R_t	Résistance de transfert de charge
C_{dc}	Capacité de la double couche
N	Le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution
S	La surface de l'électrode
K_a et K_c	Les constantes de vitesse des réactions anodiques et cathodiques
$(C_R)_{x=et}$	les concentrations des réactifs anodique et cathodique au voisinage de l'électrode
E	Le potentiel appliqué à l'électrode
α_a et α_c	Les pentes de Tafel anodique et cathodique (comptées positivement) exprimées en volts par unité de log décimal.
$\log i$	Densité de courant
i_{corr}	La densité de courant de corrosion ($A.cm^{-2}$)
V_{corr}	Vitesse de corrosion
E_{corr}	Potentiel de corrosion
M	La masse molaire du métal (g/mol)
P	La masse volumique du métal (g/cm^3)
t	La durée de l'immersion du métal dans la solution (seconde)
R_p	La résistance de polarisation
$\Delta E/\Delta I$	La pente de la courbe de polarisation
I	Densité de courant global ($A.cm^{-2}$)
α	Coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$)
η	Sur tension appliquée à l'électrode η (V)
R	Constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}. K^{-1}$)
T	Température (K)
F	Constante de Faraday (96485 Coulomb/mol)
I	La densité de courant global
I_a	La densité de courant anodique
I_c	La densité de courant cathodique
β_a et β_c	Les coefficients de Tafel, anodique et cathodique
E_{rev}	Potentiel réversible d'électrode
WAG	(Water Alternate Gas)

Liste des figures

Figure I.1: Coupe d'un gisement d'hydrocarbures	4
Figure I.2. Drainage naturel résultant de la pression du gaz et de l'eau du gisement	6
Figure I.3. Drainage secondaire : augmentation de la pression de l'eau au sein du gisement par injection d'eau	7
Figure I.4. Drainage tertiaire, rendement d'exploitation amélioré par injection de vapeur ou d'additifs chimiques	8
Figure I.5. La composition de gaz naturel et du pétrole	10
Figure I.6. Représentation schématique de la séparation des condensats du gaz naturel brut	12
Figure II.1. Pipelines	14
Figure II.2: Mécanisme de la corrosion atmosphérique: exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement	17
Figure. II.3. Corrosion électrochimique	18
Figure II.4: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire	19
Figure II.5: Corrosion généralisée: exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés	24
Figure II.6: Corrosion par piquûre de l'aluminium	25
Figure II.7: Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents: robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé	26
Figure II.8: Corrosion sous contrainte	27
Figure II.9: Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse	28
Figure II.10: Présentation schématique du corrosion inter granulaire	28
Figure II.11: Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion	29
Figure III.1: Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert rencontrées habituellement	35
Figure III.2: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel	37
Figure III.3: Courbe $I=f(\eta)$ illustre le domaine linéaire de la résistance de polarisation autour du potentiel de corrosion	39
Figure III.4: Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement	41
Figure III.5: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent	43
Figure IV.1: Situation géographique de la région GT (Industrie pétrolière Hassi Messaoud)	46
Figure IV.2: La chaîne électrochimique utilisée	47
Figure IV.3: Schéma de la cellule électrochimique	48

Liste des tableaux

Tableau II.1: Facteurs de la corrosion.....	20
Tableau IV.1: Composition chimique de l'eau de condensation prélevée de la région de Gassi Touil.....	49
Tableau IV.2: Composition chimique de l'acier API X60 étudié.....	49
Tableau IV.3: Composition chimique de l'acier API X70 étudié.....	50
Tableau IV.4: Composition chimique d'acier API X52.....	50

Introduction générale

Introduction générale:

La production du pétrole et du gaz occupe une place de plus en plus importante dans la satisfaction des besoins en énergie du monde entier. Le sud algérien possède des richesses naturelles et des réserves en hydrocarbures d'où la présence d'une large gamme de produits relatifs aux gisements de pétrole et de gaz. Cependant, le gaz naturel et le pétrole brut sont souvent associés et extraits simultanément des mêmes gisements.

Lors de l'extraction du gaz naturel, la détente à la tête de puits provoque la condensation des hydrocarbures C5 à C8. Les liquides récupérés, appelés « condensats de gaz naturel » ou « liquide de puits de gaz naturel » correspondent à un pétrole extrêmement léger et une quantité de l'eau appelée (les eaux de condensation). Pour déplacer ces eaux de condensation sur de longues distances, vers les unités de traitement on utilise des équipements métalliques comme les pipelines en acier au carbone.

Les pipelines sont depuis des décennies le moyen d'acheminement le moins coûteux et le plus sûr pour des grandes quantités et sur de longues distances de fluide notamment le pétrole, le gaz, le condensat, les eaux de condensation...etc. Étant enterrés sous terre ou en mer, ils sont le plus souvent exposés à des risques d'endommagement causés par des agressions internes et externes à savoir la corrosion. Ce qui peut altérer leurs performances voir entraîner de graves conséquences environnementales s'ils ne sont pas assez tôt détectés.

Les aciers au carbone sont largement utilisés dans l'industrie vu leur faible coût et la maîtrise des techniques de leurs élaborations. Le problème majeur qui se pose dans l'utilisation de ces types d'aciers est leur faible résistance à la corrosion; ce qui nécessite une amélioration progressive de leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

Les solutions aqueuses notamment l'eau de condensation qui accompagnent la production des hydrocarbures, sont souvent chargées en CO₂ et en H₂S, ces derniers rendent ces milieux corrosifs pour le matériau avec lequel les équipements de production sont fabriqués.

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydoréduction) qui fait intervenir le métal et son environnement. C'est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus

précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des canalisations. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie pétrolier: arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

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. Les inhibiteurs peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu.

L'objectif principal de ce travail de fin d'études est l'étude comparative de l'effet corrosif des eaux de condensation sur trois nuances d'acier au carbone **API X-52, API X-60, API-X70**.

Notre étude portera sur l'étude du comportement électrochimique et de la corrosion des aciers **APIX-52, APIX-60 et APIX-70** en laboratoire, sous l'effet des échantillons des eaux de condensation prélevés aux champs pétroliers de la région Gassi-Touil-Hassi Messoud en fonction de la température. Puis l'étude de l'effet d'inhibiteur de corrosion des aciers au carbone en présence de ces eaux de condensation en utilisant différentes méthodes électrochimiques tel que : la polarisation, l'impédance, Tafel.

Le présent mémoire est subdivisé en quatre chapitres:

- **Chapitre I:** Généralités sur le gisement et l'eau de condensation.
- **Chapitre II:** La corrosion électrochimique des aciers au carbone.
- **Chapitre III :** Les méthodes de mesure de corrosion électrochimique des aciers au carbone.
- **Chapitre IV :** Partie expérimentale.

Enfin une conclusion générale.

Chapitre I: Généralités sur le gisement et l'eau de condensation

CHAPITRE I: Généralités sur le gisement et l'eau de condensation

I.1. Le gisement

I.1.1. Définition d'un gisement:

Un gisement est formé d'un (ou plusieurs) réservoir(s) rocheux souterrain(s) contenant des hydrocarbures liquides ou gazeux, et d'origine sédimentaire. La roche réservoir est poreuse et perméable et sa structure est limitée par des barrières imperméables qui piègent les hydrocarbures. La disposition verticale des fluides contenus dans la structure est régie par la pesanteur. Un gisement est aussi un système physique invisible et complexe (milieu poreux) [1].

Le plus souvent, la matière organique enfouie dans le sous-sol se transforme d'abord en kérogène, sous l'effet de la pression et de la température. Lorsque la température augmente (entre 50 et 120°C), le kérogène se décompose. Ce phénomène est appelé pyrolyse, cette décomposition thermique expulse deux hydrocarbures : le gaz naturel et le pétrole qui constituent, dans une roche imperméable, un gisement. Entre 1,5 et 3 km de profondeur, le gaz et le pétrole sont présents dans les mêmes gisements [2].

La figure ci-dessous représente une coupe donnant un exemple de gisement d'hydrocarbures.

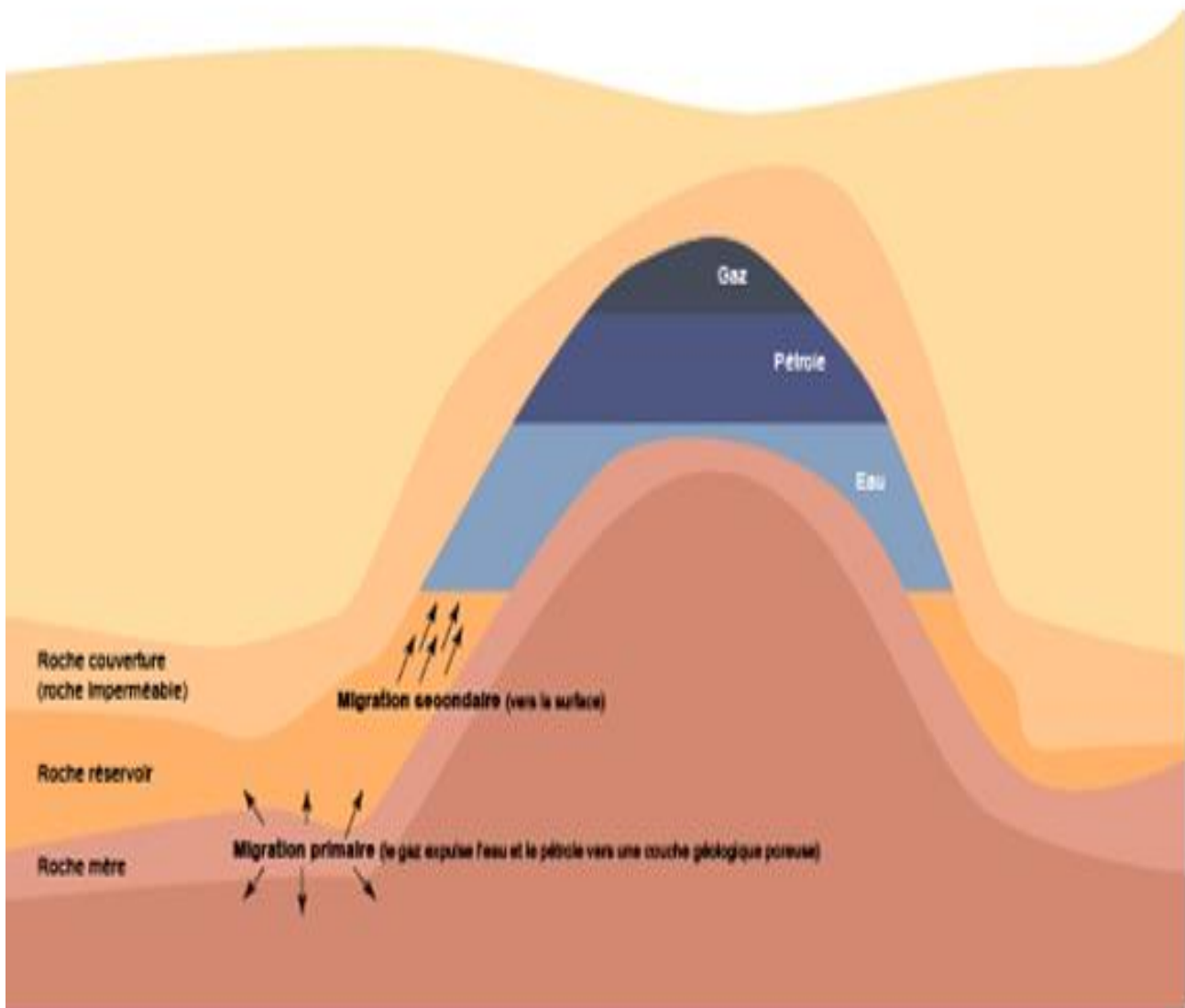


Figure I.1: Coupe d'un gisement d'hydrocarbures [2]

I.1.2 La pression dans le gisement :

Dans un gisement qui n'a pas encore été exploité les fluides renfermés dans les pores du magasin sont soumis à une certaine pression dite (pression vierge) ou (pression formation) ou (pression de couche).

I.1.3 La température dans les gisements:

La température dans les gisements est en fonction de la profondeur du gisement et du gradient géothermique de lieu considéré (en moyenne 1 °C par 30m de profondeur) [3].

I.1.4 Caractéristiques d'un gisement

Une roche-réservoir est caractérisée par trois paramètres principaux qui vont déterminer sa potentialité à produire des hydrocarbures:

- **La porosité:** est le rapport entre le volume des pores et le volume total de la roche. On s'intéresse particulièrement à la porosité utile, c'est-à-dire l'ensemble des pores communiquant entre eux et avec l'extérieur. Les roches réservoirs ont des porosités très variables en général comprises entre 5 % et 25 %.
- **La perméabilité:** qui caractérise l'aptitude de la roche à laisser s'écouler les hydrocarbures à travers ses pores. Plus la perméabilité est faible, plus l'écoulement sera difficile. Il est à noter qu'une faible perméabilité est moins gênante dans un gisement gazier que dans un gisement d'huile du fait de la plus faible viscosité du gaz.
- **La saturation:** qui mesure la nature des fluides occupant les pores de la roche-réservoir [4].

I.2 La récupération du pétrole et du gaz:

Le taux de récupération varie d'un gisement à l'autre. Il dépend notamment de la configuration du réservoir (hétérogénéités, propriétés des roches) et des caractéristiques de l'huile en place qui est plus ou moins fluide.

Augmenter le taux de récupération serait donc un moyen d'accroître la production de manière plus rapide, plus sûr, et sans doute moins onéreuse que de lancer de nouvelles campagnes d'exploration.

Améliorer le taux de récupération passe par la mise en œuvre de techniques inverses, allant d'une implantation optimale des puits à la bonne gestion de la production sur toute la durée de la vie d'un gisement, en passant par divers procédés tels que l'injection d'eau, de gaz ou de polymères afin de maximiser l'extraction du brut.

Les experts classent les techniques de récupération en trois catégories: primaire, secondaire et tertiaire.

I.2.1 Récupération primaire

Au premier temps le pétrole brut est produit par phases successives de manière éruptive dont la forte compression des gaz émanant des réservoirs est associée à la pression naturelle exercée par les différentes couches géologiques. Ces conditions au début, sont largement suffisantes pour faire jaillir le pétrole en surface.

Le taux de récupération primaire se situe entre 5 % et 10 % pour les bruts extra-lourds. Il peut atteindre 25% sur certains gisements de la mer du Nord contenant un pétrole léger, très fluide.

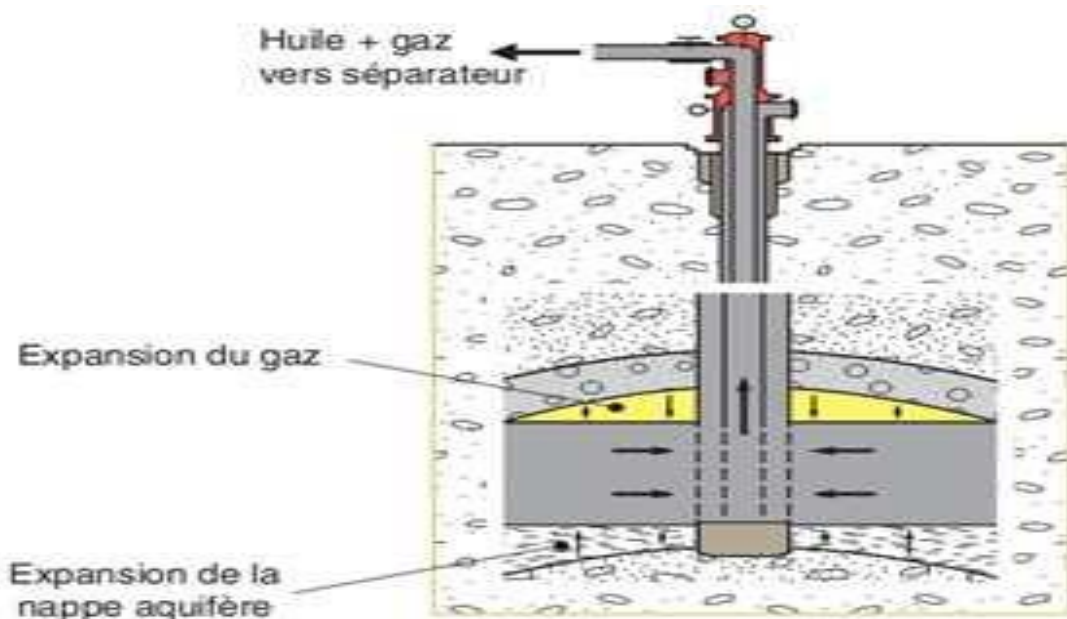


Figure I.2. Drainage naturel résultant de la pression du gaz et de l'eau du gisement [5]

I.2.2 Récupération secondaire

A mesure que le pétrole et le gaz sont produits, la pression baisse à l'intérieur du réservoir. Afin de stabiliser cette pression au-dessus du "point de bulle" et d'augmenter la quantité d'huile récupérée, des fluides sont injectés dans le gisement, en premier lieu de l'eau ou du gaz.

Selon la structure du gisement, ces deux fluides sont parfois utilisés alternativement, ce procédé est baptisé WAG (Water AlternateGas) le gaz étant injecté à la partie inférieure du gisement et l'eau à sa partie supérieure afin d'améliorer le balayage et avoir un taux de récupération plus élevé, car l'enjeu est important puisqu'une

augmentation de 1% du taux de récupération conduit à l'exploration des milliards de tonnes de pétrole supplémentaires [5].

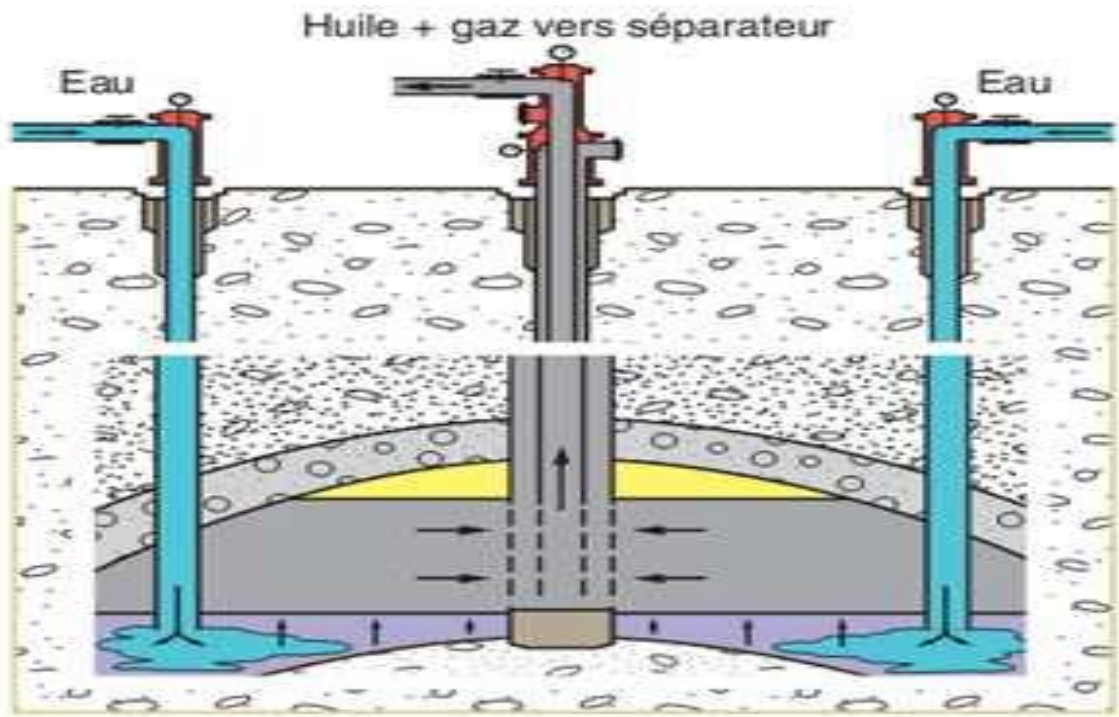


Figure I.3. Drainage secondaire: augmentation de la pression de l'eau au sein du gisement par injection d'eau [5].

I.2.3 Récupération tertiaire

Les procédés de récupération tertiaire font appel à des méthodes nouvelles ou déjà connues, mais réadaptées grâce à l'évolution des technologies. Ils n'interviennent que dans la production d'environ 2 millions de barils par jour actuellement, soit à peine 2 % de la production mondiale. Ce sont des procédés qui sont généralement mis en œuvre dans les dernières phases de la vie d'un gisement. Mais ils portent l'espoir d'augmenter encore les taux de récupération de quelques points supplémentaires.

Les techniques de récupération tertiaire visent à pousser plus efficacement le brut vers les puits de production, et à augmenter la fluidité du pétrole qu'on cherche à récupérer ou au contraire, à diminuer la perméabilité de certaines couches du sous-sol dont les caractéristiques nuisent à un balayage efficace du réservoir [6].

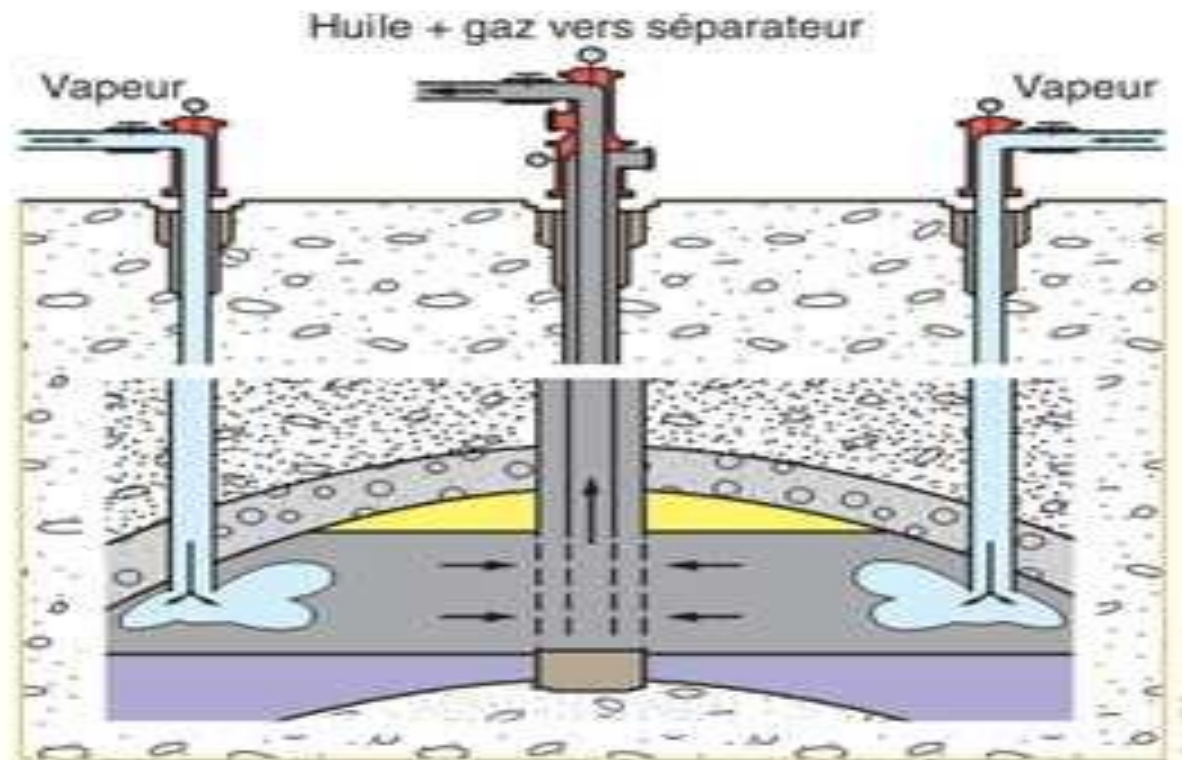


Figure I.4. Drainage tertiaire, rendement d'exploitation amélioré par injection de vapeur ou d'additifs chimiques [6].

I.3 Le gaz naturel:

Le gaz naturel est un combustible fossile, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse [7], principalement du méthane (CH_4), du propane (C_3H_8), du butane (C_4H_{10}), de l'éthane (C_2H_6) et du pentane (C_5H_{12}). Il est utilisé comme source d'énergie.

I.3.1 Origine du gaz naturel

Les constituants du gaz naturel peuvent avoir trois modes de formation: bactérienne, thermique et inorganique.

I.3.1.1 Gaz bactérien (biochimique): dû à l'action des bactéries sur les débris organiques qui s'accumulent dans les sédiments.

I.3.1.2 Gaz thermique: au cours de l'évolution des bassins sédimentaires, les sédiments qui sont portés à des températures et des pressions croissantes vont subir une dégradation thermique qui va donner à côté des hydrocarbures légers une large gamme de composés

non organiques.

I.3.1.3 Gaz inorganique: son origine est due à des réactions du type Fisher-Tropsch à partir de composé simple; ce mode de formation est secondaire; par exemple les sources hydrothermales contiennent par fois du méthane.

I.3.2 La composition de gaz naturel:

Un gisement de « pétrole » en profondeur soumis à une pression de 300 atmosphères et une température de 110°C va pouvoir relâcher des hydrocarbures gazeux en surface, alors que ces mêmes composés étaient dissous dans la phase liquide en profondeur: on parlera alors de « gaz associés ».

Un gisement de gaz en profondeur va quant à lui pouvoir fournir en surface des hydrocarbures liquides qualifiés de « condensats ». Ces transformations sont d'autant plus complexes que l'apparition en surface (ou lors de la remontée vers la surface) d'une nouvelle phase va modifier l'équilibre du fluide, entraînant des modifications physiques (augmentation de la densité et de la viscosité) ou chimiques pouvant être responsables de la précipitation de composés lourds comme les résines ou les asphaltènes.

Cette complexité entre les conditions de fond et de surface explique en partie les incertitudes sur les ressources en place (estimation de la part de gaz dans le pétrole ou de la part de liquide dans le gaz une fois ramenés en surface). Les données de production, qui se réfèrent aux conditions de surface, ne devraient en revanche pas être affectées par ces incertitudes [2].

La première étape du traitement des flux d'un puits consiste à séparer le pétrole brut, le gaz naturel et les phases aqueuses en flux séparés.

Sur les champs de pétrole et de gaz, on utilise des séparateurs biphasiques gaz/pétrole et gaz/condensats, ainsi que des séparateurs triphasiques gaz/pétrole/eau. Les appareils sont classés selon la configuration horizontale ou verticale, la pression de fonctionnement, le flux laminaire ou turbulent et le type de séparation pour test ou production.

A la sortie de puit de gaz ce subdivise en trois composé dome Gas et un liquide qui est le condensat et l'eau de condensation.

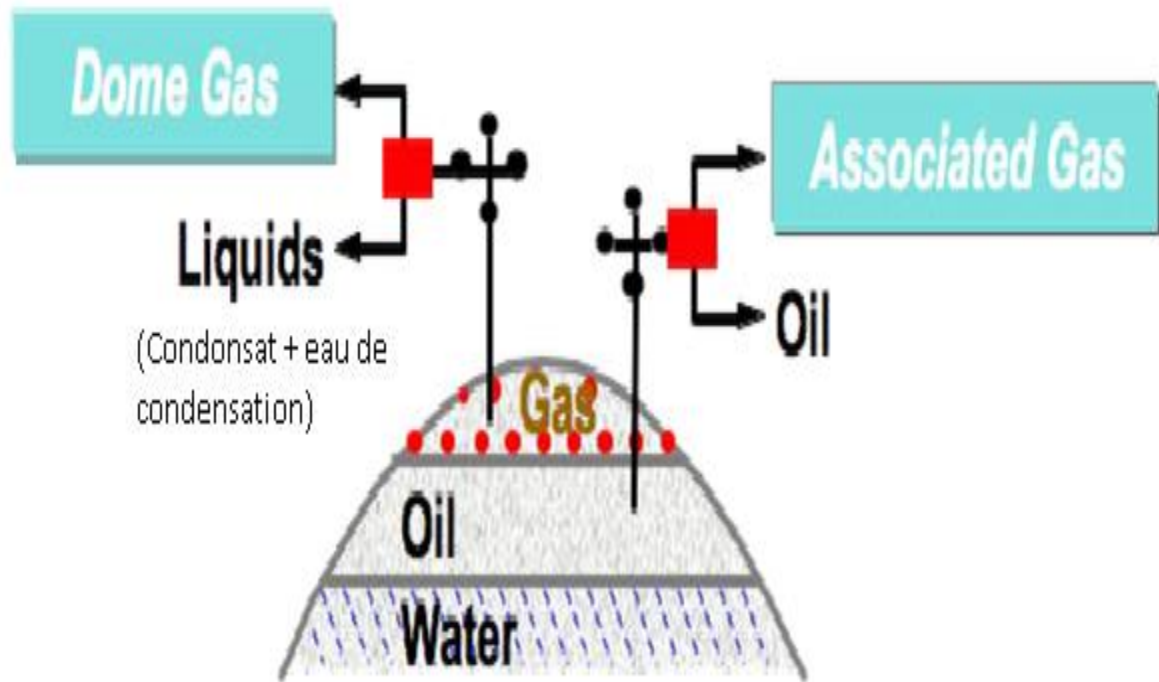


Figure I.5. La composition de gaz naturel et du pétrole [4]

I.4 Le condensat de gaz naturel:

Si certains puits produisent des gaz secs qui peuvent être directement envoyés vers les unités de traitement ou de compression, le plus souvent, il en sort une combinaison de gaz, d'huile (au sens pétrole) et d'eau qu'il faut alors séparer avant toute autre opération de traitement. D'une façon générale, un condensat de gaz naturel est un mélange liquide d'« hydrocarbures légers » obtenu par condensation de certains gaz naturels bruts. Ce condensat est un mélange d'hydrocarbures de type C_5 à C_8 .

Condensat de gaz naturel est un mélange à faible densité d'hydrocarbures liquides qui sont présents en tant que constituants gazeux à l'état brut de gaz naturel produit à partir de nombreux naturel des gisements de gaz. Certaines espèces gazeuses dans le gaz naturel brut se condensent à l'état liquide lorsque la température est réduite au - dessous du point de rosée des hydrocarbures température à une pression de consigne.

- Les condensats de gaz naturel sont un type de pétrole léger: ce sont des hydrocarbures gazeux dans le gisement, qui se condensent une fois refroidis par la détente en tête de puits.

- Le condensat de gaz naturel est également appelé condensat ou condensat de gaz, ou parfois l'essence naturelle, car il contient des hydrocarbures dans la plage d'ébullition de l'essence.

I.5 L'eau de condensation:

Les eaux de condensation correspondent à la fraction d'eau en phase vapeur accompagne les fluides de gisement. Elles sont théoriquement moins chargées en élément chimique. Elles sont produites à la tête des puits par condensation en quantité relativement faible [4]

I.5.1 D'où vient les eaux de condensats de gaz naturel:

La première étape du traitement des flux d'un puit consiste à séparer le pétrole brut, le gaz naturel et les phases aqueuses en flux.

Le flux de gaz provenant d'un ou plusieurs puits est refroidi, assez pour atteindre le point de condensation des hydrocarbures (en) ce qui provoque la condensation de l'eau et d'une bonne partie des « condensats » d'hydrocarbure les plus lourds.

Mélange monophasique ou diphasique gaz sec + eau condensée & condensats de gaz est ensuite acheminé vers un séparateur à haute pression où l'eau et les hydrocarbures condensés (qui surnagent sur l'eau parce que moins denses qu'elle) sont séparés. Le gaz naturel provenant du séparateur haute pression peut alors être envoyé au compresseur principal vers un gazoduc.

En sortie du séparateur haute-pression, le condensat de gaz est débarrassé d'une partie de son eau et s'écoule à travers une vanne automatique vers un second séparateur (à basse pression cette fois). La brutale décompression du liquide après la vanne de contrôle provoque une vaporisation partielle du condensat, dite « évaporation flash » ou « vaporisation instantanée ».

De là, la fraction gazeuse est envoyée avec le gaz naturel via un « booster » (compresseur) puis vers un refroidisseur et vers le compresseur principal de gaz. Ce dernier augmente la pression des gaz provenant des séparateurs (de haute et basse pression) jusqu'au niveau nécessaire au transport dans le gazoduc vers une unité de raffinage du gaz naturel. La pression finale nécessaire dépend de la longueur de la conduite conduisant le gaz à l'usine de traitement du gaz où le gaz sera mieux déshydraté, désoufre, nettoyé de ses dernières impuretés. Puis l'éthane (C_2), le propane (C_3), les butanes (C_4), et

les pentanes (C_5) pourront être séparés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevés que C_{5+} (dits C_{5+}) valorisables comme sous-produits.

L'eau retirée des deux séparateurs (haute et basse pression) doit être épurée (de son sulfure d'hydrogène au moins (H_2S)) avant de pouvoir être éliminée ou réutilisée.

Une partie du gaz naturel brut peut être réinjectée dans la formation géologique d'où vient le gaz pour y maintenir la pression du réservoir, ou pour un stockage provisoire en attendant par exemple la création d'un gazoduc.

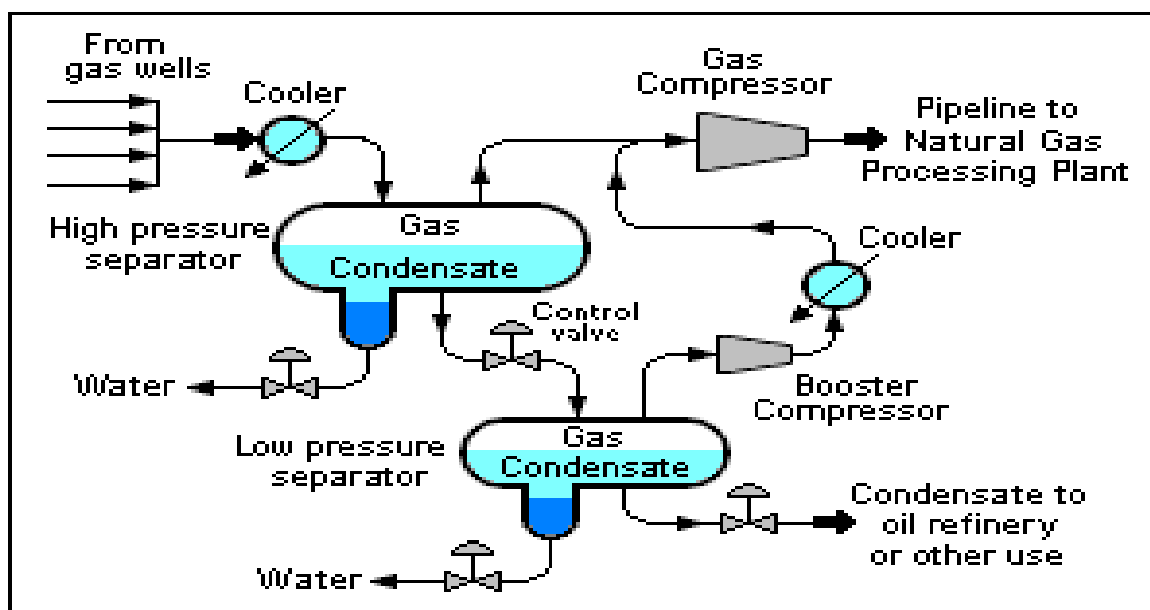


Figure I.6. Représentation schématique de la séparation des condensats du gaz naturel brut [8]

I.5.2 La composition de l'eau de condensation:

L'eau de condensation souvent fortement chargée de sels, des impuretés dont CO_2 et du soufre sous forme de H_2S , mais aussi de l'azote, de l'hélium, un peu d'hydrogène ou d'argon, et parfois des impuretés métalliques dont du mercure, plus rarement du plomb et du zinc (dans le cas du réservoir profond d'Elgin par exemple) ou encore des métalloïdes (arsenic typiquement). Certaines de ces impuretés quand elles sont présentes en quantité importantes peuvent être source de problèmes de condensation rétrograde (formation de gouttelettes ou d'apparition de cristaux remontés par le débit de flux). Ils peuvent causer la formation d'entartrement des puits et des conduites. Certains de ces tartres sont parfois difficiles à contrôler ou nettoyer [8].

I.5.3 L'utilisation des eaux de condensation:

L'eau de condensation peut être traitée et réutilisée dans les différents domaines de l'industrie pétrolier comme:

Eau d'injection,

L'eau de lavage des puits,

L'eau de maintien de pression.

I.5.3.1 L'eau d'injection:

C'est le procédé le plus ancien et encore le plus employé dans l'industrie du pétrole, son but est d'augmenter la récupération du pétrole et aussi d'accélérer la production. Il peut être tiré de diverses sources, les rivières et les lacs et parfois il s'agit des eaux usées.

Le moyen utilisé est souvent un maintien de pression avec une injection d'eau. Le rapport de mobilité est souvent favorable pour une huile légère et pas trop défavorable pour une huile plus lourde, l'efficacité de récupération sera donc élevée on moyenne [2,4].

I.5.3.2 L'eau de lavage des puits:

C'est une eau douce qui sert à injecter dans les tubings pour dissoudre les dépôts de sel (chlorure de sodium) qui s'y trouve. Le Na Cl est le sel le moins gênant pour le producteur, compte tenu de sa grande solubilité et dans la mesure où une simple injection d'eau douce suffit pour dissoudre les dépôts formés.

I.5.3.3 L'eau de maintien de pression:

Elle est utilisée comme moyen de production lorsque la pression statique absolue de puits est diminuée au cours d'exploitation d'un gisement et que la récupération d'huile en place n'atteindra qu'un très faible pourcentage des réserves estimées, si on n'a pas recours à un procédé artificiels, permettant supplées à l'insuffisance de drainage naturel [6].

Chapitre II:

**La corrosion électrochimique des
aciers au carbone**

Chapitre II: La corrosion électrochimique des aciers au carbone

II.1 Les pipelines

II.1.1 Définition des pipelines

Un pipeline est une canalisation formée par un ensemble de tubes en acier soudés bout à bout, destinée à l'acheminement d'un endroit à un autre de matières gazeuses ou liquides; ces tubes sont souvent revêtus extérieurement et voir même intérieurement, et presque toujours enterrées sauf dans certaines régions [9].



Figure II.1. Pipelines [9]

Un pipeline permet l'échange de produits entre raffineries, dépôts pétroliers et installations portuaires. Sa longueur peut varier de quelques kilomètres à des centaines de kilomètres, voire des milliers de kilomètres. Très souvent les pipelines sont interconnectés entre eux pour former un réseau parfois très dense, formant une sorte de « toile d'araignée ». Selon le produit transporté, les pipelines sont nommés différemment. Leurs techniques de construction et d'exploitation diffèrent en fonction de certaines réglementations.

Les principaux systèmes de transport par pipeline concernent:

- Les gazoducs pour le transport du gaz naturel.
- Les oléoducs pour le transport du pétrole et des hydrocarbures liquides.

- Les aqueducs, conduites ou émissaires utilisés pour l'eau douce et l'irrigation [10].

II.1.2 Caractéristiques des pipelines:

Un pipeline se caractérise tout d'abord par sa ligne qui est constituée de tubes d'acier pouvant résister à une pression de 100 bars environ, son diamètre courant est compris entre 15 cm à 1 mètre, son épaisseur varie de 4 à 13 mm.

La réalisation d'un pipeline met en jeu des investissements considérables, et elle est soumise à une réglementation de construction et d'exploitation précise.

Un pipeline présente de nombreux avantages, dont certains sont décisifs, par rapport aux autres moyens de transport. Il s'agit de:

- Un mode de transport massif, environ 60.106 L/Jours, il permet un fonctionnement sans interruption, 24/24 heures sur 365 jours par an.
- Un mode de transport à haut degré de sécurité avec moins de deux incidents pour dix mille kilomètres de pipelines par an, il offre de plus l'intérêt majeur de ne pas encombrer les infrastructures de surface, contrairement à tous les autres modes de transport ce qui est un gage d'efficacité énergétique.
- Le mode de transport massif le moins coûteux sur longue distance et pour des volumes élevés. Aux Etats-Unis par exemple, il y a plus que 3,7.106 km de pipelines, qui transportent le pétrole brut et le gaz naturel à partir des raffineries aux consommateurs [11].

II.2. Aciers au carbone:

L'acier au carbone est un acier dont le principal composant d'alliage est le carbone, entre 0,12 et 2,0 %, les autres éléments d'alliages étant en quantité très faible. Plus la teneur en carbone s'élève, plus la résistance de l'acier peut être augmentée par traitement thermique, au détriment de sa ductilité. Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines [12].

En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et production, ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X60, X65, X80, X52, X70, etc [13,14].

II.2.1 Évolution des pipelines en acier au carbone:

La production annuelle des pipelines dans le monde est d'environ huit millions de tonnes. La grande partie de ces tubes est composée de matériaux de grade standard, inférieur aux aciers de grade X70.

Les grades supérieurs X70 et X80 sont utilisés pour les pipelines sur de longues distances, et les grades X90 et X100 sont en cours d'évaluation.

La recherche sur l'acier de grade X100 a débuté en 1978 et se poursuit jusqu'à nos jours. Les développements des aciers X100 et X120 sont en cours [15,16].

II.2.2 Caractéristiques mécaniques des aciers au carbone:

Le développement des transports à grande distance de quantités importantes d'hydrocarbures a nécessité l'emploi des tubes de grand diamètre, exploités à des pressions plus élevées. Pour éviter d'atteindre des épaisseurs difficiles à souder et faire des économies d'acier, on a eu recours à de nouvelles nuances à caractéristiques mécaniques améliorées. C'est ainsi qu'on a vu apparaître les grades X60, X65, X70, X80 et même X100.

Les aciers des tubes peuvent être divisés en deux groupes: aciers au carbone faiblement alliés et aciers à faible teneur en carbone.

- Dans le premier groupe on trouve les aciers ferrito-perlitiques: X42 à X52 (selon API) renfermant jusqu'à 0,3 % C, 1,6 % Mn, 0,7 % Si.

- Dans le deuxième groupe on trouve les aciers ferrito-perlitiques faiblement alliés à basse teneur en carbone X56, X50, X65, X70 renfermant 0,12 % C, 0,45 % Si, 0,25 % S, 1,9 % Mn, 0,1 % V, 0,1Nb, 0,015 % Al [17].

II.3 La corrosion:

II.3.1 Définition de la corrosion:

La corrosion est l'attaque d'un métal provenant de la réaction chimique, ou électrochimique du milieu environnant qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides [18]. C'est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux à l'air ou dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier [19].

II.3.2 L'origine de la corrosion

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

Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont:

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, irradiation, etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [20]

II.3.3 Types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui entoure le métal, on peut déterminer trois types de corrosion:

II.3.3.1 Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même. Ce type de corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique et il se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des réactifs gazeux (d' O_2 , H_2S et CO_2). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée: corrosion sèche ou corrosion à haute température [21]

La réaction qui se produit est de la forme: $A \text{ solide} + B \text{ gaz} \longrightarrow AB \text{ solide}$

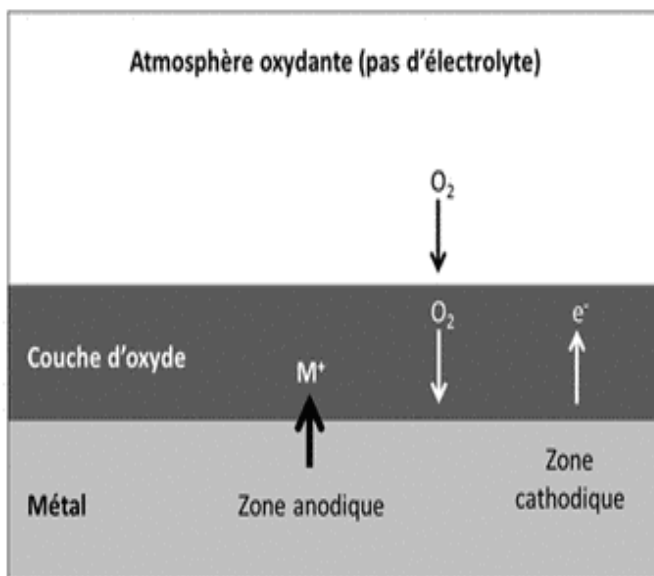


Figure II.2: Mécanisme de la corrosion atmosphérique: exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement [20].

II.3.3.2 La corrosion électrochimique:

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont:

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « anodique »,
- La réaction de réduction d'un agent oxydant et appelée réaction « cathodique ».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

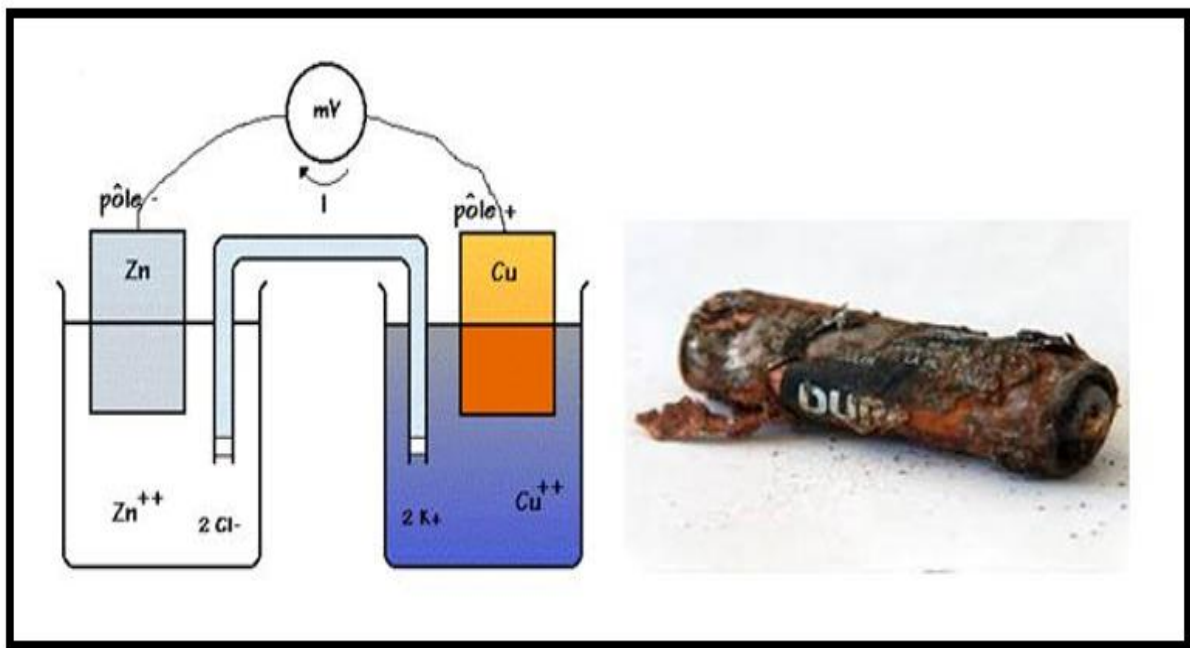


Figure. II.3. Corrosion électrochimique [20]

II.3.3.3 Corrosion biochimique

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

- Chimique par production de substance corrosives telles que CO_2 , H_2SO_4 , NH_3 , ou d'un acide organique.
- Certaines bactéries comme les Desulfurancans peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.
- Dans certains cas, on peut observer des dépôts de l'attaque de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries, il en résulte la formation de piqures sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène.

Les différents processus de corrosion n'interviennent pas le plus souvent indépendamment les uns des autres [22].

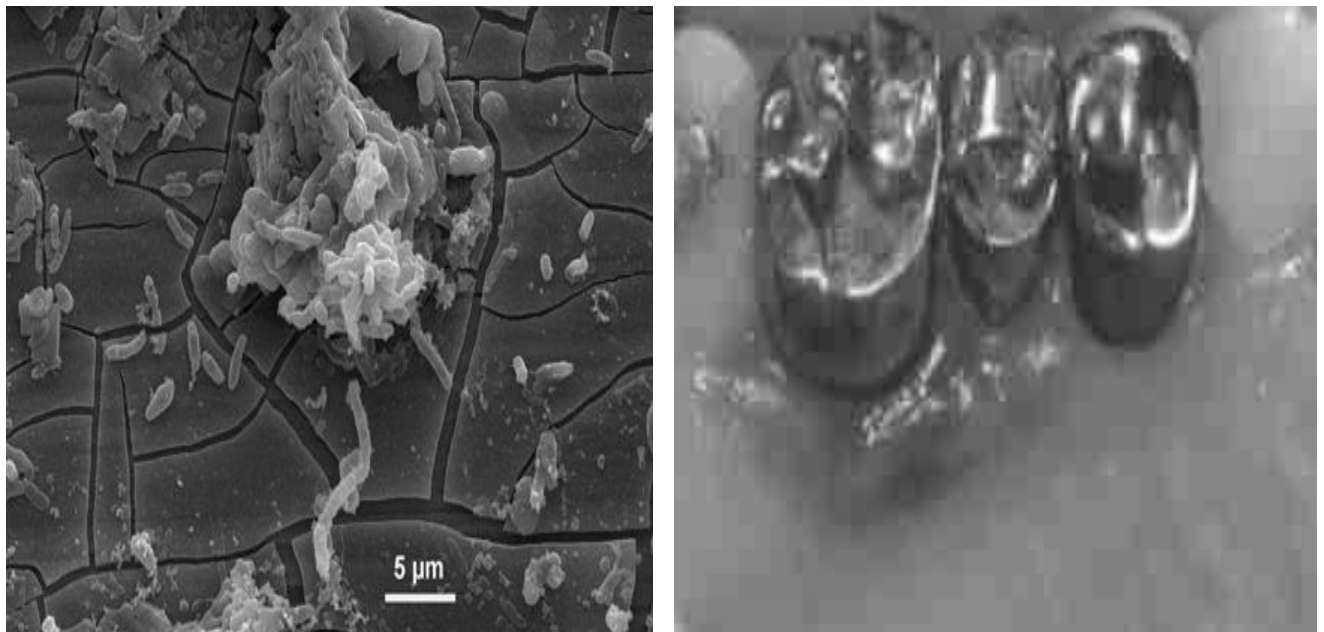


Figure II.4: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire [23].

II.3.4 Les facteurs de la corrosion

Le phénomène de la corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau II.1: Facteurs de la corrosion [24]

Facteurs définissant le mode d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi.	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif. - Teneur en oxygène, - pH du milieu, - Addition d'inhibiteurs, - Température, - Pression.	-Composition de l'alliage. -Procédé d'élaboration. -Impuretés -Traitements thermiques. -Traitements mécaniques. -Addition protectrice.	-Etat de surface, -Forme des pièces, - Sollicitations mécaniques, -Emploi d'inhibiteurs, -Procédés d'assemblage	-Vieillessement, -Tension mécanique, -Température, -Modification des revêtements protecteurs.

II.3.5 Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres: la température et le pH. Ces derniers ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [25].

II.3.5.1 Influence de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion; car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques

de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [26].

II.3.5.2 Influence de pH

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [27].

II.3.5.3 La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisées, leur présence en solutions s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [28].

II.3.5.4 Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée « couche Nernst »; ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [29].

II.3.6 Corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et les conduites en acier au carbone sont causés par des substances chimiques (CO_2 , O_2 , H_2S ...) conduisant à une acidification de l'eau contenue dans les bruts ou le gaz naturel.

Cette corrosion apparaît quand l'eau contenue dans le brut ou le gaz en contact avec la paroi métallique pendant un temps suffisant pour pouvoir amorcer une corrosion et ce quel que soit la teneur en eau de l'effluent.

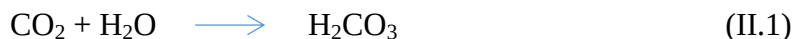
Les facteurs conférant à l'eau une agressivité sont:

A/ Le CO_2 qui abaisse le pH et provoque une corrosion chimique appelé : corrosion douce ou « Sweet corrosion » dans le cas d'installation de gaz.

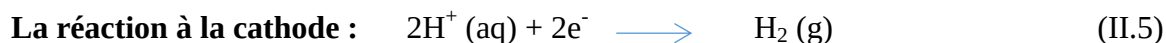
B/ L' H_2S qui provoque la corrosion de différents types suivant la nature des métaux et les conditions de production [30].

II.3.6.1 Corrosion carbonique (CO₂) « Sweet corrosion »

La présence de gaz carbonique dans un milieu contenant de l'eau constitue une réserve d'agent corrosif. Le gaz carbonique s'hydrate partiellement en acide carbonique suivant la réaction suivante:



Qui à son tour se met en équilibre avec les ions bicarbonate, carbonate et les protons suivant les équilibres (II.2) et (II.3).



Le FeCO₃ est un produit de corrosion qui précipite dans la solution et forme un film sur la surface de l'acier qui réduit la corrosion, la corrosion par CO₂ est influencée par différents facteurs tel que le pH, la température et la concentration du fluide.

La dissolution de CO₂ dans l'eau fait augmenter la concentration des ions H⁺ du milieu corrosif conduisant à des pH acides.

Pour une température donnée, la concentration totale de CO₂ dissous est proportionnelle à sa pression partielle suivant la loi HENRY.

$$\text{Solubilité de CO}_2 \text{ dissous} = K.P \text{ (CO}_2\text{)}. \quad (\text{II.7})$$

Donc la solubilité du CO₂ augmente avec l'augmentation de la pression et diminue avec l'augmentation de la température.

✓ La pression partielle du CO₂ :

DEWAARD et **WILLIAMS** ont montré par des essais de laboratoire que la corrosion augment linéairement avec la pression partielle du CO₂, tout au moins, pour des pressions partielles allant de 0.5 bar pour un acier au carbone X52 poli.

D'autre part, **RHODES** et **CLARK** ont étudié un acier au carbone dans des solutions aqueuses contenant du CO₂ dissous sous pression et à 25° et ont montré que la vitesse de corrosion augmente rapidement avec la pression partielle de CO₂ jusqu'à 21 atm, puis elle devient faible entre 21 et 30 atm.

✓ Les carbonates de fer FeCO_3 :

Ils existent plusieurs études sur la corrosion de l'acier au carbone en présence de CO_2 contenu dans les produits du pétrole brut.

Il y a des conditions dans lesquels le film protecteur des carbonates ferreux est formé, et qui peut réduire la vitesse de corrosion par CO_2 en présence d'une pression partielle élevée.

L'eau de condensation dans tous les pipelines peut avoir un pH variant entre 3.0 et 4.0 qui est potentiellement très corrosif. La solubilité des carbonates ferreux formés est élevée dans ce type de milieux.

✓ Les conditions affectant la formation du film protecteur:

La formation du film protecteur est reliée à la formation du produit de corrosion sur la surface de l'acier au carbone, chaque couche qui se forme est une couche d'oxyde adhérente à la surface de l'acier durant le forage sous des conditions spécifiques.

La corrosion par CO_2 conduit à la formation d'une couche protectrice, semi protectrice ou non protectrice de FeCO_3 , en fonction du pH.

II.3.6.2 Corrosion par les composés sulfures (Sour corrosion)

La teneur en soufre dans les bruts varie de 18 à 26%. Le soufre est sous forme de sulfures organiques plus ou moins complexes dont les bases sont les thiophènes, mercaptans, disulfures, etc. La corrosivité est variable selon la composition.

Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études au sein des sociétés pétrolières et chaque composé a été relié à un indice chiffre permettant de situer dans l'ordre de l'échelle de la corrosivité vis-à-vis de l'acier.

- ✓ La vitesse de corrosion induite par la présence de H_2S est contrôlée par le transfert de masse.
- ✓ La cinétique de la corrosion par H_2S est contrôlée par la présence du film de produit de corrosion, FeS formé à la surface de l'acier.

II.3.7 Les différentes formes de la corrosion

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être trouvée sous différentes formes:

II.3.7.1 La corrosion généralisée:

C'est la forme de corrosion la plus banale, elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Le métal dans ce cas est à l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou de diminution d'épaisseur du métal.



Figure II.5: Corrosion généralisée: exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés [23].

II.3.7.2 Corrosion localisée (zonale)

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux; car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau, on distingue plusieurs types, à savoir:

II.3.7.2.1 La corrosion par piqures:

Elle se localise en certains points de la surface métallique. Ce type de corrosion peut avoir plusieurs origines, par exemple l'existence d'une solution de continuité dans la couche protectrice ou la couche passive recouvrant le matériau métallique, l'existence d'inclusion ou bien encore la présence de gouttelettes d'un électrolyte à la surface du métal.

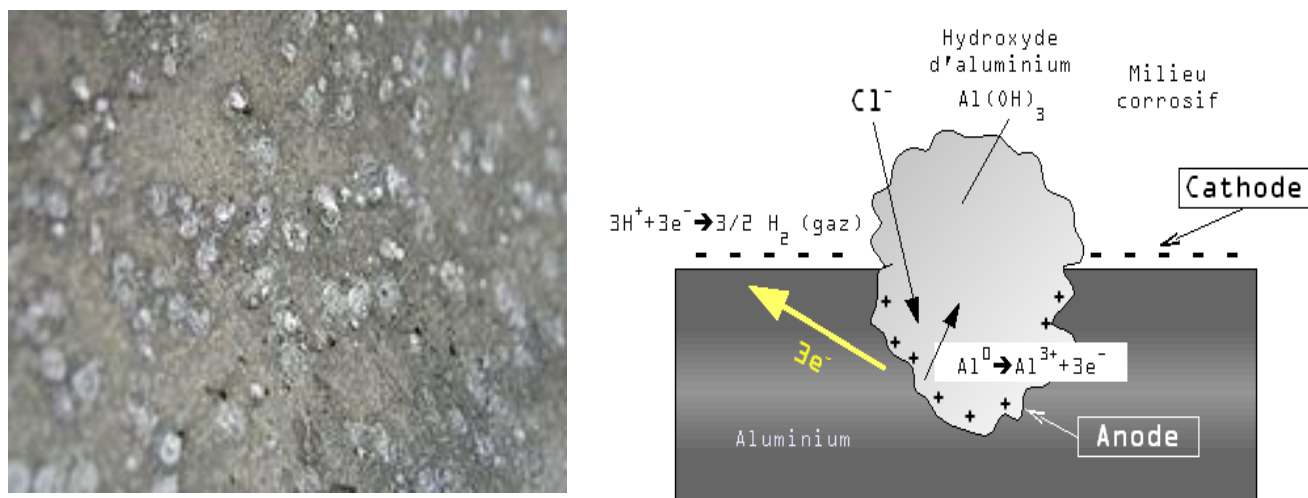


Figure II.6: Corrosion par piqûre de l'aluminium [23].

II.3.7.2.2 La corrosion par couplage galvanique:

La différence de potentiel qui existe entre deux alliages donne naissance, lorsqu'ils sont couplés électriquement et immergés dans une solution électrolytique, à un courant électrique (courant galvanique) circulant de l'alliage le plus noble vers l'alliage le moins noble.

La polarisation des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour conséquences:

- D'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble: la cathode.
- De réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble: l'anode.

Ce type de corrosion dépend aussi de la densité de courant galvanique:

Une surface anodique petite devant la surface cathodique entraîne une dégradation rapide du métal actif.

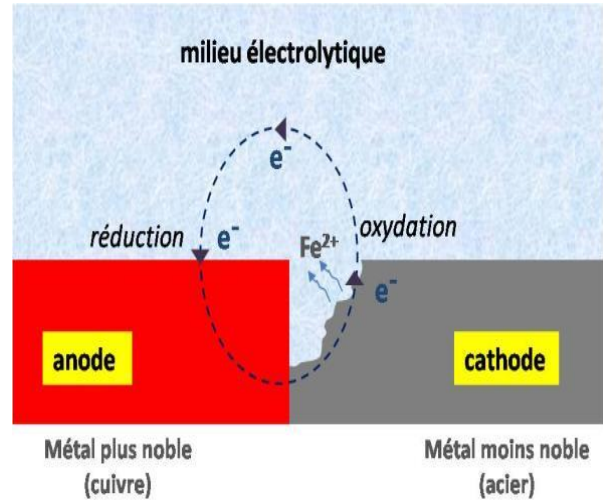


Figure II.7: Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents: robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé [23].

II.3.7.2.3 La corrosion sous contraintes tension:

La rupture d'un métal par corrosion sous contrainte résulte d'action conjuguée de contraintes mécaniques de traction et d'un milieu agressif particulier.

Le processus se déroule en deux phases successives:

- Une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (pique);
- Une phase de propagation dans laquelle la pique devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

Ce processus dépend essentiellement:

- De l'intensité des contraintes imposées;
- Du matériau; composition chimique et structure (orientation des grains, composition et distribution des inclusions, etc...);
- De l'état de surface;
- Du milieu corrosif et de sa température [31].

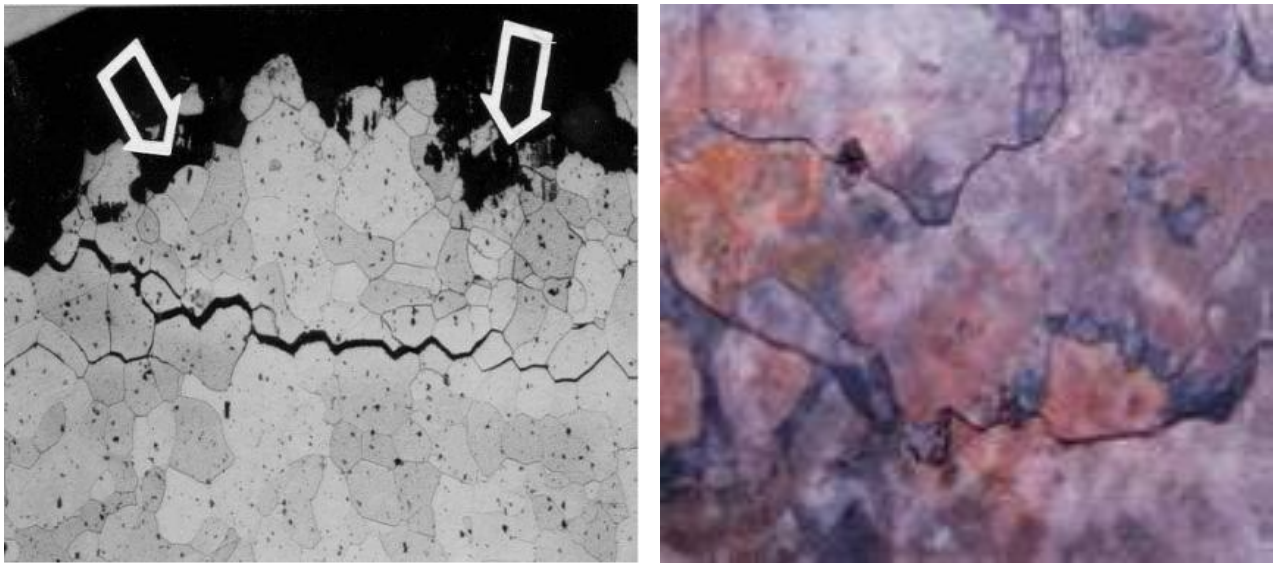


Figure II.8: Corrosion sous contrainte [23]

II.3.7.2.4 La corrosion caverneuse:

En règle générale, la corrosion caverneuse résulte de l'hétérogénéité des propriétés physiques ou chimiques, localement en substances dissoutes (sels, produits de corrosion, gaz ...) ou encore s'échauffées. Ces modifications conduisent à la formation de couples (anode –cathode), par conséquent à la formation de piles appelées (pile de concentration).

Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, de surfaces jointives ou de dépôts discontinus [24].

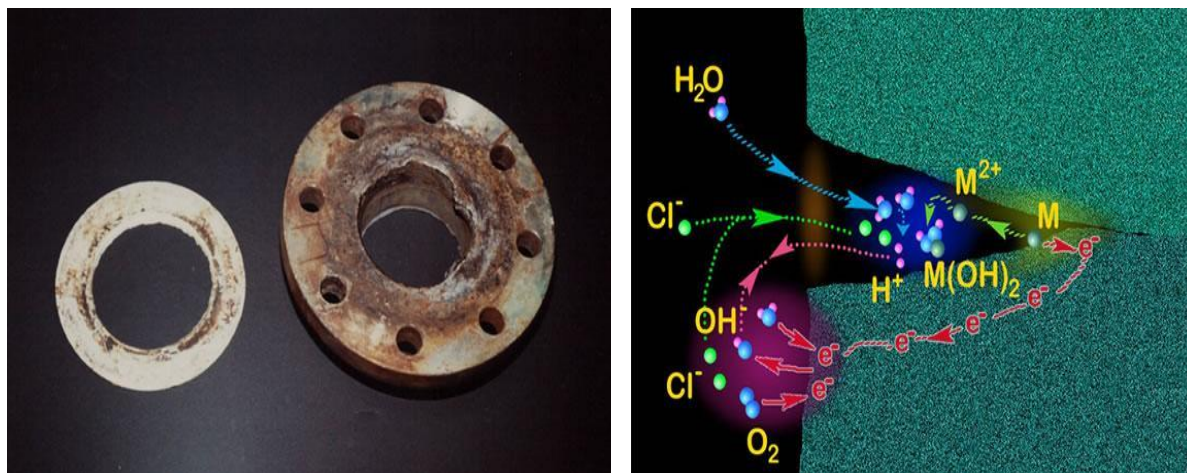


Figure II.9: Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse [23].

II.3.7.2.5 La corrosion inter granulaire:

Elle se manifeste aux joints inter granulaires : elle est due en générale à la précipitation d'une phase ou la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains. C'est un type de corrosion particulièrement dangereux; car les fissures ainsi produites affaiblissent le métal. En effet, la charge à la rupture et allongement des échantillons corrodés prennent alors une valeur plus faible.

Elle se manifeste à l'intérieur des cristaux. Ce type de corrosion apparait en particulier dans les matériaux de structure cubique à la face centrée soumis à une contrainte de traction et plongés dans un milieu spécifique [24].

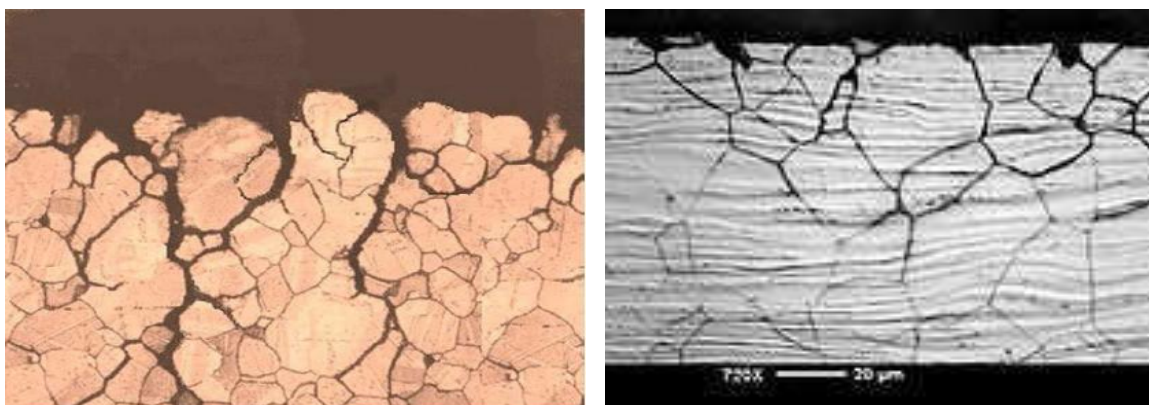


Figure II.10: Présentation schématique de la corrosion inter granulaire [23]

II.3.7.2.6. Corrosion sélective:

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un d'élément de l'alliage si l'alliage est homogène, ou de l'une de ses phases si l'alliage est polyphasé [24].

II.3.7.2.7. Érosion –Corrosion:

Le déplacement rapide d'un fluide sur une surface métallique peut conduire à des dégradations ou ruptures très rapides comparées à celles qui se produiraient si le fluide restait immobile. Si dans certains cas, la stagnation des solutions favorise les processus de corrosion, une circulation rapide accélère généralement la dissolution des matériaux métalliques. Cette forme de corrosion est nommée érosion-corrosion. (Figure. II.11).

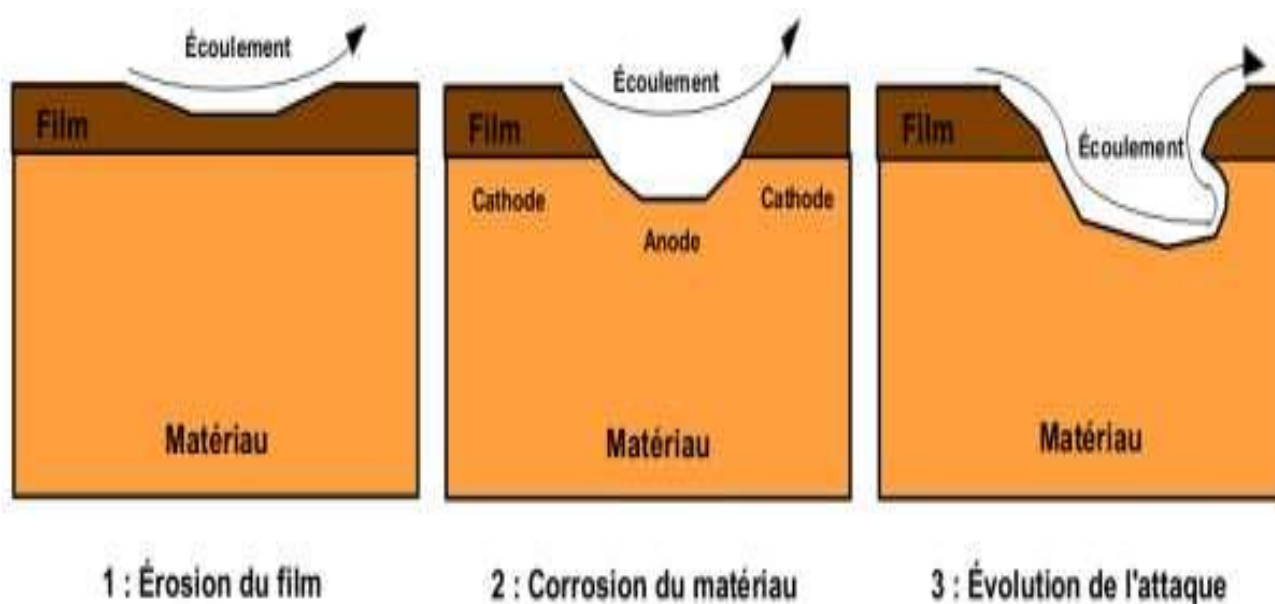


Figure II.11: Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion [23].

II.3.8 Mécanisme de la corrosion:

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique. Elle est due à une réaction d'oxydoréduction interraciale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau, oxygène, acides,...).

Cette réaction s'écrit de la sorte:



Où M : désigne le métal ; M^{n+} : l'ion correspondant ;

R_{ed} désigne l'espace réduite ; O_x^{z+} : l'oxydant associé.

Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique:

-La réaction anodique correspond à la dissolution du métal:



- La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction du proton H^+ en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutres ou basiques).

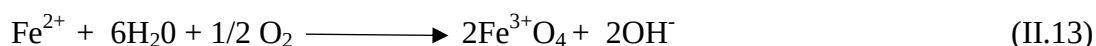
La réaction de corrosion de base est une oxydation du fer, c'est-à-dire une perte d'électrons.



- ❖ La présence de l'eau oxygénée décompose cette réaction en deux réactions partielles: la réaction anodique (II.11) et la réaction cathodique (II.12), qui ont eu lieu instantanément sur des sites adjacents en formant des cellules électriques séparées (régions cathodiques et anodiques).



La réaction successive (II.13) qui a eu lieu est une oxydation du fer bivalent (Fe^{+2}) en fer trivalent (Fe^{+3}).



- ❖ La présence des acides dans le milieu augmente l'agressivité des attaques de ce dernier envers le métal. Dans le pétrole brut et ses dérivés, on peut trouver une grande quantité et variété d'acides. Parmi les acides qui causent d'énormes problèmes de corrosion dans les systèmes de production, de transport et de stockage des hydrocarbures, les gaz acides tel que: CO_2 et H_2S .

- Le gaz carbonique joue un rôle principal dans les attaques des installations en acier.
- La dissolution du CO_2 dans l'eau fait augmenter la concentration des ions H^+ du milieu corrosif, conduisant à des pH acides, et provoque une corrosion chimique appelée: corrosion douce ou «Sweet corrosion » dans le cas d'installation de gaz. D'après les études faites par R.L .Martin, S.Nesic et S. Wang, il ressort que la corrosion par CO_2 conduit, en fonction du pH, à la formation d'une couche protectrice, semi protectrice ou non protectrice de FeCO_3 [32].

II.3.9. Principes de la corrosion

Comme toute réaction chimique, une réaction de corrosion doit être envisagée sous deux aspects: thermodynamique et cinétique.

II.3.9.1. Thermodynamique de la corrosion

Une telle étude d'un processus de corrosion permet de déterminer les domaines de formation des différentes espèces possibles et d'en déduire les conséquences.

- Diagramme pH-tension (Diagramme de POURBALX) :

Cette étude repose sur l'application de la formule classique de Nernst donnant la tension d'oxydoréduction d'un système.

Selon la solubilité des corps formés en présence d'eau, on déduit des domaines théoriques de situation du métal. Ainsi pour le fer on trouve:

> **Domaine de corrosion:** où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes solubles.

> **Domaine de passivation:** où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu ambiant. C'est le domaine où le métal est protégé contre la solution si le film se forme d'une manière uniforme, s'il reste adhérent et si mécaniquement rien ne vient le détruire.

> **Domaine d'immunité:** où le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder. Les réactions d'oxydation n'étant plus possible; c'est le domaine de la protection cathodique.

Ces trois domaines et les circonstances (pH et tension) qui les définissent peuvent être établis pour tous les métaux purs, en particulier pour le plomb, l'aluminium et le cuivre.

II.3.9.2 Cinétique de la corrosion

Les vitesses effectives des réactions de corrosion sont données par l'étude des courbes de polarisation de chacune de ces dernières [24].

II.4 Protection contre la corrosion

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

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes:

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

Des mesures préventives, prises au bon moment, permettent d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela souvent sans frais supplémentaires [33].

II.5. Définition d'un inhibiteur

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement [23].

II.5.1 Les propriétés des inhibiteurs

- Doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier,
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement,
- Être efficace à faible concentration,

- Être stable en présence d'autres constituants,
- Être stable dans le domaine de températures utilisé [34].

II.5.2 Domaines d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

II.5.3 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

II.5.3.1 Par domaine d'application: dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer: les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux.

II.5.3.2 Par réaction électrochimique partielle

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur:

II.5.3.2.1 Les inhibiteurs anodiques: ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisé, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier.

II.5.3.2.2 Les inhibiteurs cathodiques: induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH⁻ sur les cathodes.

II.5.3.2.3 Les inhibiteurs mixtes: ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique diminue la densité de courant cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions mais il influe peu sur le potentiel de corrosion.

II.5.3.3 Par mécanisme réactionnel : d'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition:

- Par adsorption, par passivation,
- Par précipitation d'un film,
- Par élimination de l'agent corrosif.

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques [35].

Chapitre III:

**Les méthodes de mesure
électrochimiques**

Chapitre III: Méthodes de mesure électrochimique de la corrosion

III.1 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts: Les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III.1.1 Méthodes stationnaires

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

III.1.1.1 Évolution du potentiel libre (E_{corr})

Le suivi temporaire 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 stationnaire, 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 III.1) [36,37].

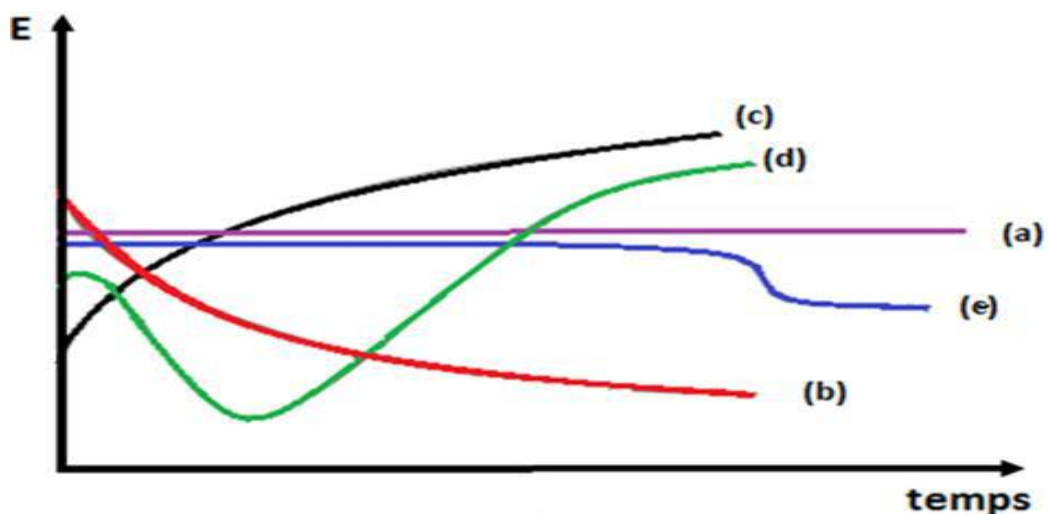


Figure III.1: Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert rencontrées habituellement [36].

- (a): Le potentiel est constant ; l'interface ne se modifie pas au cours de temps.
- (b): Le potentiel ne fait que décroître; le matériau devient de moins en moins noble, par exemple attaque continue du métal.
- (c): Le potentiel croît; le matériau se passive, il s'anoblit. Ceci peut être dû à la présence des produits de corrosion formés en surface.
- (d): La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée.
- (e): L'interface métal/électrolyte, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

III.1.1.2 Polarisation potentiodynamique (méthode des droites de Tafel)

Cette méthode permet la détermination rapide de la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de films protecteur. Mais reste insuffisante pour caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles ayant des cinétiques différentes. Le principe repose sur une cinétique d'activation des réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans le processus de corrosion.

Dans ce cas, la relation courant-tension de Butler-Volmer est appliquée [38,39]:

$$I_{réaction} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha n F (E - E_{corr})}{RT}} - e^{\frac{-\beta n F (E - E_{corr})}{RT}} \right) \quad (III.1)$$

La courbe de polarisation $I = f(E)$ présente pour des potentiels éloignés du potentiel de corrosion domaine anodique ou domaine cathodique ($|η| \gg 100 \text{ mV}$), une portion linéaire dite droite de Tafel dont les pentes sont proportionnelles aux coefficients de transfert α et β .

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion, tel schématisé sur la figure III.2.

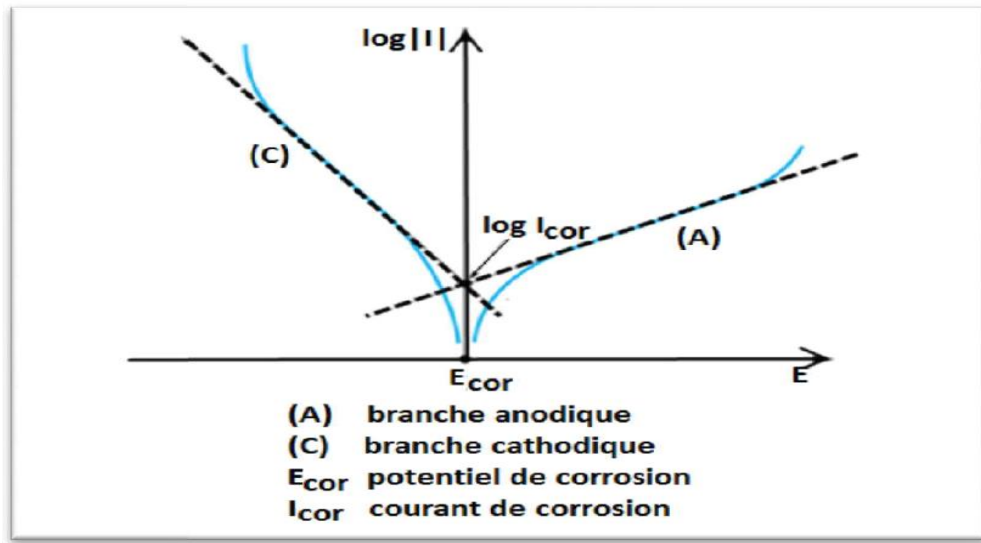


Figure III.2: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel [39]

- **Polarisation anodique**

Pour $E \gg E_{corr}$, on peut négliger le terme cathodique de l'équation Butler simplifiée et devient:

$$I = I_a = I_{corr} e^{\frac{\alpha n F (E - E_{corr})}{RT}} \quad (III.2)$$

Soit en terme logarithmique décimal:

$$\log I = \log I_{corr} + \frac{\alpha n F (E - E_{corr})}{2.3 RT} \quad (III.3)$$

$$E - E_{corr} = a + b_a \log I$$

D'où: b_a constante anodique de Tafel tel que:

$$b_a = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \quad (III.4)$$

- **Polarisation cathodique**

Pour $E \ll E_{corr}$, la réaction anodique est négligeable, l'équation de Butler –Vollmer s'écrit:

$$I = I_c = I_{corr} e^{-\frac{\beta n F (E - E_{corr})}{RT}} \quad (III.5)$$

Qui deviendra en terme logarithmique décimal:

$$E - E_{corr} = b - b_c \log |I| \quad (III.6)$$

Avec, b_c constante cathodique de Tafel tel que :

$$b_c = \frac{2.3RT}{\beta n F} \quad (III.7)$$

L'extrapolation de ces droites à E_{corr} , permet d'atteindre l'intensité du courant de corrosion (I_{corr}) comme le montre la figure III.2. A ce point on a:

$$I = I_a + I_c = 0 \Rightarrow I_a = |I_c| = I_{corr} \quad (III.8)$$

Dans la plupart des cas, la réaction cathodique de corrosion ne modifie pas substantiellement la surface de l'électrode de travail (production de l'hydrogène actif). Par contre, la réaction anodique comprend souvent une étape de dissolution de l'électrode et de dépôt d'oxyde qui modifie la surface de travail métal-solution.

➤ Domaines d'application et limite de la méthode

Cette méthode est pertinente dans la zone d'activation mais lorsque la passivation du métal a lieu, la loi de Tafel ne s'applique pas [40].

L'écart d'erreurs du courant de corrosion et du potentiel de corrosion provient de plusieurs phénomènes tel que: la contribution de la chute ohmique, le transfert de matière, la complexité des réactions, l'activité de la surface, la formation du film superficiel.

Ces effets réduisent les régions rectilignes et rendent l'extrapolation difficile [41].

III.1.1.3 Résistance de polarisation

La méthode de polarisation linéaire est supposée être en mesure de s'affranchir de ces obstacles; car elle ne considère qu'un domaine limité, au voisinage immédiat du potentiel de corrosion E_{corr} [42].

En 1938, Wagner et Traud ont été les premiers qui ont développés la théorie du potentiel mixte pour les réactions électrochimiques et indiquent qu'en limitant la polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion $\mp 20\text{mV}$, il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodique et d'assimiler la courbe $I = f(E)$ à une droite (Figure III.3) [43].

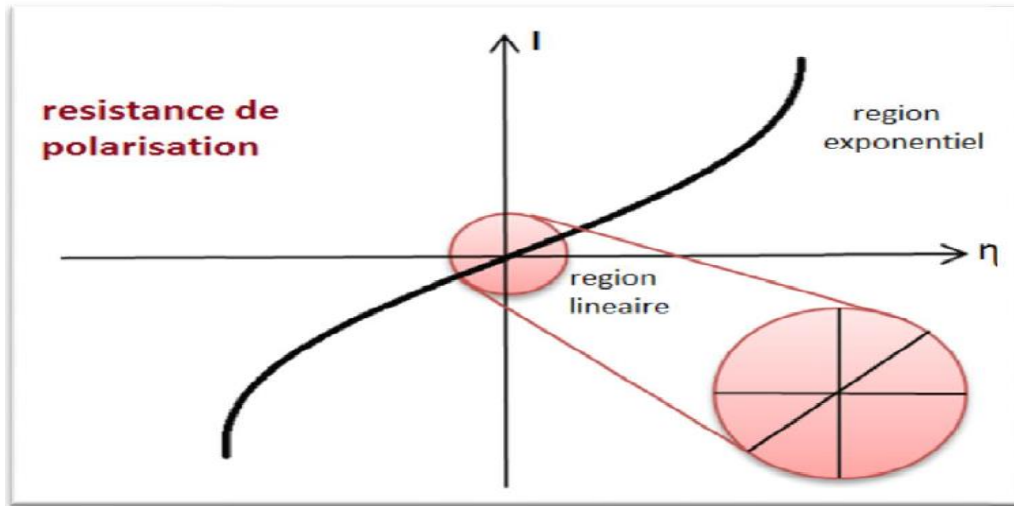


Figure III.3: Courbe $I=f(\eta)$ illustre le domaine linéaire de la résistance de polarisation autour du potentiel de corrosion [42].

En 1957 Stern et Geary ont établi une relation en appliquant un développement limité au premier ordre de l'expression de Butler au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} :

On a:

$$e^{\frac{2.3\eta}{b_a}} = 1 + \frac{2.3\eta}{b_a} \quad \text{et} \quad e^{-\frac{2.3\eta}{b_c}} = 1 - \frac{2.3\eta}{b_c} \quad (\text{III.9})$$

D'où la formule de Stern et Geary:

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \frac{I}{\eta} \quad (\text{III.10})$$

En pratique, on préfère utiliser le rapport (η/I) que Stern a appelé « résistance de polarisation »:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{E_{corr}} \quad (\text{III.11})$$

Le courant de corrosion relié à la résistance de polarisation, est donné par la relation Stern et Geary:

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Où } I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{III.13})$$

Avec :

$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)}$: est la constante de Stern Geary et peut être déterminé en utilisant les coefficients de Tafel anodique (b_a) et cathodique (b_c).

Elle permet de calculer le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné à partir de la valeur de R_p , tangente à l'origine de la courbe intensité-potentiel du système considéré. L'avantage de cette technique est sa rapidité car l'expérience ne porte que sur une faible étendue de potentiel de $\pm 20\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion E_{corr} et permet de tracer la courbe dans les conditions quasi-statiques d'équilibre [44].

➤ **Domaine de validité de la méthode**

L'équation de Stern et Geary n'est valable que dans les cas de corrosion généralisée sous contrôle d'activation; elle ne constitue pas un moyen sûr pour évaluer des vitesses de corrosion localisée (piques, corrosion sous contraintes,...). Certains auteurs ont montré que les courbes de polarisation ne sont linéaires que dans un domaine de potentiels de $\pm 10\text{mV}$, et présentent une erreur de 1.8% [45].

III.1.2 Méthodes transitoires: Spectroscopie d'impédance électrochimique.

a) Définition:

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques inter faciales [46,47]. Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence: les phénomènes rapides (transfert de charge) se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transfert de masse) ont

lieu à basses fréquences. Elle permet, sous certaines conditions d'identifier les différentes étapes réactionnelles intervenant dans un mécanisme [48].

b) Principe

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires.

Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0), que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système. Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Temps (SLIT) (Figure III.4) [49].

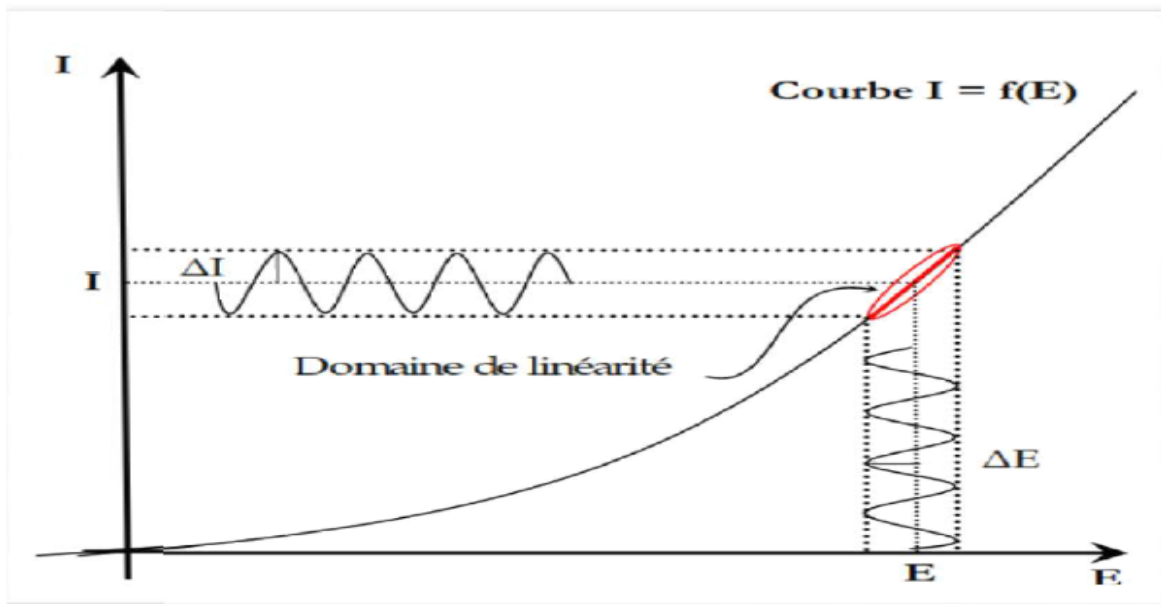


Figure III.4: Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement [50].

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$, ω étant la pulsation ($\omega = 2\pi f$) autour du point de fonctionnement (E_0, I_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z|e^{j\varphi} \quad (\text{III.14})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous la forme:

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + j Z_{Im}(\omega) \quad (\text{III.15})$$

Avec, $j = \sqrt{-1}$,

Z_{Re} la partie réelle et Z_{Im} la partie imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$.

$Z(\omega)$ est caractérisé par :

Son module:

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (\text{III.16})$$

Et sa phase:

$$\tan \varphi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} = \frac{1}{\omega RC} \quad (\text{III.17})$$

c) Représentation graphique

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert Z ($2\pi f$) sont couramment utilisées:

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire - $\text{Im } Z$ ($2\pi f$) en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re } Z$ ($2\pi f$). Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z$ ($2\pi f$)] ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence (f).

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. L'identification de certains phénomènes caractéristiques qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist et

Bode qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de double couche (C_{dc}) [51].

d) Circuit électrique équivalent

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou (CEE) où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique [52].

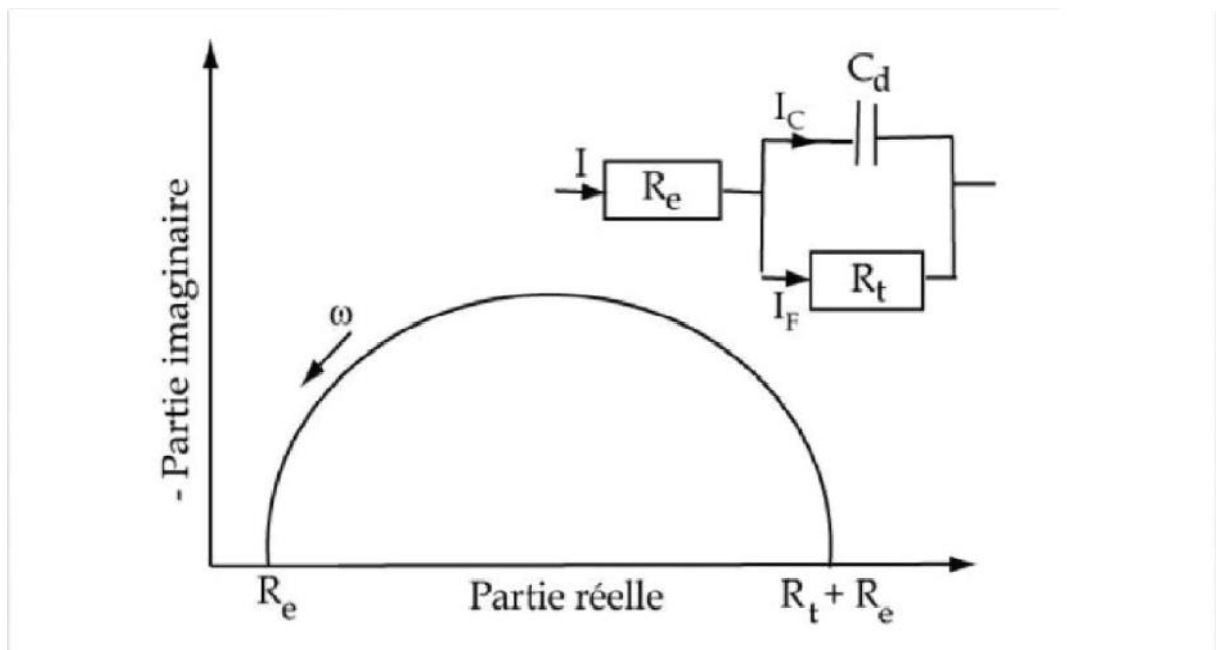


Figure III.5: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [53]

La résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie (R_e faible signifie une bonne conductivité). Elle représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe.

Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$) la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Cependant, lorsque la fréquence tend vers 0 ($\omega \rightarrow 0$) la valeur de l'impédance totale du système correspond à la somme des résistances de transfert de charge et celle de l'électrolyte.

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_{tc} conjointement à une diminution de C_{dc} . L'analyse des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist Z pour différentes concentrations en produit anti corrosion met bien en évidence la formation d'une couche protectrice [54].

Chapitre IV :

Partie expérimentale

Chapitre IV: Partie expérimentale

IV.1 Introduction

L'objectif principal de ce travail est l'étude comparative de l'effet corrosif des eaux de condensation sur trois nuances d'acier au carbone **API X-52, API X-60, API-X70**.

Pour cela nous avons fait d'abord la caractérisation chimique de l'eau de condensation à utiliser, cette eau a été prélevée des champs pétroliers de la région Gassi-Touil, afin de trouver sa composition chimique.

Puis, nous avons pris les compositions chimiques des différents aciers: **API X-52, API X-60, API-X70**, et étudier leur comportement en présence de l'eau de condensation en fonction de la température, en utilisant les différentes méthodes électrochimiques tel que : la polarisation, l'impédance, Tafel afin de montrer l'évolution de la leur corrosion, et enfin on a proposé d'utiliser un inhibiteur de corrosion pour limiter la corrosion.

IV.2 Présentation géographique de la région Gassi-Touil

Le champ de GT fait partie de la willaya d'Ouargla, il est situé à environ 150 Km au Sud-est de Hassi Messaoud à 1000 km d'Alger. Il est implanté au lieu-dit Hassi Touareg, sur la route nationale RN3 reliant Ouargla à In Amenas. Il s'étend sur une superficie d'environ 170Km de long et 105Km de large, son altitude moyenne est de 200m environ, le paysage constitué de plateaux de sable avec des cordons de dunes (Figure IV.1).



Figure IV.1: Situation géographique de la région GT
(Industrie pétrolière Hassi Messaoud)

IV.3. Montage expérimental

Durant nos différents essais et tests électrochimiques un montage de mesure électrochimique est utilisé.

➤ Chaîne de mesure électrochimique

La chaîne est donnée en figure IV.2 et comprend les composants suivants:

- **Potentiostat / galvanostat** de Type EGG model 273A. Il permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.
- **Électromètre** de Type EGG, model 273A. C'est l'élément qui canalise les différents branchements provenant de la cellule vers le potentiostat / galvanostat;
- **Analyseur de fonction de transfert** SOLARTON, modèle SI 1255. Il est nécessaire pour les mesures d'impédance électrochimique. Il permet d'imposer une excitation à l'aide d'un courant alternatif de faible amplitude sur une large gamme de fréquence.

- **Bouteille d'azote (N_2)** munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 bars et à pression de sortie réglable entre 1 et 12 bars, utilisée pour le traitement du milieu électrolytique (pour désaérer);
- **Bouteille d'oxygène** utilisée pour le traitement du milieu électrolytique.
- **Équipement informatique** comprenant un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données, permettant d'introduire les conditions opératoires, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques à l'aide de:
 - Logiciel 352 Softcorr III, pour les méthodes potentiodynamique,
 - Logiciel Z plot et Zview, pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.



Figure IV.2: La chaîne électrochimique utilisée.

➤ **Cellules électrochimiques**

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance de 1000 ml et munie de cinq orifices (Figure IV.3):

- L'orifice central est destiné au passage de l'électrode de travail en acier;
- Deux orifices, de part et d'autre de l'orifice central, qui sont destinées aux passages des électrodes auxiliaires en graphite;

- Un orifice pour le passage de l'électrode de référence au calomel saturé en KCl ;
- Un orifice pour le passage de gaz barboteur (N_2 et/ou CO_2).



Figure IV.3: Schéma de la cellule électrochimique.

- 1- Electrode de travail (acier),
- 2- Electrode de référence (ECS),
- 3- Contres électrodes (graphite),
- 4- Tube concentrique pour barbotage de N_2 et /ou CO_2 .

IV.4 La composition chimique de l'eau de condensation et du l'acier au carbone

IV.4.1 Analyse physico-chimique de l'eau de condensation de la région Gassi-Touil

Les résultats d'analyse de l'eau de condensation prélevée de la région de Gassi Touil /Hassi Messaoud sont donnés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Composition chimique de l'eau de condensation prélevée de la région de Gassi Touil.

Échantillons Paramètres	Composition
pH a 20 C°	5.8
Cations	mg/l
Ca ⁺⁺	1570 .8
Mg ⁺⁺	4473.8
Na ⁺	3595.5
K ⁺	1368.30
Sr ⁺⁺	349.30
Ba ⁺⁺	75
Fe ⁺⁺	3239.30
Anions	mg/l
Cl ⁻	101.230
SO ₄ ⁻⁻	205
Extrait sec mg/L	165.332

IV.4.2 La composition chimique des aciers au carbone API X60, API X70, API X52.

Les compositions chimiques des aciers au carbone API X60, API X70, API X52 sont représentées dans les tableaux IV.2, IV.3. IV.4 respectivement.

Tableau IV.2: Composition chimique de l'acier API X60 étudié.

Éléments	Al	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn
[%] en poids	<0,001	0,016	0,011	0,016	<0,001	<0,001	0,015	0,341
Éléments	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	W	C
[%] en poids	99,415	0,013	0,003	0,029	<0,001	0,004	0,001	0,140

Tableau IV.3: Composition chimique de l'acier API X70 étudié.

Éléments	Fe	Si	P	S	Co	Ni	Cr	Mn
[%] en poids	98,328	0,276	0,009	0,010	0,010	<0,001	0,018	0,908
Éléments	Cu	Nb	Mo	W	C			
[%] en poids	0,016	<0,001	0,003	0,001	0,1805			

Tableau IV.4: Composition chimique d'acier API X52.

Éléments	Fe	Si	P	S	Ni	Cr
[%] en poids	97.619	0.240	0.0017	0.0055	0.041	0.058
Éléments	Mn	Cu	C	Al	V	
[%] en poids	1.18	0.046	0.140	0.032	0.049	

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail se focalise sur l'étude du comportement électrochimique de trois aciers au carbone de nuances APIX52 –APIX60-APIX70 sous l'effet de la température dans les eaux de condensation.

Nous avons débuté notre manuscrit par un bref rappel sur le gisement de gaz naturel et l'eau de condensation, par la suite une partie consacrée à l'étude de la corrosion et ses différents types qui peuvent affecter les aciers au carbone, et une autre sur les méthodes électrochimiques.

Pour déterminer la cinétique du phénomène de corrosion, des méthodes basées essentiellement sur l'étude électrochimique telles que la protection cinétique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été employées afin de suivre ce phénomène sous l'effet de la température en présence des eaux de condensation.

Ce travail nous a permis de connaître la composition de l'eau de condensation, ainsi que la composition chimique des différents aciers au carbone utilisés APIX52, APIX60 et APIX 70. L'étude du comportement des aciers dans l'eau de condensation, nous a donné une idée sur les différentes méthodes électrochimiques de mesure de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et les alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. Les inhibiteurs contenant les groupements amines ou thiol, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

Enfin, ce travail nous a donné une expérience professionnelle dans le domaine de la corrosion, malgré que nous n'avons pas terminé notre travail expérimental à cause de confinement imposé par l'état en prévention contre le coronavirus (Covid 19).

Références bibliographiques

- [1]. **Cossé. R.** Techniques d'exploitation pétrolière: le gissement. Editions Technip. Paris, 1988.
- [2]. <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/gaz-naturel>.
- [3]. **Levorsen.A.I.** Geology of petroleum. San francisco, 1958.
- [4]. **Darouich. B, Tammam. A.** Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute. Université Paris 6. Thèse de doctorat, 2005.
- [5]. **Bordenave.J, Espitalie. L, Leplat. P, Oudin.JL.** Screening techniques for source rock evaluations. Paris: s.n., 1993.
- [6]. **Deniau. I.** Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Université Paris VI. Thèse de doctorat, 2002.
- [7]. **Tissot. B, Welte. D.** A New Approach to oil and gas exploration, Petroleum formation and occurrence. Springer, 1978.
- [8]. **Edine. B. F, Meharek. C.** Modélisation et caractérisation géochimique et géologique d'El Ariche el tahtania et de Hamadat el Guelta. USTHB. Mémoire d'ingénieur, 2014.
- [9]. **Alsaab. D.** Etude de la production et de la migration des hydrocarbures dans le bassin du Donets en Ukraine. Université Henri Poincaré, Nancy-I . Thèse de doctorat, 2007.
- [10]. **Lokata.E, Ediho. P.** Apport du plissement positif dans le piégeage des gisements d'hydrocarbures. Université de Kinshasa. Travail de fin de cycle, 2012.
- [11]. **Meziane.A, Droueche. S.** Etude géochimique du bassin de Ouad Mya. USTHB. Mémoire d'ingénieur, 2008.
- [12]. **Pons. M-I.** <http://www.universalis.fr/encyclopedie/geochimie/>. 2017
- [13]. **Belabbas, A.** Etude de lessivage des sols contaminés par les produits pétroliers dans le milieu saharien. Université Kasdi Merbah , Ouargla. Thèse de doctorat, 2016.
- [14]. **Soltani. M.** Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram⁻ négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Université Paris 6 . Thèse de doctorat, 2004.
- [15]. **Hassaine. A.** Biodégradation des hydrocarbures (Pétrole brut et Kérosène) par la Microflore microbienne des eaux de la région de Skikda. Université Badji Mokhtar - Annaba. Thèse de doctorat, 2015.

- [16]. **Salze. D.** Etude des interactions entre uranium et composés organiques dans les systèmes hydrothermaux. Université Henri Poincaré (Nancy 1). Thèse de doctorat, 2008.
- [17]. **Benchouk. A.** Bioremédiation des sols pollués de pétrole par les microorganismes indigènes et amélioration génétique de leur pouvoir. Université d'Ibn Badis Mostaganem. Thèse de doctorat, 2017.
- [18]. **Méhay.S.** Etude de pétroles biodégradés: L'isotopie du soufre comme outil de corrélation et marqueur de processus d'altération. Université Louis Pasteur de Strasbourg. Thèse de doctorat, 2006.
- [19]. **Hautevelle.Y.** Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du CallovoOxfordien de l'est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales. Université Henri Poincaré, Nancy I. Thèse de doctorat, 2005.
- [20]. **Mehenni. N.** Etude géochimique du permis de M'Zaid et du gisement de Hassi Messaoud. Rapport d'habilitation, DTD, 2009.
- [21]. **Chloé .L.** Sédimentologie de la matière organique dans les bassins profonds: cas du bassin arctique au Paléogène. Université Rennes 1. Thèse de doctorat, 2017.
- [22]. **Bernard. J, Michel. A, Philibert. J, Talbot.J.** Métallurgie Générale. Masson, 1991.
- [23]. **Bensabra. H.** Cours de Corrosion et Protection des Métaux. Département de Génie des Procédés – Université de Jijel, 2016
- [24]. **Dunod. Ed.** H-UHLIG, 5 (corrosion et protection). Paris, pp 87-102, pp 231-240. ISBN2-100-04191-6, 1970.
- [25]. **Olav Gartland. P.** Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, pp 83, 1998.
- [26] **Boumersbach. P, Dumont. C, Millet. J.P.** Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor, influence of temperature on the inhibition mechanism, meeting of the electrochemical society, Quebec City (CANADA), 15-20, 2005.
- [27] **Kane. R.D.** Experience survey on corrosion monitoring and mitigation technique for sweet well production, CLI International, INC HOUSTON TX, p 19, 2008.
- [28]. **Mezhoud. B.** Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers Université de Constantine. Thèse de magister, Algérie, 2011.
- [29]. **Fiaud. C, Lemaître. C, Pébère. N.** Corrosion et anticorrosion. Lavoisier, chapitre 13, Paris, 2002.
- [30]. **Khoukhi. F.** Étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz). Université de Boumerdes. Thèse de magister, 2008.

- [31]. **Fuvelle. C.** Introduction à la corrosion- forme et prévention. Guide pratique 2^{ème} édition, Centre Technique Des Industries Mécanique, 1988.
- [32]. **Kouache. A.** Ammonium quaternaire du platformat: synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier. Mémoire de magister. Université saad dahlab de Blida , 2011.
- [33]. **Landolt. D.** Corrosion et chimie de surfaces des métaux, première édition, 1993.
- [34]. **Rahmouni. K.** Corrosion of Copper in 3% Na Cl solution polluted by sulphide ions. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI, 2005.
- [35]. **Fiaud. C.** Inhibiteur de corrosion, Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, pp1-14, 2006.
- [36]. **Korichi. B.** Etude de comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium Al6061 dans le milieu NaCl, en présence et en absence d'un inhibiteur de corrosion (Tartrate de potassium-sodium), Thèse Doctorat, USTHB, 2012.
- [37]. **Scully. J.** Corrosion protection; principes fondamentaux, Masson, 1995.
- [38]. **Janssen. P. B, Peins. M.** Théorie de La Corrosion; Progress in Organic Coatings, 7, 113-139, 1979.
- [39]. **Catonné. J.C.** Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée, Techniques de l'ingénieur, 1991.
- [40]. **Devilliers.D.** Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques- Techniques de l'ingénieur, 1995.
- [41]. **Gabrielli. C.** Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques stationnaires, 2010.
- [42]. **Wagner. W. Z.** Traud; Electrochemi. 44 391-402, 1938.
- [43]. **Mitzithra. M.E, Deby. F, Balayssac. J.P, Salin. J.** Proposal for an alternative operative method for determination of polarization resistance for the quantitative evaluation of corrosion of reinforcing steel in concrete cooling towers, Nuclear Engineering and Design, 288, 42–55, 2015.
- [44]. **Poursaee. A.** Potentiostat transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete; Cement and Concrete Research, 40, 1451–1458, 2010.
- [45]. **Whitaker. G.C.** Corrosion et protection, Dunod, Paris, 1970.
- [46]. **Monk. P.M.S, Mortimer. R.J, Rosseinsky. D.R.** Electrochromism: Fundamentals and applications: Wiley-VCH, 2008.

- [47]. **Bard. A, Faulkner. L.** Electrochemical methods: Fundamentals and applications. John Miley & sons, Inc. 2001.
- [48]. **Rémita. E.** Étude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO₂ dissous. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. Thèse de Doctorat, 2007.
- [49]. **Larunto. R.** Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. Thèse de Doctorat, 2007.
- [50]. **Franger. S.** Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, Université Paris 6. Thèse de Doctorat, 2001.
- [51]. **Ribaut. C.** Élaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée. Université Toulouse III-Paul Sabatier. Thèse de Doctorat, 2008.
- [52]. **Meziane. M.** Comportement électrochimique des aciers au carbone en milieu aqueux saturé en CO₂; influence des inhibiteurs de corrosion. Thèse de Magister, Université USTHB, 1989.
- [53]. **Joseline. N.** Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens. Université des Antilles et de la Guyane à Cayenne. Thèse de Doctorat, 2013.
- [54]. **Morakchi1. K, Hamel. A, Zazoua. A, Kherrat. R.** Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement; Revue des Énergies Renouvelables, 11, 357 – 362, 2008.