



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMORATIQUE ET POPULAIRE  
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

## MEMOIRE

*Présenté dans le cadre de l'obtention du diplôme de Magister en Chimie  
Option : Sciences chimiques*

## THEME

*« Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion  
dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) ».*

*Présenté par : KHOUKHI FAIZA*

*Encadré par : Mr. M. BOUNOUGHAZ*

*Soutenu le :09/06/2008 devant le jury d'examen :*

**Mr. LOUHAB Krim**

**Mr. BOUNOUGHAZ Moussa**

**Mr. BENCHETARA Abdelkader**

**Mr. DJELALI Nacer Eddine**

**Mr. HAMMADI Mohamed**

**Professeur (UMBB/FSI)**

**Maître de Conférences (UMBB/FS)**

**Professeur (USTHB)**

**Professeur (UMBB/FS)**

**Professeur (UMBB/FS)**

**Président**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

**Examineur**

*Année universitaire : 2007/2008*

***Dédicaces  
et  
Remerciements***

*Je dédie ce modeste travail*

*A*

*« Tout ceux qui croient à la beauté de leurs rêves »*

## Remerciements

*Je souhaiterais remercier tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire :*

*Monsieur M.BOUNOUGHAZ qui n'a ménagé aucun effort pour m'orienter et me conseiller tout au long de la réalisation de ce travail par sa disponibilité et son immense savoir – faire.*

*Mme M. ABAD pour toute l'aide qu'elle a bien voulu me procurer tant sur le plan personnel que sous le cadre du présent travail.*

*Je tiens ensuite à remercier les membres du jury pour avoir examiné et commenté avec un très grand intérêt mon mémoire.*

*Les honorables professeurs accompagnateurs de ma formation, plus particulièrement :  
Mr N.E. Djelali, Mr A. Benrejdal, Mr D. Aliouche, Mr M. Hammadi, Mr M. Aliouat,  
Mr M. Berwez.*

*Le présent travail a été effectué au laboratoire de corrosion électrochimique au Centre de Recherche et Développement de la SONATRACH,*

*Mon plus grand respect va à Mr D. Mekkidaouaji pour m'avoir donné l'occasion de faire ce travail dans un contexte agréable.*

*Je tiens à remercier également le responsable de la direction traitement des hydrocarbures  
Mr A. Adjeb.*

*Ma profonde gratitude va à Mr Y. Zérarti.*

*Je remercie mes parents, ma sœur et mes frères, ma copine intime Boudieb Naima et Jimi pour m'avoir soutenu.*

# SOMMAIRES

<i>Listes des symboles et abréviations</i> .....	<i>I</i>
<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>II</i>
<i>Liste des figures</i> .....	<i>IV</i>
<i>Résumé</i> .....	<i>VIII</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>IX</i>
<i>Introduction</i> .....	<i>X</i>

## Chapitre 1. Etudes bibliographiques

1. Corrosion particulière rencontrée dans les installations pétrolières.....	1
1.1. Définition de la corrosion.....	1
1.2. Les facteurs de la corrosion.....	1
1.3. Corrosion particulière rencontrée dans les installations pétrolières.....	3
1.3.1. Corrosion par CO <sub>2</sub> « Sweet corrosion » .....	4
1.3.1.1. La pression partielle du CO <sub>2</sub> .....	5
1.3.1.2. Les carbonates de fer FeCO <sub>3</sub> .....	5
1.3.2. Corrosion par les composés sulfurés « Sour corrosion ».....	6
1.3.2.1. Mécanisme de la corrosion.....	6
1.3.2.2. La nature du film FeS.....	7
1.3.3. La corrosion dans les milieux multiphasiques.....	9
2. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteur.....	10
2.1. Les inhibiteurs de corrosion.....	10
2.1.1. Définition.....	10
2.1.2. Fonctions essentielles.....	10
2.1.3. Utilisations.....	11
2.2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....	11
2.3. Les classes d'inhibiteurs.....	12
2.3.1. Domaine d'application.....	13
2.3.2. Mécanismes réactionnels ( <i>adsorption ou formation de film</i> ).....	13
2.3.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	13
2.3.2.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	13
2.3.3. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique).....	14

2.3.3.1. Inhibiteurs anodiques.....	15
2.3.3.2. Inhibiteurs cathodiques.....	16
2.3.3.3. Inhibiteurs mixtes.....	17
2.4. Pouvoir protecteur.....	17
2.5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	18
2.5.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	18
2.5.2. Tracé des courbes stationnaires intensité – potentiel.....	18
2.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	19
2.6. Conclusion.....	19
3. Evaluation de la corrosion dans les milieux multiphasiques.....	20
3.1. Introduction.....	20
3.2. Potentiel de corrosion.....	20
3.3. Courbes de polarisation.....	21
3.3.1. Mesure de la vitesse de corrosion.....	22
3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	22
3.4.1. Introduction.....	22
3.4.2. Notions théoriques.....	23
3.4.3. Circuits équivalent.....	25
3.4.3.1. Circuit résistance pure.....	26
3.4.3.2. Circuit capacité pure.....	27
3.4.4. Avantages.....	29
3.4.5. Inconvénients.....	29

## ***Chapitre 2. Méthodes expérimentales***

2.1. Electrodes et électrolytes.....	30
2.1.1. Electrodes.....	30
2.1.1.1. Caractérisation de l'électrode de travail.....	30
2.1.1.2. Elaboration de l'électrode de travail.....	33
2.1.2. Electrolytes.....	34
2.1.2.1. Essai sans inhibiteurs.....	34
2.1.2.2. Essai avec inhibiteurs.....	35
2.2. Appareillages et procédures.....	36

2.2.1. Appareillages.....	36
2.2.2. Procédures.....	38
2.2.2.1. Mesure du potentiel à l'abandon (suivi du potentiel en circuit ouvert).....	38
2.2.2.2. Résistance de polarisation linéaire.....	38
2.2.2.3. Impédance électrochimique.....	39
2.3. Paramètres des essais électrochimiques.....	40

### ***Chapitre 3. Résultats et discussions***

3.1. Etude en l'absence d'inhibiteur.....	41
3.1.1. Le potentiel à l'abandon.....	41
3.1.2. Technique de résistance de polarisation.....	48
3.1.3. Technique de spectroscopie d'impédance.....	49
3.2. Etude en présence d'inhibiteur.....	56
3.2.1. Suivi des potentiels en fonction du temps pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion.....	56
3.2.2. Mesure de la résistance de polarisation linéaire.....	59
3.2.3. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	66
3.3. Détermination du coefficient de partage.....	71
3.3.1. Mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur A.....	73
3.4. Effet de la température.....	77
3.4.1. Résistance de polarisation linéaire.....	77
3.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	83

### ***Conclusion générale***

<i>Conclusion générale</i> .....	89
----------------------------------	----

### ***Annexes***

*Annexes*

### ***Références bibliographiques***

*Références bibliographiques*

## **Liste des abréviations**

<i>Abréviation</i>	<i>Signification</i>
AFNOR	Association Française de Normalisation
CE	Contre Electrode
DDP	Différence De Potentiel
ECS	Electrode au Calomel Saturé
IR	Infra Rouge
NACE	National Association of Corrosion Engineers
RE	Electrode de Référence
SIE	Spectroscopie d'impédance Electrochimique
WE	Electrode de travail (Work Electrode)

## **Liste des Symboles**

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité (Système International)</i>
A	Absorbance	-
C	Concentration	mol/m <sup>3</sup>
C <sub>dc</sub>	Capacité de double couche	C.m <sup>-2</sup>
E	Potentiel	V
E <sub>corr</sub>	Potentiel de corrosion	V
E°	Potentiel Standard d'électrode	V
i	Densité de courant	A.m <sup>-2</sup>
i <sub>corr</sub>	Densité de courant de corrosion	A.m <sup>-2</sup>
I	Intensité	A
M°	Métal	-
n	Nombre d'électrons	-
n°	Nombre d'électrons échangés dans une réaction élémentaire	-
R	Résistance	Ω
r	Vitesse de balayage	V.s <sup>-1</sup>
R <sub>p</sub>	Résistance de polarisation	Ω.cm <sup>2</sup>
S	Surface	m <sup>2</sup>
t	Temps	s
T	Température	K
U	Différence de potentiel	V
V <sub>corr</sub>	Vitesse de corrosion	mm/an
η	Surtension	V
θ	Taux de recouvrement	-
ρ	Masse volumique	Kg.m <sup>-3</sup>
φ	Déphasage	Rd
φ	Diamètre	m



## Liste des tableaux

### Chapitre 1.

<i>Tableau 1.</i> Les principaux facteurs de corrosion .....	1
--	---

### Chapitre 2.

<i>Tableau 2.1.</i> Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).....	30
<i>Tableau 2.2.</i> Teneurs conventionnelles des éléments d'additions dans l'acier.....	31
<i>Tableau 2.3.</i> Composition chimique préconisée par la spécification API 54 (1995).....	31
<i>Tableau 2.4.</i> Composition chimique de l'eau d'injection Barémien.....	34
<i>Tableau 2.5.</i> Composition chimique du condensât.....	34
<i>Tableau 2.6.</i> Propriétés physiques et chimiques des inhibiteurs A et B.....	35
<i>Tableau 2.7.</i> Les paramètres des essais électrochimiques.....	40

### Chapitre 3.

<i>Tableau 3.1.1.</i> Potentiel de corrosion de l'acier mesuré dans les différents milieux multiphasiques et à différentes températures.....	47
<i>Tableau 3.1.2.</i> Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de polarisation linéaire d'un acier au carbone de nuance N 80 immergé dans les différents milieux multiphasiques A, B, C, D mesurés aux températures de 20, 40, 60 °C.....	48
<i>Tableau 3.1.3.</i> Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance dans les différents milieux multiphasiques à différentes températures.....	55
<i>Tableau 3.2.1.a.</i> Potentiel de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion A à T = 20°C dans le milieu multiphasique A de l'électrode de travail en acier au carbone de nuance N80, temps de stabilisation de 2700s...57	57
<i>Tableau 3.2.1.b.</i> Potentiel de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion B à T = 20°C dans le milieu multiphasique A de l'électrode de travail en acier au carbone de nuance N80, temps de stabilisation de 2700s...59	59
<i>Tableau 3.2.2.a.</i> Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire Rp en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans le milieu multiphasique, rapport eau/huile est de 90/10 à T = 20°C.....	60
<i>Tableau 3.2.2.b.</i> Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire Rp en présence de l'inhibiteur de corrosion B dans le milieu multiphasique, rapport eau/huile est de 90/10 à T = 20°C.....	61

<b>Tableau 3.2.3.a.</b> Valeurs de divers paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à 90/10 en présence de l'inhibiteur A à T = 20°C.....	68
<b>Tableau 3.2.3.b.</b> Valeurs de divers paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur B à T = 20°C.....	69
<b>Tableau 3.3.</b> Paramètres de Langmuir pour l'inhibiteur A, milieu multiphasique, rapport eau/huile est de 90/10 en présence de 50 ppm d'inhibiteur.....	76
<b>Tableau 3.4.1.1.a.</b> Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire (Rp) en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans le milieu multiphasique, rapport (eau/huile) est de 90/10 à T = 40°C.....	78
<b>Tableau 3.4.1.1.b.</b> Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire (Rp) en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans le milieu multiphasique rapport (eau/huile) est de (90/10) à T = 60°C.....	79
<b>Tableau 3.4.1.2.a.</b> Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire (Rp) en présence de l'inhibiteur de corrosion B dans le milieu multiphasique rapport (eau/huile) est de (90/10) à T = 40°C.....	80
<b>Tableau 3.4.1.2.b.</b> Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire (Rp) en présence de l'inhibiteur de corrosion B dans le milieu multiphasique rapport (eau/huile) est de (90/10) à T = 60°C.....	81
<b>Tableau 3.4.2.1.a.</b> Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire (Rp) en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans le milieu multiphasique rapport (eau/huile) est de (90/10) à T = 40°C.....	84
<b>Tableau 3.4.2.1.b.</b> Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire (Rp) en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans le milieu multiphasique rapport (eau/huile) est de (90/10) à T = 60°C.....	86
<b>Tableau 3.4.2.2.a.</b> Paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur B à T = 40°C.....	87
<b>Tableau 3.4.2.2.b.</b> Paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur B à T = 60°C.....	88

# Liste des figures

## Chapitre 1.

- Figure 1.1.** Formation des couches barrières en milieu acide.....14
- Figure 1.2.** Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier.....15
- Figure 1.3.** Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier.....16
- Figure 1.4.** Module d'impédance partie imaginaire versus de la partie réelle de l'impédance.....26
- Figure 1.5.** Représentation graphique de l'impédance d'une résistance pure.....26
- Figure 1.6.** Représentation graphique de l'impédance d'une capacité pure.....27
- Figure 1.7.** Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et une capacité placées en série.....27
- Figure 1.8.** Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et une capacité en parallèle.....28

## Chapitre 2.

- Figure 2.1.** Aspect microstructural révélé par une attaque au Nital 3%, grossissement 1000, de l'acier au carbone de nuance N80.....32
- Figure 2.2.** Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.....33
- Figure 2.3.** Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.....37

## Chapitre 3.

- Figure 3.1.a.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique le rapport eau/huile est de 90/10 à différentes températures (20, 40,60°C).....42
- Figure 3.1.b.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique le rapport eau/huile est de 80/20 à différentes températures (20, 40,60°C).....42
- Figure 3.1.c.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique le rapport eau/huile est de 70/30 à différentes températures (20, 40,60°C).....43

<b>Figure 3.1.d.</b> Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique le rapport eau/huile est de 60/40 à différentes températures (20, 40, 60°C).....	43
<b>Figure 3.2.</b> Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans les différents milieux multiphasiques (A, B, C, D) à la température de 20°C.....	45
<b>Figure 3.3.</b> Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans les différents milieux multiphasiques (A, B, C, D) à la température de 40°C.....	45
<b>Figure 3.4.</b> Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans les différents milieux multiphasiques (A, B, C, D) à la température de 60°C.....	46
<b>Figure 3.5.</b> Diagrammes de Nyquist et Bode obtenus par l'électrode d'acier au carbone de nuance N80, en milieu multiphasique, rapport eau/huile (90/10) à différentes températures (20, 40, 60°C).....	50
<b>Figure 3.6.</b> Diagrammes de Nyquist et Bode obtenus par l'électrode d'acier au carbone de nuance N80, en milieu multiphasique, rapport eau/huile (80/20) à différentes températures (20, 40, 60°C).....	51
<b>Figure 3.7.</b> Diagrammes de Nyquist et Bode obtenus par l'électrode d'acier au carbone de nuance N80, en milieu multiphasique, rapport eau/huile (70/30) à différentes températures (20, 40, 60°C).....	52
<b>Figure 3.8.</b> Diagrammes de Nyquist et Bode obtenus par l'électrode d'acier au carbone de nuance N80, en milieu multiphasique, rapport eau/huile (60/40) à différentes températures (20, 40, 60°C).....	53
<b>Figure 3.9.</b> Vérification de la courbe d'impédance expérimentale avec celle simulée d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 à la température de 20°C.....	54
<b>Figure 3.10.</b> Circuit équivalent d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique (eau, huile, gaz) sans injection d'inhibiteur de corrosion.....	54
<b>Figure 3.11.</b> Evolution du potentiel en f (t) d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique, le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de différentes concentrations en inhibiteur A à la température de 20°C.....	56

<b>Figure 3.12.</b> Evolution du potentiel en $f(t)$ d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique, le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de différentes concentrations en inhibiteur B à la température de 20°C.....	58
<b>Figure 3.13.</b> Effet de la concentration de l'inhibiteur A sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de 20°C.....	59
<b>Figure 3.14.</b> Effet de la concentration de l'inhibiteur B sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de 20°C.....	61
<b>Figure 3.15.</b> Efficacité des inhibiteurs de corrosion A et B en fonction de différentes concentrations dans le milieu multiphasique A à la température de 20°C.....	62
<b>Figure 3.16.</b> Spectre infra rouge de l'inhibiteur de corrosion A.....	64
<b>Figure 3.17.</b> Spectre infra rouge de l'inhibiteur de corrosion B.....	65
<b>Figure 3.18.</b> Diagramme de Nyquist et de Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique, le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur A à différentes concentrations à la température de 20°C.....	67
<b>Figure 3.19.</b> Diagramme de Nyquist et de Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique, le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur B à différentes concentrations à la température de 20°C.....	69
<b>Figure 3.20.</b> Variation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion A en fonction du rapport C/ $\theta$ en milieu multiphasique (90/10) .....	76
<b>Figure 3.21.</b> Effet de la concentration de l'inhibiteur A sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de 40°C.....	77
<b>Figure 3.22.</b> Effet de la concentration de l'inhibiteur A sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de 60°C.....	78
<b>Figure 3.23.</b> Effet de la concentration de l'inhibiteur B sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de 40°C.....	79
<b>Figure 3.24.</b> Effet de la concentration de l'inhibiteur B sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de 60°C.....	80
<b>Figure 3.25.</b> Efficacité des inhibiteurs de corrosion A et B en fonction de différentes concentrations dans le milieu multiphasique A à la température de 40°C.....	82
<b>Figure 3.26.</b> Efficacité des inhibiteurs de corrosion A et B en fonction de différentes concentrations dans le milieu multiphasique A à la température de 60°C.....	82

- Figure 3.27.** Diagrammes de Nyquist et Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique, le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur A à différentes concentrations à la température de 40°C.....84
- Figure 3.28.** Diagrammes de Nyquist et Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique, le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur A à différentes concentrations à la température de 60°C.....85
- Figure 3.29.** Diagrammes de Nyquist et Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique, le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur B à différentes concentrations à la température de 40°C.....86
- Figure 3.30.** Diagrammes de Nyquist et Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique, le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur B à différentes concentrations à la température de 60°C.....87

## ***ABSTRACT***

*In* this work the techniques of electrochemical impedance spectroscopy (*EIS*) and the linear resistance polarization (*LRP*) were employed to study the mechanism of corrosion inhibitor in a medium multiphasic (water, oil and gas).

The experimental results prove that the layer of product of corrosion in a medium without inhibitor is non-productive in an environment of high temperature.

The effectiveness of the inhibitor increases with the increase in the temperature and reached almost 100 % for 20 ppm of inhibitor. The polarisation resistance of the steel increases with the growth of the oil phase in the medium.

The analysis of *LRP* suggests that the manner most possible to decrease the rates of corrosion can result from the effect to block the active sites on the surface of metal by the adsorbed molecules of imidazoline.

With the *EIS* one shows that with an increase in the concentration in inhibitor, the capacity of the double layer and the film capacity of inhibitor decrease abruptly, while resistance solution to explain by the reduction in the capacity of film and the reduction in the resistance of transfer of load.

The determination of the coefficient of division of the inhibitor between the two phases can explain the effectiveness of this last with various concentrations and various temperatures.

The adsorption of the inhibitor on the surface of the metal is made according to the model adsorption by the isotherm of Langmuir.

And finally the effect of the temperature on the effectiveness of the corrosion inhibitors in a medium multiphasic water, oil and gas has a relationship to the kinetics of the reaction of corrosion.

## ***RESUME***

Dans ce travail, nous avons utilisé les techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique (*SIE*) et de la résistance de polarisation linéaire (*RPL*) pour l'étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans un milieu polyphasique (eau, huile et gaz).

Les résultats expérimentaux obtenus montrent une vitesse de corrosion élevée en absence d'inhibiteur de corrosion dans le milieu et une couche de corrosion non protectrice. Le pouvoir inhibiteur de corrosion augmente avec l'élévation de la température et une efficacité de 100% est atteinte à la concentration de 20 ppm en inhibiteur de corrosion.

Les résultats obtenus par la technique de *RPL* montrent que la résistance de polarisation de l'acier ( $R_p$ ) croit avec l'augmentation du rapport de la phase huile du milieu multiphasique. L'élévation de  $R_p$  est provoquée par le blocage des sites actifs (anodiques et/ou cathodiques) de la surface métallique de l'électrode de travail en acier au carbone par suite de la formation d'une couche moléculaire de l'inhibiteur de corrosion adsorbée.

Les résultats obtenus par la *SIE* sont en accord avec la technique de *RPL* puisque, nous avons constaté l'augmentation des résistances de transfert de charge et la diminution de la capacité de double couche électrique au fur et à mesure de l'augmentation de concentration en inhibiteur de corrosion dans la solution.

L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal se fait selon le model d'adsorption de l'isotherme de Langmuir.

Nous avons montré que la détermination du coefficient de partage de l'inhibiteur dans les deux phases eau et huile est nécessaire afin de mieux évaluer l'efficacité en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion et en fonction de la température du milieu.



# ***Introduction***

# ***Introduction***

**D**ans l'industrie pétrolière et spécialement la production du pétrole et du gaz, la corrosion interne des canalisations et des collectes de surface en acier est un phénomène bien connu et constitue un sérieux problème.

Les solutions aqueuses des sels qui accompagnent la production des hydrocarbures tels que le pétrole, le condensât et les gaz, souvent chargés en  $CO_2$  et en  $H_2S$ , rendent ces milieux corrosifs pour le matériau avec lequel les équipements de production sont fabriqués. <sup>[1]</sup>

La corrosion multiphasique des systèmes de production, de transport et de stockage des hydrocarbures est un problème complexe qui dépend de la nature du brut, de la concentration en  $H_2S$  et en  $CO_2$ , du rapport de la phase aqueuse, sa teneur en sels et de la température. <sup>[2]</sup>

Les fluides corrosifs sont traités par les inhibiteurs de corrosion pour diminuer la vitesse de l'attaque corrosive des matériaux, surtout en présence de gaz dissous comme  $H_2S$  et  $CO_2$ . Par conséquent, la connaissance du mécanisme du processus d'inhibition de la corrosion est fortement souhaitable pour concevoir un choix approprié des inhibiteurs de corrosion. <sup>[3, 4]</sup>

Les inhibiteurs de corrosion considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion acide sont à base d'imidazoline ou d'amine quaternaire. <sup>[5, 6]</sup>

Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs.

Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité. <sup>[7]</sup>

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que *Langmuir*, *Frumkin*, *Flory* et *Huggins*. Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution dû à une distribution non – uniforme des charges électriques à l'interface métal – solution. [3, 6, 8]

Les données thermodynamiques et cinétiques permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs à la surface d'un métal. [8]

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs : du point de vue macroscopique elle dépend de la vitesse d'écoulement, de la chimie de la solution, de la température et de la pression. A l'échelle moléculaire, elle dépend du nombre de sites d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure électronique des molécules. [8]

Les études de *Mansfeld (1985)* précisent que l'inhibition d'interface présume une forte interaction entre le matériau métallique et l'inhibiteur de corrosion.

La couche bidimensionnelle d'adsorbant peut affecter les réactions de base de la corrosion de diverses manières :

Pour le premier cas, l'inhibition vient de la réduction de réaction sur la surface du métal corrodant, tandis que pour les deux autres modes, les effets d'inhibitions sont dus aux variations de l'énergie d'activation dans les réactions anodiques et cathodiques du processus de corrosion. [9]

En utilisant des méthodes électrochimiques *Cao (1996)* a étudié le mécanisme et l'efficacité de l'inhibition et il a montré que si le décalage du potentiel de corrosion dû à l'addition d'un inhibiteur de corrosion, l'inhibition est provoquée le plus probablement par un effet de blocage géométrique de l'espèce prohibitive adsorbée sur la surface du métal corrodant. [10]

Les deux principaux types d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion organique sur la surface du métal sont l'absorption physique ou électrostatique et l'adsorption chimique. [11]

Les études de Wang (1999) fournissent d'autres informations sur la configuration d'électrons de plusieurs inhibiteurs d'imidazoline ; après un calcul de corrélation entre la structure et le comportement moléculaire de l'inhibiteur de corrosion, on conclut que l'introduction de l'électron libérant le substituant ou le système de conjugaison sur l'atome de C renforcera remarquablement l'adsorption chimique de l'atome de N sur la surface du métal. [12]

La protection des aciers au carbone par des inhibiteurs organiques dans des milieux multiphasiques a fait l'objet de très peu d'études.

Ce projet de recherche vise l'étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion solubles dans l'huile, dans des milieux multiphasiques (eau, huile et gaz) dans les conditions similaires aux conditions réelles des unités industrielles par l'emploi des techniques électrochimiques (résistance de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique).

Ce qui nous permettra de comprendre le comportement électrochimique de chaque inhibiteur de corrosion dans les différentes phases et à l'interface métal / solution.

Les résultats obtenus par les techniques de mesure utilisées nous renseignent sur la corrosivité du milieu en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion dans le milieu corrosif (eau / condensât) afin d'évaluer le rapport de solubilité de l'inhibiteur (coefficient de partage).

*Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres et une conclusion générale.*

- *Le premier est consacré à une étude bibliographique.*
- *Le second chapitre traite des méthodes électrochimiques d'analyse ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.*
- *Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le 3<sup>ème</sup> chapitre.*
- *La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.*

# ***Chapitre 1***

## ***Etude Bibliographique***

# 1. Corrosion particulière rencontrée dans les installations pétrolières

## 1.1. Définition de la corrosion

La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides.

Compte tenu du nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique, la corrosion est un phénomène très complexe.

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface *métal / environnement*. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif. [13, 14]

## 1.2. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (*tableau 1*).

**Tableau 1 : Les principaux facteurs de corrosion.**

<i>Facteurs du milieu corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps.</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Concentration du réactif</li><li>• Teneur en oxygène</li><li>• pH du milieu</li><li>• Température</li><li>• Pression</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Composition de l'alliage</li><li>• Procédés d'élaboration</li><li>• Impuretés</li><li>• Traitement thermique</li><li>• Traitement mécanique</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Etat de surface</li><li>• Forme des pièces</li><li>• Emploi d'inhibiteur</li><li>• Procédés d'assemblage</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Vieillessement</li><li>• Tensions mécaniques</li><li>• Modification des revêtements protecteurs.</li></ul>

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 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 CO<sub>2</sub>. [15, 16]

- ***Effet 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. [17]

- ***Effet de l'acidité***

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. [18]

- ***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 réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée *couche de Nernst*, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire. [16]

- ***La salinité***

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution 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. [17]

### **1.3. Corrosion particulière rencontrée dans les installations pétrolières**

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

Cette corrosion apparaît quand l'eau contenue dans le brut ou le gaz naturel entre en contact avec la paroi métallique pendant un temps suffisant pour pouvoir amorcer une corrosion et ce quelque soit la teneur en eau de l'effluent. [19]

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. [20]

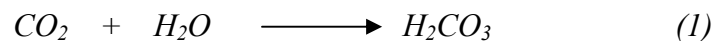


### 1.3.1. Corrosion par $CO_2$ « Sweet corrosion »

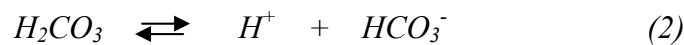
On a constaté qu'en dépit de l'absence d'oxygène dans les puits de condensation de gaz naturel, la surface des installations en acier est souvent fortement attaquée par les composés corrosifs des fluides (*eau,  $CO_2$  et acides aliphatiques légers*).

D'après les études faites par **R.L.MARTIN** et **S.NESIC** et **S.WANG** il ressort que le gaz carbonique joue un rôle principal dans ces attaques ; la pression partielle du  $CO_2$  peut être utilisée comme une mesure de l'activité du liquide de condensation.

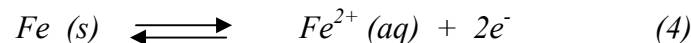
Quand l'anhydride carbonique se dissout dans l'eau, il se transforme en acide carbonique suivant la réaction (1)



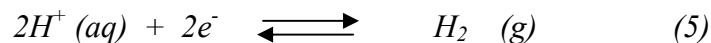
qui à son tour se met en équilibre avec les ions bicarbonate, carbonate et les protons, suivant les équilibres (2) et (3)



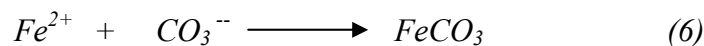
La réaction à l'anode :



La réaction à la cathode :



Produit de corrosion :



Le  $FeCO_3$  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  $CO_2$  est influencée par différents facteurs tel que le pH, la température et la composition du fluide. <sup>[19, 20, 21]</sup>

La dissolution de  $CO_2$  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  $CO_2$  dissous est proportionnelle à sa pression partielle suivant la loi de *HENRY*

$$\text{Solubilité de } CO_2 \text{ dissous} = K \cdot P(CO_2)$$

Donc la solubilité du  $CO_2$  augmente avec l'augmentation de la pression et diminue avec l'augmentation de la température. [21, 22]

#### **1.3.1.1. La pression partielle du $CO_2$**

**DEWAARD** et **WILLIAMS** ont montré par des essais de laboratoire que la corrosion augmente linéairement avec la pression partielle du  $CO_2$ , tout au moins, pour des pressions partielles allant de 0.5 bar à 1 bar pour un acier au carbone X52 poli. [23]

D'autre part, **RHODES** et **CLARCK** ont étudié un acier au carbone dans des solutions aqueuses contenant du  $CO_2$  dissous sous pression et à  $25^\circ C$  et ont montré que la vitesse de corrosion augmente rapidement avec la pression partielle de  $CO_2$  jusqu'à 21 atm. Et elle devient faible entre 21 et 30 atm. [24]

#### **1.3.1.2. Les carbonates de fer $FeCO_3$**

Plusieurs articles traitent de 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 les quels le film protecteur des carbonates ferreux est formé, qui peut réduire la vitesse de corrosion par  $CO_2$  en présence d'une pression partiel élevée en  $CO_2$ , l'eau de condensation dans 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. [25, 26]

- ***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. [27]

La corrosion par  $CO_2$  conduit à la formation d'une couche protectrice, semi protectrice ou non protectrice de  $FeCO_3$ , en fonction du  $pH$ . [28, 29]

**KERMANI** a travaillé sur les inhibiteurs de corrosion et a montré que les mêmes paramètres qui affectent la corrosion par  $CO_2$ , affectent aussi leur inhibition chimique. [29]

### ***1.3.2. Corrosion par les composés sulfurés « Sour corrosion »***

La teneur en soufre dans les bruts varie de 1.8 à 2.6 %. Le soufre est sous forme de sulfures organiques plus ou moins complexes dont les bases sont les triophènes, mercaptans, disulfures, etc. La corrosivité est variable selon la composition. [19]

Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études au sein des sociétés pétrolières et chaque composé a été relié à un indice chiffré permettant de le situer dans l'ordre de l'échelle de la corrosivité vis-à-vis de l'acier. [23]

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. [30]

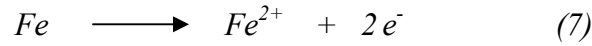
#### ***1.3.2.1. Mécanisme de la corrosion***

Le principal agent corrosif dans l'industrie du pétrole est l'hydrogène sulfuré qui provient à la fois du brut mais aussi principalement de la décomposition thermique des composés soufrés. [20]

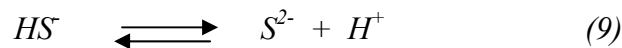
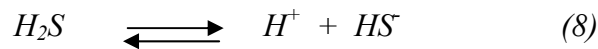
Cette corrosion est essentiellement fonction de la concentration en  $H_2S$  et de la température, mais elle est indépendante de la pression. <sup>[21]</sup>

Si la concentration en  $H_2S$  dans le gaz est supérieure à 0.5 mol/l et supérieure à 5 ppm dans l'eau la corrosion par  $H_2S$  est provoquée selon le mécanisme suivant :

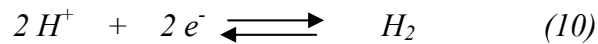
La réaction à l'anode :



Dissociation de  $H_2S$  :



La réaction à la cathode :



Réaction globale :



Dans le cas d'un mélange de  $H_2S$  et  $CO_2$  dont le rapport de la pression partielle des deux gaz est entre 20 et 500 ( $20 < P_{CO_2}/P_{H_2S} < 500$ ) le risque de corrosion devient élevé et les vitesses de corrosion prennent des valeurs importantes. Lorsque le rapport  $P_{CO_2}/P_{H_2S} < 20$ , le produit de  $FeS$  est prédominant, la nature protectrice du film de  $FeS$  formé dépend d'un certains nombre de paramètres. <sup>[31]</sup>

### 1.3.2.2. La nature du film $FeS$

**SARDISCO** et **WRIGHT** ont étudié l'interaction de l' $H_2S-CO_2-H_2O$  à 30°C sur la composition du film du produit de corrosion par  $H_2S$  en utilisant les rayons X. Ils ont trouvé que la composition et la nature du film de  $FeS$  a une relation avec la concentration de  $H_2S$  dans le mélange  $H_2S-CO_2$  en équilibre avec la solution corrosive.

A une  $C < 0.1$  PSia en  $H_2S$ , le film protecteur formé est composé de la pyrite ( $FeS_2$ ), Troilite ( $FeS$ ) et Mackinawite ( $FeS_{1-x}$ ). La vitesse de corrosion durant 40 heures dans l'eau donne une vitesse de corrosion de 1.7 mm/an. La présence d'une  $C > 0.1$  PSia en  $H_2S$ , le film formé est non protecteur est composé de Pyrite et une partie prédominante de Mackinawite. La vitesse

de corrosion augmente à  $10 \text{ mm/an}$ . Dans ce cas là l'épaisseur de la couche de  $FeS$  augmente avec la concentration en  $H_2S$ . [32]

- ***Effet des chlorures.***

D'après **SHANNON** et **BOGGS** la présence des chlorures empêche la formation du film de sulfure de fer sur l'acier au carbone, dans des solutions contenant entre 1 à 20% de chlorure de sodium et en présence de  $540 \text{ ppm de } H_2S$  dans la phase aqueuse.

La vitesse de corrosion dans une solution sans  $NaCl$  est de  $21,6 \text{ mm/an}$  elle passe à  $25.6 \text{ mm/an}$  dans une solution avec 1% de  $NaCl$  et  $29.5 \text{ mm/an}$  dans une solution de 18% de  $NaCl$ . [33]

- ***Effet du pH***

**SARDISCO** et **PITTS** ont étudié l'effet du  $pH$  sur la nature protectrice du film de sulfure ferreux  $FeS$ .

Le film protecteur formé à  $pH$  variant entre 6.5 et 8.8 est considéré d'une couche de *Mackinawite* prédominante. Tandis que la plupart des films protecteurs formés à  $pH$  variant entre 4.0 et 6.3 contiennent la *Pyrite* et *Troilite* et *Mackinawite*. [34]

- ***Effet de L'agitation***

**MILLIAMS** et **KROESE** ont montré par des études sur l'effet de la température, la concentration des chlorures et le dioxyde de carbone sur la vitesse de corrosion en présence de  $H_2S$  que les coupons d'acier en rotation ont une vitesse de corrosion plus élevée que ceux utilisées dans le même test mais sans rotation. [35]

### 1.3.3. La corrosion dans les milieux multiphasiques

La corrosion provoquée par l'écoulement multiphasique a été étudiée la première fois par **SYDBERGER** (1987). Trois mécanismes de corrosion ont été décrits : le transfert de masse, le transport de charge, et la corrosion érosion. <sup>[36]</sup>

Le mécanisme de la corrosion par l'anhydride carbonique sur l'acier au carbone dans différentes conditions de pH, de température, de pression dans des milieux multiphasiques (*eau + huile*), a été étudié dans le passé. <sup>[37]</sup>

Ces travaux ont été réalisés par **DE WAARD** et **MILLIAMS** (1975). <sup>[23]</sup> **IKEDA** et *d'autres* (1985) <sup>[38]</sup>, **DE WAARD** et **LOTZ** (1993). <sup>[39]</sup>, **DE WAARD** et **LOTZ** et **DUGSTAD** (1995). <sup>[40]</sup> Ils ont proposé des modèles pour prévenir la corrosion par l'anhydride carbonique. La plupart de ces études ont été cependant entreprises dans les laboratoires.

**BOCKRIS** et *d'autres* (1962) ont prouvé que l'étape de contrôle dépend du *pH*. La réaction globale est donnée par :



Pour un *pH* < 4, celui des puits de gaz, **NESIC** (1995) estime que la réduction extérieure de l'ion d'hydrogène en hydrogène est dominante. <sup>[42]</sup>

La vitesse de corrosion est mesurée par des méthodes électrochimiques, telle que la résistance électrique. Sur site on détermine les caractéristiques du fluide (exp. Type d'écoulement, le film liquide).

La prévision du taux de corrosion est une tâche très difficile, particulièrement si les écoulements sont des mélanges de plusieurs phases.

Dans beaucoup de cas, le niveau de corrosion est estimé en mesurant la concentration des ions ferreux dans les pipelines. <sup>[43]</sup>

## **2. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs**

### **2.1. Les inhibiteurs de corrosion**

#### **2.1.1. Définition**

*La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est " une substance qui on diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ".* [44]

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal. [45]

#### **2.1.2. Fonctions essentielles**

*Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.*

*Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.* [11]

*Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non-toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables et enfin un inhibiteur doit être peu onéreux.* [1, 46]

### 2.1.3. Utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- *Le traitement des eaux* (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- *L'industrie du pétrole*: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations;
- *Les peintures* où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux. <sup>[47]</sup>

### 2.2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et de la nature du métal à protéger.

Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion:

- *La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).*
- *L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal). <sup>[47]</sup>*



On peut concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :

- *L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, c'est le cas des milieux acides.*
- *Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.*
- *La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres. [11]*

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- *Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion);*
- Et*
- *Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure interfaciale).*

Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH des milieux. [11, 47]

### **2.3. Les classes d'inhibiteurs**

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaines d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et / ou formation d'un film).

- Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes). [9, 45, 48, 49]

### **2.3.1. Domaine d'application**

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application, en milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides d'acidification et de stimulation.

Dans ces milieux, la surface des métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde), elle peut être recouverte plus au moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé. [50, 51]

### **2.3.2. Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film)**

#### ***2.3.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique***

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.

L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de *Van Der Waals* entre l'inhibiteur et le métal. [6, 11, 48, 52]

#### ***2.3.2.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat***

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition « *d'interphase* » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (*Métal / oxyde*) et (*oxyde / électrolyte*), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité. [9, 11, 53 - 55]

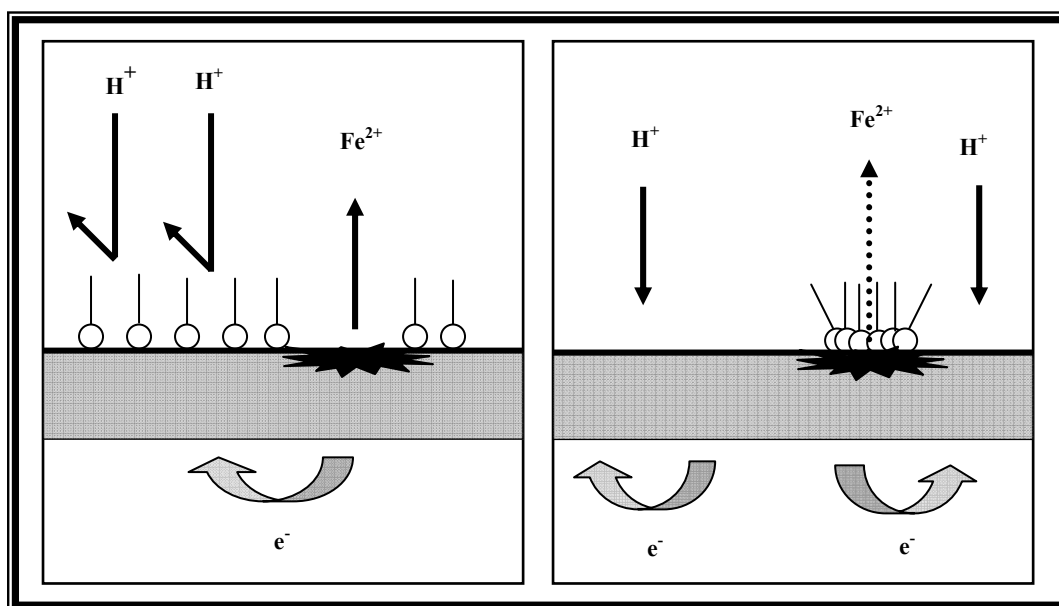
### 2.3.3. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)

La corrosion peut être déclenchée en présence d'une cellule composée d'anode, de cathode, d'un électrolyte et d'un conducteur électrique.

L'ajout de l'inhibiteur de corrosion doit ralentir la corrosion par :

- L'augmentation de la polarisation anodique (inhibiteur anodique ou anionique)
- L'augmentation de la polarisation cathodique (inhibiteur cathodique ou cationique)
- L'augmentation de la résistance électrique du circuit par la formation d'un dépôt sur la surface du métal. [56]

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide) ; ces mécanismes sont présentés dans la figure (1.1) [11]



a- Blocage des sites cathodiques

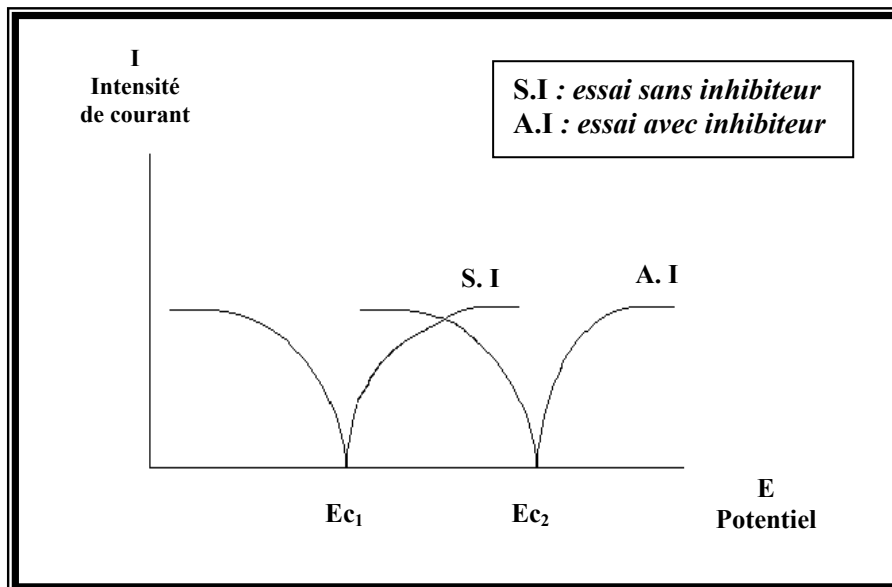
b- Blocage des sites anodiques

Figure 1.1. Formation des couches barrières en milieu acide. [11]

### 2.3.3.1. Inhibiteurs anodiques

L'effet inhibiteur est déterminé par le tracé de courbes de polarisation de l'acier dans un milieu approprié.

L'ajout dans le milieu d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la courbe de polarisation initiale comme indiqué sur *la figure 1.2*



Les inhibiteurs anodiques causent un large déplacement du potentiel de corrosion dans le domaine cathodique. Ce type d'inhibiteur peut être dangereux et ils doivent être utilisés avec beaucoup de précautions.

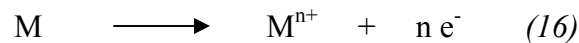
L'addition d'inhibiteur, en réduisant la surface anodique sans modifier la densité de courant de corrosion conduit à une corrosion profonde, donc plus dangereuse. C'est la corrosion par piqûre. [52, 56, 57]

### 2.3.3.2. Inhibiteurs cathodiques

En milieu acide, les ions  $H^+$  sont réduits selon les réactions 12 et 13 ci dessous :



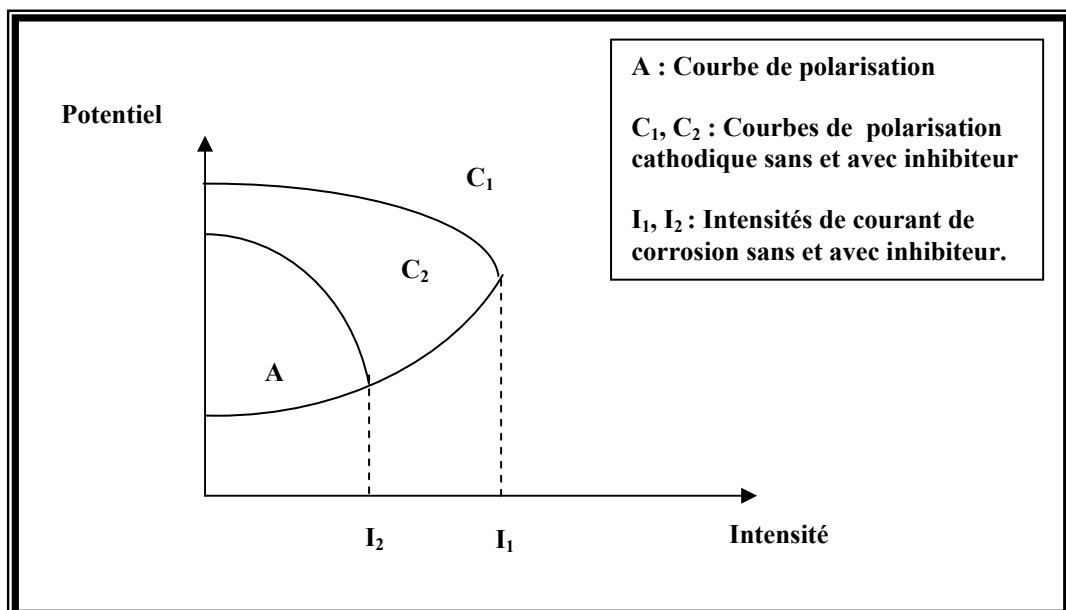
Les électrons sont fournis par l'anode suite à la dissolution du métal (Réaction 14)



Les inhibiteurs cathodiques interfèrent avec les réactions (14) et (15), le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble qui empêche l'accès de l'électrolyte aux sites cathodiques, les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Les inhibiteurs cathodiques, bloquent la corrosion en agissant sur la cathode.

La courbe de polarisation cathodique s'infléchit vers le bas, et le courant de corrosion est réduit. *Figure (1.3).* [52, 56- 59]



*Figure 1.3. Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier.* [57]

### 2.3.3.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique).

La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion. [56, 58]

## 2.4. Pouvoir protecteur

Quel que soit le mécanisme avec lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou la vitesse de corrosion).

Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation 1.1.

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = \frac{(i_{Corr} - i_{Corr}^{Inh})}{i_{Corr}} \cdot 100 \quad (1.1). \quad [60]$$

$i_{Corr}$  et  $i_{Corr}^{Inh}$  représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, en utilisant des techniques électrochimiques. [11, 60]

## 2.5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser :

a/ *Sur une surface métallique propre,*

b/ *Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.*

La plupart des essais électrochimiques de laboratoire sont en général très difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels par suite de la formation d'une couche de produits identique à celle formée dans des milieux naturellement.

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

Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes. [57, 61, 62]

### 2.5.1. Mesure du potentiel de corrosion

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel. [63]

### 2.5.2. Tracé des courbes stationnaires intensité – potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaire anodique et cathodique de l'électrode de travail.

- L'interprétation de la courbe  $I = f(E)$  doit être faite en tenant compte des possibilités suivantes : Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être

modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué.

- Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution réelle du métal. <sup>[57]</sup>

### 2.5.3. Mesure de la résistance de polarisation linéaire

Elle consiste à réaliser un balayage de potentiel au voisinage du potentiel de corrosion de l'électrode de travail. Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin pour chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi, dans le temps, du comportement de l'inhibiteur. <sup>[63]</sup>

### 2.5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $I = f(E)$  et permet une analyse complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (*transfert de charge, diffusion, adsorption...*) est bien élucidé. Les valeurs de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation permettent de calculer la vitesse de corrosion. <sup>[63, 64]</sup>

## 2.6. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention sur le milieu corrosif. Le contrôle de la corrosion devient facile à mettre en œuvre et peu onéreux.

Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.



## 3. Evaluation de la corrosion dans les milieux multiphasiques

### 3.1. Introduction

L'application chimique des inhibiteurs de corrosion est adoptée par les processus de productions industrielles de brut et de gaz. Leur utilisation dans le domaine pétrolier est très difficile, parce que la plupart de ces inhibiteurs sont solubles dans l'eau et dans l'huile.

La chimie des inhibiteurs de corrosion spécifique pour la production de gaz et d'huile n'a pas évoluée pendant les 40 dernières années. Le développement des produits, dans la plupart des cas est constitué de formulations intelligentes.

Les méthodes et les techniques utilisées pour évaluer l'inhibiteur de corrosion sont la mesure du potentiel de corrosion, la résistance de polarisation linéaire et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).<sup>[65-67]</sup>

### 3.2. Potentiel de corrosion

Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox  $M^{n+}/M$  est un paramètre thermodynamique, lié à l'enthalpie libre de la réaction électrochimique et correspondant au transfert des  $n$  électrons. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et les ions en solution et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau.

En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les

potentiels d'équilibre des diverses réactions : c'est le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  ou le potentiel mixte. [58,68]

Afin de mesurer ce potentiel, on fait appel à la méthode dite *potentiométrique*, elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps  $E = f(t)$ . Ce potentiel est appelé aussi « *potentiel au repos* » ou « *potentiel en circuit ouvert* ».

En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Le suivi du potentiel en fonction du temps, permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et/ou équilibre et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la « *réactivité* » ou à la « *passivité* ».

Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température du milieu. [69]

### 3.3. Courbes de polarisation

Une réaction électrochimique se déroulant à la surface d'une électrode est gouvernée par la surtension  $\eta$  appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution  $E$  est le potentiel libre de la réaction  $E_{\text{éq}}$ . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel  $E$ , représentée par une courbe  $I = f(E)$ , qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail  $WE$  et une électrode de référence  $RE$ .

Un courant stationnaire s'établit après un certain temps de (*quelques minutes à quelques heures*). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode  $CE$  (*ou électrode auxiliaire*). [68, 70]

D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante.

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation).
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou de produit de réaction. [71]

### 3.3.1. *Mesure de la vitesse de corrosion*

La vitesse de corrosion s'obtient par extrapolation de la valeur de la résistance de polarisation selon l'équation (1). La résistance de polarisation est mesurée grâce à une polarisation linéaire qui est une technique simple et peu perturbatrice pour l'électrode de travail en acier.

Les courbes, approximativement linéaires, caractérisent la variation de courant en fonction du potentiel pour de faibles variations de ce dernier ( $\Delta E \sim 10mV$ ) autour du potentiel de corrosion. La résistance de polarisation,  $R_p$  et le courant de corrosion,  $i_{corr}$ , sont ensuite déterminées à partir de la relation suivante :

$$R_p = (dE/dI)_{E_{corr}} = \beta / i_{corr} \quad (1)$$

Le coefficient  $\beta$ , constante de Stern – Gerry, est considéré dans les études électrochimiques, lorsque la résistance de polarisation est assimilable à la résistance de transfert de charge, et la variation du potentiel comme étant comprise entre 20 et 30mV. [70]

## 3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique

### 3.4.1. *Introduction*

Le transfert de charge lors d'une réaction électrochimique se produisant à l'interface électrode /électrolyte fait partie d'une succession d'étapes élémentaires:

- Transport des espèces réactives au sein de la solution, souvent associé avec des

réactions chimiques en volume.

- Adsorption des espèces réactives sur l'électrode.
- Réactions interfaciales électrochimiques et chimiques.

L'adsorption et les réactions interfaciales sont propres à la surface de l'électrode, mais le transport de matière est un phénomène qui se déroule en phase homogène. [70]

Lorsqu'on impose à une électrode, en équilibre, une tension sinusoïdale de fréquence ( $\omega$ ), la réponse enregistrée est un courant sinusoïdale déphasé d'un angle ( $\theta$ ) par rapport à la tension. L'électrode résiste au passage du courant sinusoïdale par une impédance complexe qui est en partie ohmique et en partie capacitive.

L'impédance  $Z$  de l'interface *électrode / solution* dépend de l'intensité du courant d'échange, de la capacitance de la double couche électrique et de la fréquence ( $\omega$ ) de la tension électrique sinusoïdale.

La polarisation réduit la conductivité électrique du système et les propriétés à l'interface *métal/ solution* changent aussi.

Le comportement électrochimique du système électrode/solution est évalué par des mesures électrochimiques et électriques. [72]

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de réaction la plus lente. [11, 68]

### 3.4.2. Notions théoriques

L'impédance est une grandeur définie pour un système linéaire, c'est une fonction de transfert. Cette quantité est utilisée en l'extrapolant aux systèmes non-linéaires tel que les interfaces électrochimiques.

L'impédance  $Z$  représente le rapport entre le potentiel et le courant, comme défini par la loi d'ohm :

$$Z(\omega) = E(\omega)/I(\omega) \quad (2)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  ( $rad.s^{-1}$ ) et  $f$ , la fréquence en Hertz (Hz).

Lorsque la fréquence tend vers zéro ( $f = 0$ ) , la valeur de l'impédance  $Z$  tend vers une résistance pure :  $Z = R$ . [73, 74]

Lorsqu'un signal sinusoïdal (courant ou tension) est appliqué, la réponse à ce signal (tension ou courant) est obtenue avec un angle de déphasage ( $\theta$ ).

$$E = E_o \cdot \sin \omega t \quad (3)$$

$E_o$  est l'amplitude du signal

$\omega$  est la fréquence angulaire ou pulsation

$t$  est le temps en seconde.

La réponse à ce signal est donc :

$$I = I_o \sin (\omega t + \theta) \quad (4)$$

$\theta$  est l'angle de déphasage entre la tension et le courant

$I_o$  est l'amplitude du signal résultant.

L'impédance est une quantité caractérisée par le module  $|Z|$  et un angle  $\theta$  :

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m(\omega) \quad (5)$$

$$Z = Z' - j Z'' \quad (6)$$

Tel que,  $j^2 = -1$

L'impédance  $Z$  est composée de deux parties une partie réelle soit  $Z'$  et l'autre Imaginaire  $-Z''$ .

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est résistive. Elle est capacitive (réactive) en présence d'un condensateur.

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cdot \cos \theta \quad (7)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \cdot \sin \theta \quad (8)$$

Impédance résistive,  $Z' = R$  et  $Z'' = 0$ .

Impédance capacitive,  $Z' = 0$  et  $Z'' = 1/j\omega C$

Impédance inductive,  $Z' = 0$  et  $Z'' = j\omega L$

Le vecteur est caractérisé par le module de l'impédance  $|Z|$  et l'angle de déphasage  $\theta$  ou par la partie réelle et celle imaginaire de l'impédance ( $Z'$  et  $-Z''$ ) projetées sur l'axe des  $X$  et l'axe des  $Y$  respectivement.

Les impédances des éléments branchés en série s'additionnent et lorsque le branchement est en parallèle, on additionne l'inverse des impédances. [70, 72- 74]

$$Z = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad (9)$$

$$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2 + \dots + 1/Z_n \quad (10)$$

### 3.4.3. Circuits équivalents

Un circuit équivalent, bien que ne remplaçant pas un modèle physique, est un outil pratique permettant de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode et facilitant la simulation numérique de l'impédance.

Sous certaines conditions, le circuit équivalent, composé d'une capacité  $C_{dc}$  correspondant à la capacité de la double couche et d'une résistance  $R_t$ , résistance de transfert de charge, branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode – solution.

Lorsque un courant passe, il faut ajouter une résistance  $R_\Omega$  en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de référence et de travail.

Un circuit équivalent plus réaliste comporte toujours la chute ohmique  $R_\Omega$  et la capacité de la double couche  $C_{dc}$ , par contre la résistance de transfert est remplacée par l'impédance faradique  $Z_F$  composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Lorsque des phénomènes de transport interviennent, un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion  $Z_d$ . Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction. [74]

Donc ces circuits électriques sont représentatifs des processus électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/solution. La technique d'impédance utilise des signaux de faibles amplitudes qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes.

L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (Entre 1mHz et 100 KHz) et sa valeur est reportée dans le plan complexe pour chaque fréquence.

Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercles dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) et l'amplitude indique la résistance de transfert de l'électrode ( $R_t$ ) pour les systèmes simples, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) peut

également être obtenue par lecture directe sur le diagramme. Plus la résistance de transfert est élevée et plus la vitesse de corrosion du matériau sera faible. Ces diagrammes permettent donc de comparer la dégradation de différents matériaux dans différents électrolytes et d'évaluer les étapes des processus (amorçage de la piqûration, par exemple).

Des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu peuvent donc être obtenus d'après la forme du diagramme de Nyquist, mais le processus réactionnel reste difficile à déduire. [68]

### 3.4.3.1. Circuit résistance pure

Quand on remplace une cellule électrochimique par une résistance pure, on obtient :

$$Z' = R \text{ et } Z'' = 0$$

Sur le diagramme de *Nyquist*, l'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est représentée par un point sur l'axe des réels et il est invariable avec l'évolution de la fréquence. La représentation de *Bode* montre que le logarithme du module de l'impédance  $|Z|$  reste parallèle à l'axe du logarithme de la fréquence,  $\log f$  et l'angle de déphasage demeure égal à  $0$ . (Figure 1.4 et 1.5). [70, 72, 74]

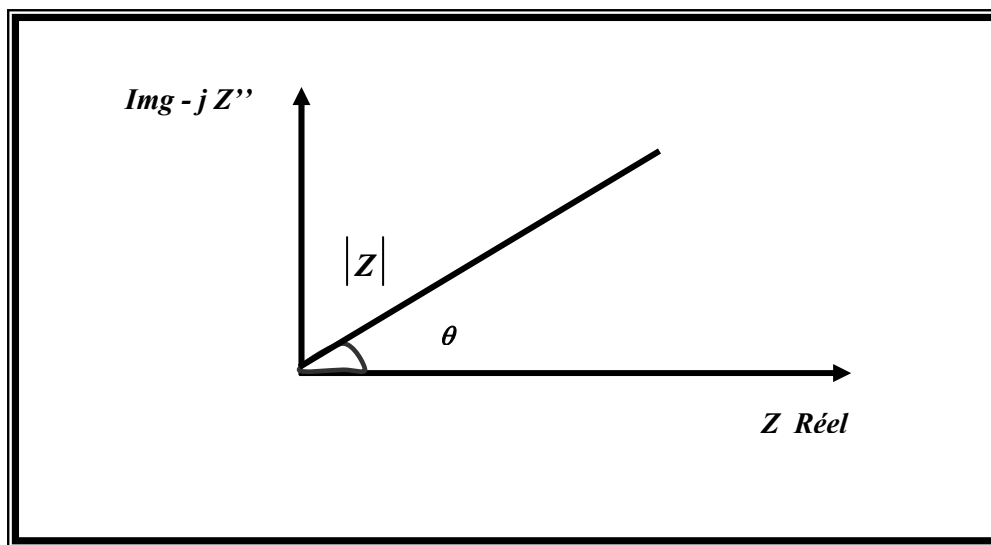
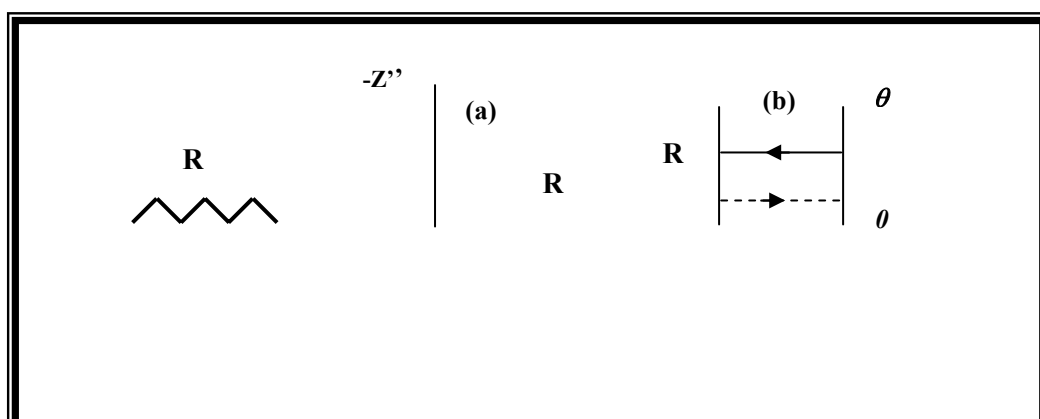
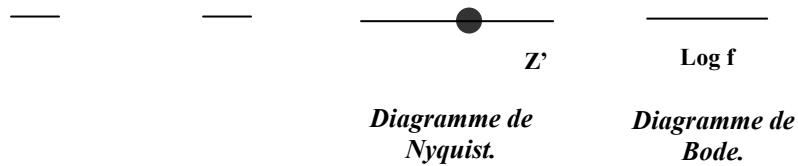


Figure 1.4 : Module d'impédance partie Imaginaire versus de la partie réelle de l'impédance. [72]





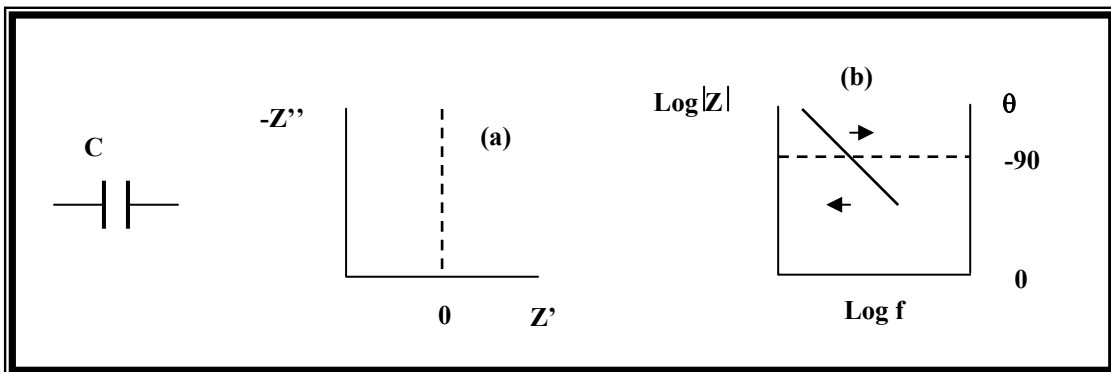
**Figure 1.5 : Représentation graphique de l'impédance d'une résistance pure.** [72]

### 3.4.3.2. Circuit capacité pure

Dans le cas d'une cellule substituée à une capacité pure  $C$ , (Figure 1.6), l'angle de déphasage vaut  $-\pi/2$  et l'impédance  $Z$  est exprimée par la relation suivante :

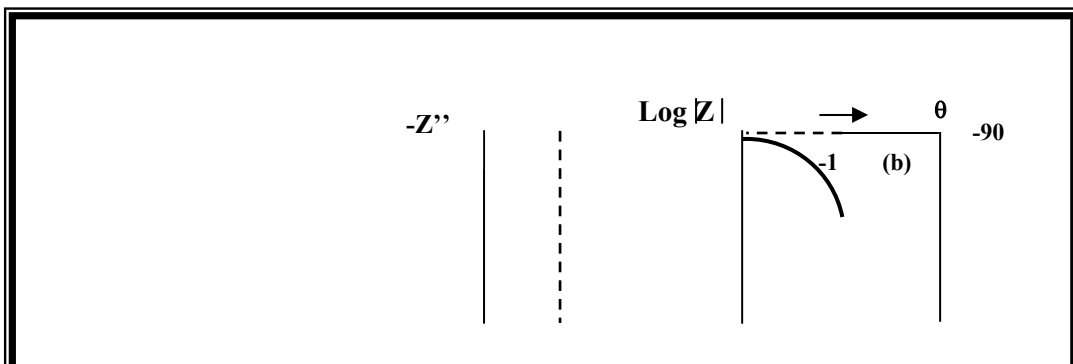
$$Z = 1/j\omega C \quad (11)$$

Elle devient dépendante de la fréquence  $f$  et le point représentatif de la capacité, varie avec la fréquence.

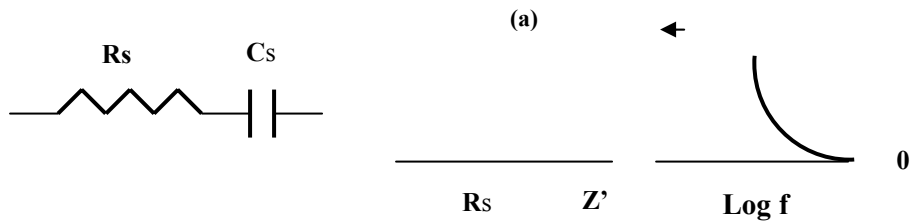


**Figure. 1.6. Représentation graphique de l'impédance d'une capacité pure.**  
a- Diagramme de Nyquist et b- Diagramme de Bode. [72]

Les figures 1.5 et 1.6 montrent les diagrammes d'impédance les plus simples. Dans la majorité des cas, les cellules électrochimiques sont représentées par des circuits composés de plusieurs résistances et de plusieurs capacités. La représentation graphique de l'impédance de ces circuits est plus complexe. En présence d'une résistance et d'une capacité placées en série, le diagramme d'impédance est celui représenté dans la (Figure 1.7). [72, 74]







**Figure 1.7 : Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'une capacité placées en série.**

*a- diagramme de Nyquist et b- diagramme de Bode.* <sup>[72]</sup>

Dans ce cas, l'impédance est exprimée par la relation suivante :

$$Z = R_s + 1/-j\omega C_s \quad (12)$$

Alors,  $Z' = R_s$  et  $Z'' = 1/-j\omega C_s$

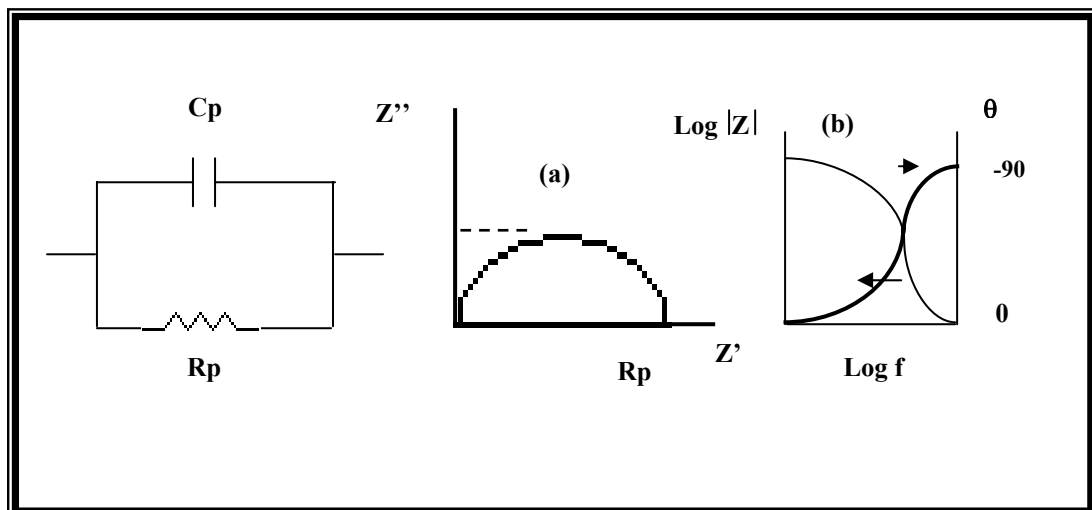
En fonction de la fréquence, l'angle de déphasage  $\theta$  peut prendre toutes les valeurs entre  $0$  et  $-\pi/2$ .

Dans le cas d'un circuit électrique équivalent composé d'une résistance ( $R_p$ ) et d'une capacité ( $C_p$ ) placées en parallèle, le diagramme d'impédance est différent (Figure 1.8). <sup>[70, 74]</sup>

L'impédance est donnée par la relation suivante :

$$1/Z = 1/R_p + 1/(1-j\omega R_p) \quad (13)$$

$$Z = R_p / 1-j\omega C_p \quad (14)$$



**Figure 1.8. Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et une capacité en parallèle a- diagramme de Nyquist et b- diagramme de Bode. [70]**

#### **3.4.4. Avantages**

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance.

Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux. [72]

#### **3.4.5. Inconvénients**

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution. [70, 72]

## ***Chapitre 2***

# ***Méthodes expérimentales***

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses, utilisées dans ce mémoire. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués, est également donnée.

## **2.1. Electrodes et électrolytes**

### **2.1.1. Electrodes**

#### **2.1.1.1. Caractérisation de l'électrode de travail**

L'électrode utilisée dans ce travail est fabriquée à partir d'un échantillon d'acier au carbone qui est : *API 5 L* grade *N 80* correspondant à la norme *NFA 02-005*

Ce matériau est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz (collectes de surface et tubings). Ces aciers sont bon marché et impliquent donc peu d'investissement, mais ils présentent habituellement les propriétés de faibles résistances à la corrosion. <sup>[37]</sup>

- ***Composition chimique***

L'analyse chimique est effectuée par la méthode de spectrométrie à émission. Pour notre échantillon d'acier le fer n'est pas inclus dans cette composition car il constitue le reste. Les résultats sont présentés dans le *tableau 2.1*.

*Tableau 2.1 : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).*

<i>Eléments (%)</i>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>	<b>Cu</b>
<i>Echantillon</i>										
<b>API 5L N 80</b>	<b>0.45</b>	<b>0.31</b>	<b>0.71</b>	<b>0.02</b>	<b>0.06</b>	<b>0.017</b>	<b>0.019</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>

A partir de la composition chimique de l'acier N 80 on distingue un taux élevé du carbone d'où le nom de *Acier au Carbone*.

Les teneurs en éléments normaux d'élaboration Mn, Si, P, Cu, sont relativement faibles.

Le tableau 2.2 fixe la limite entre les aciers alliés et non alliés (conformément à la norme NFA 02-005) cette limite conventionnelle établie pour les éléments d'addition Si, Mn, Ni, Cr, V et Cu, fixe les teneurs minimales pour lesquelles ces éléments seront considérés comme éléments d'alliages.

Tableau 2.2. Teneurs conventionnelles des éléments d'additions dans l'acier.

<i>Eléments</i>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>	<b>Cu</b>
<b>Teneurs conventionnelles (%)</b>	<b>0.50</b>	<b>1.60</b>	<b>0.30</b>	<b>0.40</b>	<b>0.08</b>	<b>0.1</b>	<b>0.40</b>

D'autre part, le tableau 2.3 donne la composition chimique préconisée par la spécification **API 5L** pour l'acier N80.

Tableau 2.3. Composition chimique préconisée par la spécification **API 5L (1995)**

<i>Eléments (%)</i>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>	<b>Cu</b>
<b>N 80</b>	-	-	-	-	-	<b>0.030</b>	<b>0.030</b>	-	-	-

D'après les données *des tableaux 2.1, 2.2, 2.3*, nous déduisons que l'acier *N80* est chimiquement conforme à la spécification originale *API 5L*.

Une observation après attaque métallographique de la surface de l'acier, a permis de vérifier sa structure avec la mise en évidence des différentes phases constitutives.

L'attaque est effectuée en trempant l'acier préalablement poli pendant quelques secondes, dans une solution de Nital (*mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport de 3/100*).

Une analyse au microscope métallographique révèle les deux phases en présence. comme le présente *la figure 2.1*. La ferrite ou *phase  $\alpha$*  apparaît bien plus clair que *la perlite*, constituée de *ferrite et cémentite ( $\alpha + Fe_3C$ )*



***Figure 2.1. Aspect microstructural révélé par une attaque au Nital 3 %, Grossissement 1000, de l'acier au carbone de nuance N 80.***

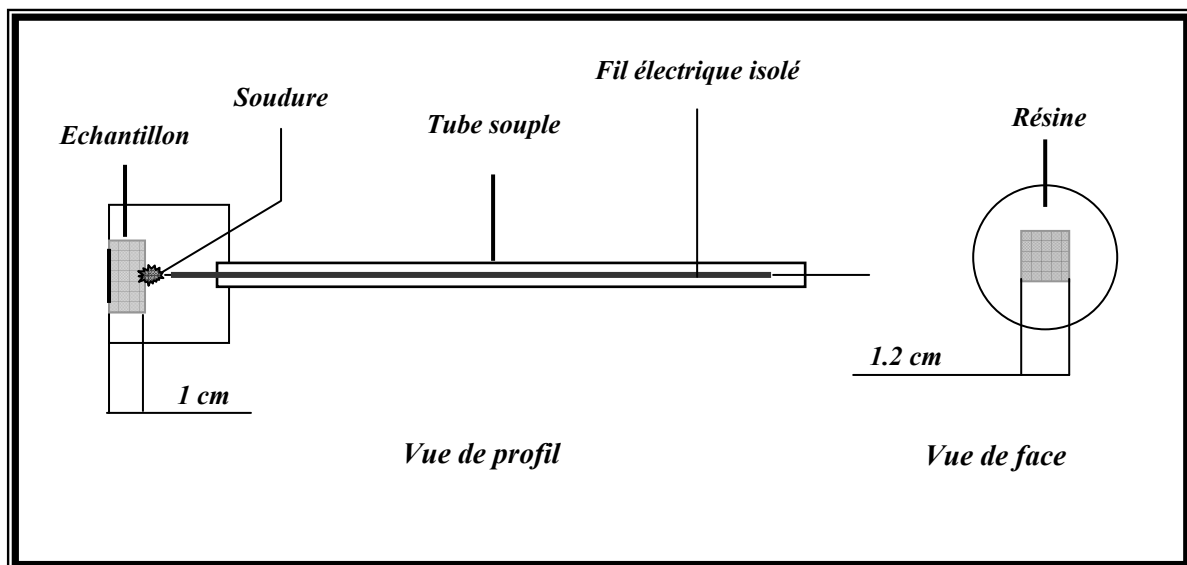
### 2.1.1.2. Elaboration de l'électrode de travail

L'échantillon d'acier au carbone, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme carrée de dimensions 1.0 cm × 1.2 cm a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable (*constitué d'un durcisseur et d'araldite*) (Figure 2.2).

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode de travail au papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en grains décroissante (*Grit 600, 800, 1200*) sous jet d'eau, le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone puis à l'eau distillée puis d'un séchage sous un flux d'air.

La figure 2.2 représente un schéma simplifié d'une électrode de travail.



**Figure 2.2. Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.**

## 2.1.2. Electrolytes

**2.1.2.1. Essai sans inhibiteurs :** L'électrolyte utilisé est un milieu multiphasique constitué d'une eau d'injection provenant d'un puits de la région de *Hassi R'mel* dite eau *Barémien*, (l'analyse chimique de cette eau est représentée sur le *tableau 2.4*), du condensât (*huile*) de la même région (*tableau 2.5*), et du  $CO_2$  (gaz). Le milieu est désaéré durant le test avec de l'azote pour éliminer toute trace d'oxygène.

**Tableau 2.4. Composition chimique de l'eau d'injection Barémien**

PH	Ca <sup>++</sup> mg/l	Mg <sup>++</sup> mg/l	Na <sup>+</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l
7.6	135.50	61.90	244.00	16.20	312.50	205.8	00.00	449.40

**Tableau 2.5. Composition chimique du condensât. [75]**

Constituants	% molaire	% massique
Azote	0.35	0.10
CO <sub>2</sub>	0.04	0.02
Méthane	12.13	2.01
Ethane	5.61	1.74
Propane	5.48	2.49
i-Butane	2.32	1.39
n-Butane	4.74	2.84
i-pentane	3.04	2.26
n-pentane	3.93	2.92
Hexane	10.23	9.09
Heptane	10.06	11.85
Nonane	7.81	10.33
Décane	6.58	9.64
Undécane	5.08	8.18
Dodécane	11.70	23.88
Total	100.00	100.00

La pression de séparation du condensât = 37 Kg/cm<sup>2</sup> et la température de séparation = 22.7 °C. [75]  
Les mesures sont effectuées à différentes températures (20 ± 3, 40 et 60 °C). Des proportions différentes en eau et en condensât sont étudiées en constituant les rapports eau/condensât suivants (90/10, 80/20, 70/30 et 60/40) et correspondant respectivement aux milieux A, B, C et D testés avec et sans inhibiteurs.



### 2.1.2.2. Essai avec inhibiteurs

Le but de notre travail est l'étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion A et B destinés à la protection des canalisations et des bacs de stockage des hydrocarbures contre la corrosion.

Les inhibiteurs étudiés fournis par les sociétés (*BACKER PETOLITE / Produit A, et CHIMEC / Produit B*). Le tableau 2.6 représente la composition chimique ainsi que les propriétés physiques et chimiques des deux inhibiteurs A et B.

Ils sont constitués d'un mélange d'amines aliphatiques, d'amide / Imidazoline et de méthanol.

Les groupes fonctionnels présentent comme centres actifs l'Azote *N* et l'Oxygène *O*.

Tableau 2.6. Propriétés physiques et chimiques des inhibiteurs A et B.

Nom commercial	Description et composition chimique	Propriétés physiques et chimiques
<b>Inhibiteur A</b> (Backer Petolite)	1,2,3 Triméthylbenzène (1-5 %) Alkylbenzènes (30-60 %) Amides/Imidazoline (5-10 %) Naphtalène (1-5 %) Méthanol (10 - 30 %) 2 Aminoethanol (5-10 %) Thioalcohol (1-5 %)	Liquide à 20°C Couleur Jaune Odeur des hydrocarbures mercaptan Point de congélation (<-25°C) Densité (0.860-0.930)g/ml pH à solution diluée (10,7) Viscosité < 10 cp à 38°C Insoluble dans l'eau et soluble dans les hydrocarbures aromatiques.
<b>Inhibiteur B</b> (Chimec)	1,2,3 Triméthylbenzène (1-5 %) Solvant aromatique (40-50 %) Amines Aliphatiques (30-40 %)	Liquide à 20°C Couleur Ambre brune Odeur caractéristique Point de congélation (<-20°C) Point d'ébullition (180°C) Masse volumique à 20°C (0.93 ± 0.02) g/cm <sup>3</sup> Viscosité < 100 cp à 20°C Insoluble dans l'eau et soluble dans les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques.

Les inhibiteurs à base d'imidazoline ont une efficacité élevée contre la corrosion par le dioxyde de carbone et sont largement utilisés par l'industrie pétrolière. [22]

L'imidazoline est utilisée comme matière active pour l'inhibiteur organique utilisé dans ce travail. Le milieu forme un sel organique soluble qui aide l'imidazoline à s'adsorber à la surface du métal. [1]

Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est utilisé à des concentrations comprises entre 10 et 50 ppm.

## 2.2. Appareillages et procédures

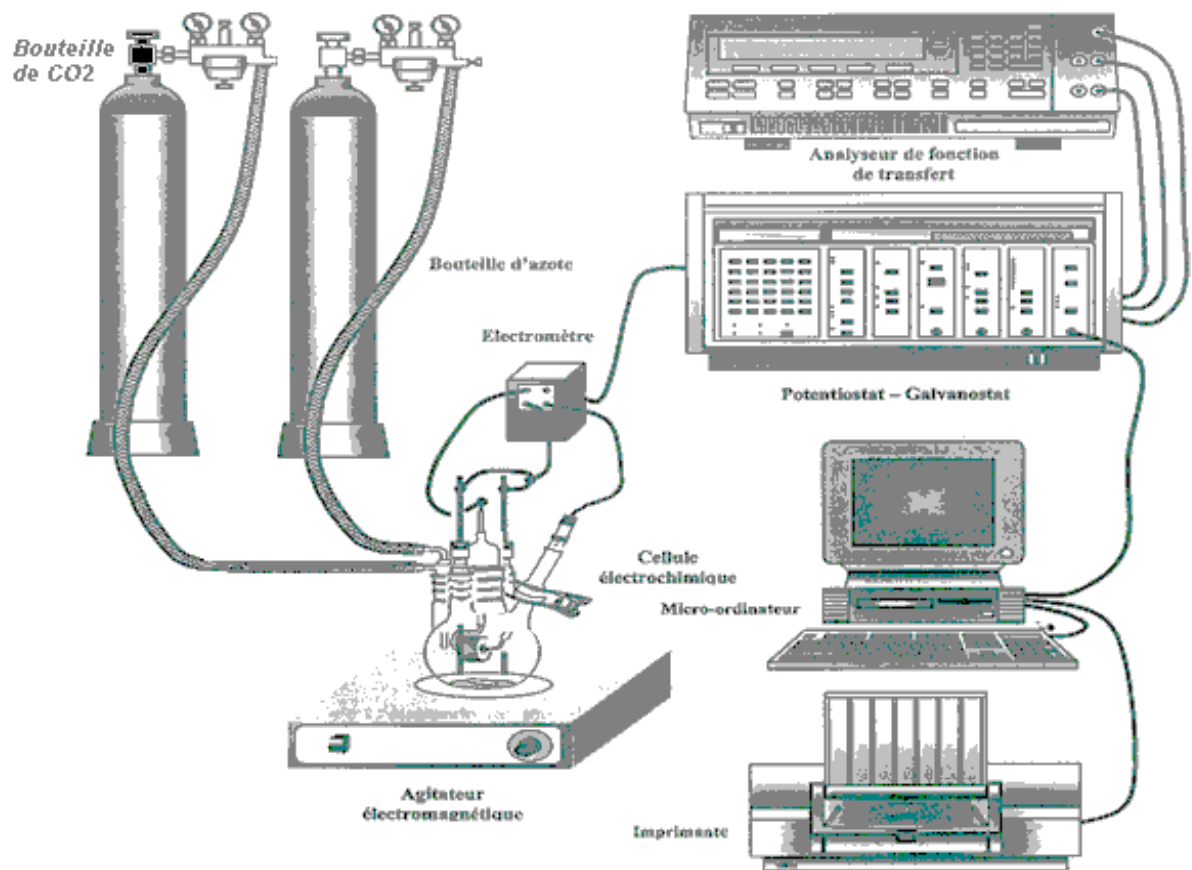
### 2.2.1. Appareillages

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes, une cellule électrochimique d'une capacité de 1000 ml, les potentiels sont donnés par rapport à une électrode au calomel saturé (*ECS électrode de référence*). des électrodes en graphite (*sont utilisés comme électrodes auxiliaires*).

La mesure des paramètres électrochimiques est réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique de corrosion. Cette dernière est constituée de quatre éléments fondamentaux représentés dans la *figure 2.3*.

Le *potentiostat / Galvanostat* modèle 273 A (*EG & G Princeton Applied Research*) muni d'un logiciel *M352 (EG & G PAR)* piloté par ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données. Un électromètre *EG & G* qui assurera le lien entre la cellule électrochimique et le potentiostat. [76]

Les mesures de capacité sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence *Solartron 1255 (Schlumberger)* muni d'un logiciel *Z-Plot* de *Solartron*.



*Figure 2.3. Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.*

## 2.2.2. Procédures

### 2.2.2.1. Mesure du potentiel à l'abandon (*suivi du potentiel en circuit ouvert*)

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface en contact avec le milieu corrosif. Et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédances. [77]

La répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte qui est son milieu corrosif, crée une DDP entre la surface du métal et la solution. Le potentiel de corrosion du métal est mesuré par rapport à une électrode de référence qui a un potentiel stable et invariable ; elle représente le potentiel mixte résultant de l'interaction d'un ou de plusieurs systèmes électrochimiques.

C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps  $E = f(t)$ . [78]

### 2.2.2.2. Résistance de polarisation linéaire

La technique de la résistance de polarisation linéaire  $E = f(I)$ , consiste à balayer un potentiel dans un domaine de  $\pm 10$  mV par rapport au potentiel de corrosion.

Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage du potentiel de  $0.16 \text{ mV.s}^{-1}$ . La représentation graphique dans le domaine du potentiel utilisé représente une droite, dont la pente donne la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

Cette technique a l'avantage d'être rapide et non destructive.

Les courbes courant – tension permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur, En effet , la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. [76]

### 2.2.2.3. Impédance électrochimique

Cette technique est basée sur la perturbation du système électrochimique autour de son point de fonctionnement ( $E_{cor}$ ,  $I_{cor}$ ). La perturbation a une amplitude assez faible (Souvent  $E_0 = 10 \text{ mV}$ ). La réponse du système  $\Delta I$  est sinusoïdale et le système électrochimique se comporte comme un circuit électrique linéaire. [3]

L'impédance n'est rien d'autre que le rapport entre le potentiel et le courant  $Z = \Delta E / \Delta I$

En faisant varier la fréquence  $f = \omega / 2\pi$  du signal  $E$  dans un large domaine

$$10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 100 \text{ Hz.} [70]$$

Où

*La gamme de fréquence utilisée varie de  $10^5$  à  $0.01 \text{ Hz}$*

*Le potentiel de mesure est le potentiel de corrosion.*

*Le temps de stabilisation du potentiel de corrosion est de  $900 \text{ s}$ .*

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est employée pour étudier l'effet du film d'inhibiteur.

Les résultats expérimentaux de l'impédance ont été analysés en termes de circuit équivalent en utilisant la technique convenable des moindres carrés non linéaires fournis par le logiciel Zview de Solartron.

### 2.3. Paramètres des essais électrochimiques

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le tableau 2.7

Tableau 2.7. Les paramètres des essais électrochimiques

<i>Méthodes utilisées</i>	<i>Paramètres fixés</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Mesure du potentiel à l'abandon <math>E_{cor}</math></i>	<i>Courant imposé</i>	<i><math>I = 0</math> Circuit ouvert</i>
	<i>Poids équivalent de l'acier</i>	<i>28 g</i>
	<i>Densité de l'acier</i>	<i><math>7.8 \text{ g/cm}^3</math></i>
	<i>Temps d'immersion</i>	<i>7200 secondes</i>
	<i>Potentiel de l'électrode de références ECS par rapport à l'électrode <math>H_2</math></i>	<i>0.241 mV/ENH</i>
	<i>Vitesse de balayage du potentiel</i>	<i>0.166 mV/s</i>
<i>Technique de la résistance de polarisation linéaire</i>	<i>Potentiel initial</i>	<i>- 10 mV</i>
	<i>Potentiel final</i>	<i>+ 10 mV</i>
	<i>Vitesse de balayage du potentiel</i>	<i>0.166 mV/s</i>
	<i>Poids équivalent de l'acier</i>	<i>28 g</i>
	<i>Densité de l'acier</i>	<i><math>7.8 \text{ g/cm}^3</math></i>
<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	<i>Gamme de fréquence</i>	<i>0.001Hz - 100 KHz</i>
	<i>Amplitude du signal</i>	<i>10 mV</i>
	<i>Potentiel de travail</i>	<i><math>E_{corr}</math></i>

## ***Chapitre 3***

### ***Résultats et discussions***

### 3.1. Etude en l'absence d'inhibiteur

#### 3.1.1. Le potentiel à l'abandon

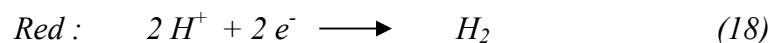
La surface de l'acier est constituée d'une multitude de micro piles, elles même constituées de zones anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés. Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode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

La stabilité du potentiel peut être évaluée quand le potentiel oscille entre des valeurs de l'ordre de  $2 \text{ mV/min}$ . Les figures (3.1.a), (3.1.b), (3.1.c), (3.1.d) présentent l'évolution du potentiel libre de l'acier au carbone de nuance N80 dans les milieux A, B, C et D (milieux multiphasiques, contenant eau et condensât dont les rapports respectives de : 90/10, 80/20, 70/30 et 60/40 %).

La mesure du potentiel est suivie pendant une durée d'immersion de 2 heures aux températures de 20, 40 et 60 °C

Le potentiel de corrosion  $E = E_{corr}$  est mesuré à courant nul ( $I=0$ ). [76]

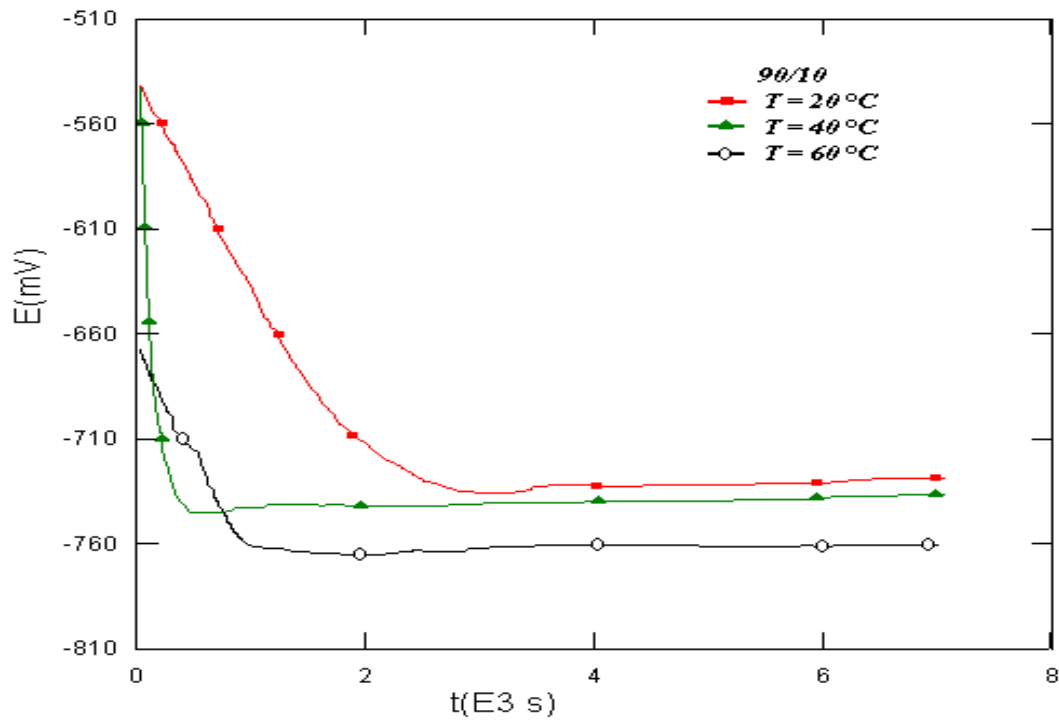
L'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps indique la durée nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre où les vitesses des réactions inverses et directes sont égales.



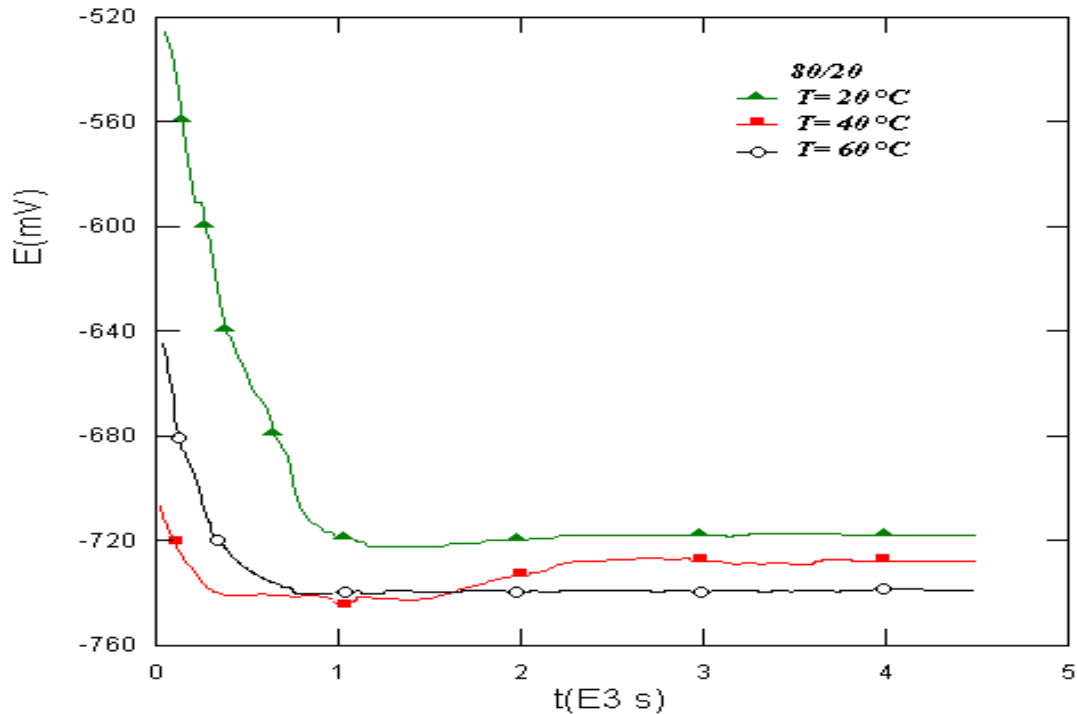
En effet, le potentiel de corrosion diminue pendant les 20 premières minutes puis se stabilise à des valeurs comprise entre  $-720$  et  $-730 \text{ mV/ECS}$  pour le milieu A à la température de  $20^{\circ}\text{C}$ . Cependant, l'allure des courbes pour les températures 20 et  $40^{\circ}\text{C}$  diffère légèrement de celle observée à la température de  $60^{\circ}\text{C}$ . Cette évolution peut être attribuée à une dissolution plus rapide à température supérieure à  $40^{\circ}\text{C}$ .

L'observation de la surface de l'électrode après les essais révèle une quantité plus importante de produits de corrosion à partir de  $40^{\circ}\text{C}$ , ce qui confirme les remarques précédentes.





**Figure 3.1.a.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique le rapport eau/huile est de 90/10 à différentes températures (20,40,60°C)



**Figure 3.1.b.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique le rapport eau/huile est de 80/20 à différentes températures (20,40,60°C)

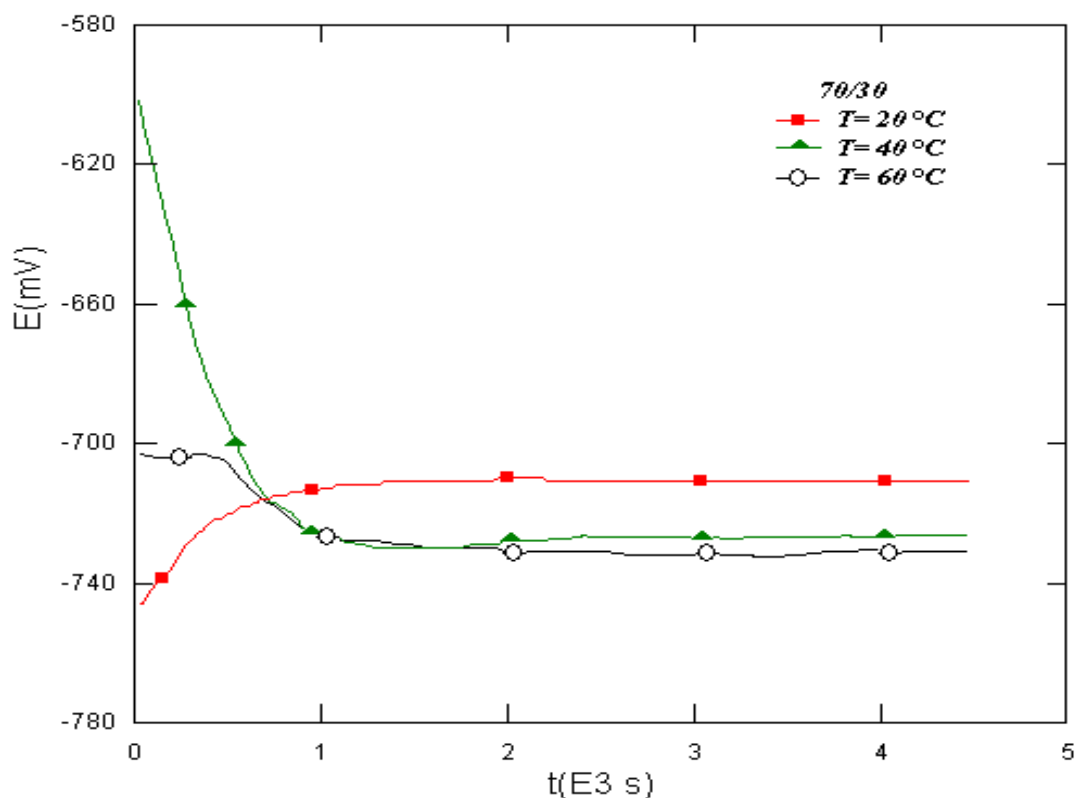


Figure 3.1.c. Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique le rapport eau/huile est de 70/30 à différentes températures (20,40,60°C)

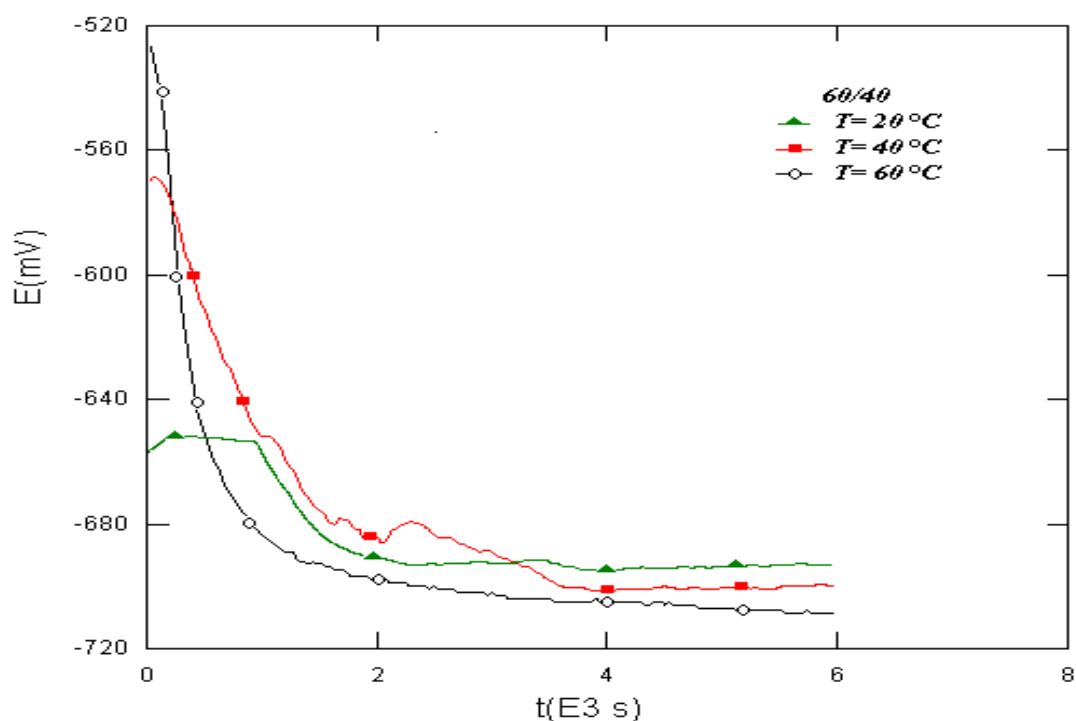


Figure 3.1.d. Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique le rapport eau/huile est de 60/40 à différentes températures (20,40,60°C)

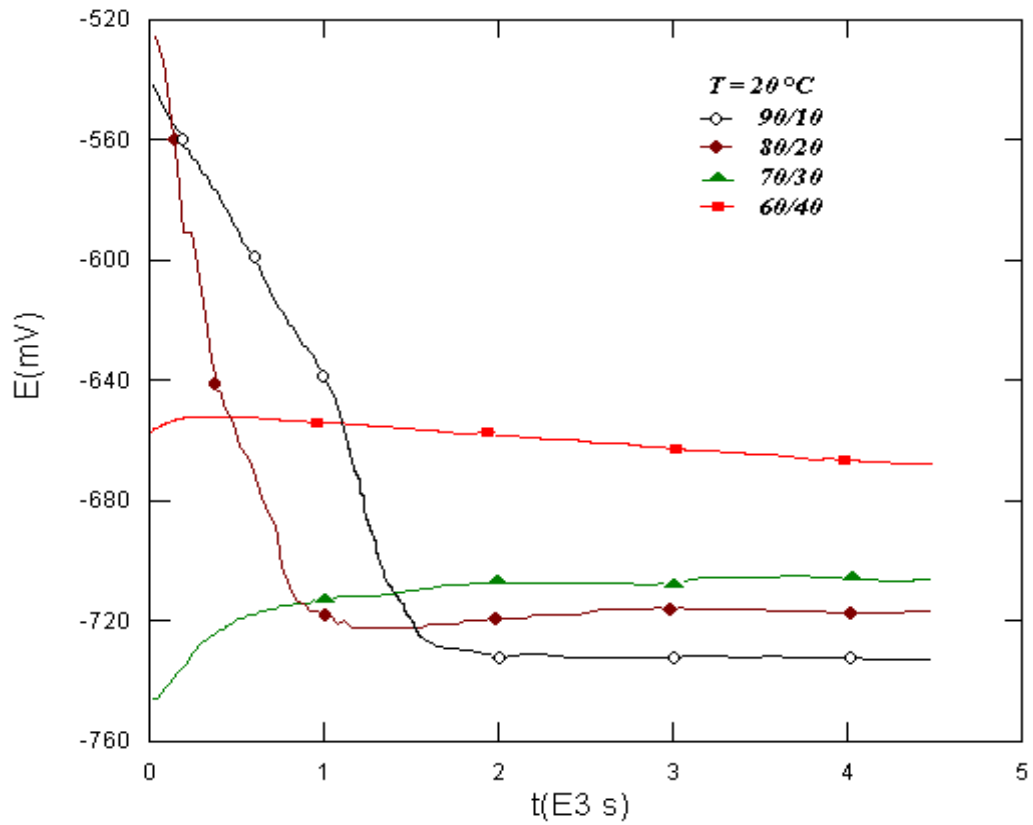
*Les figures (3.2), (3.3), (3.4) présentent l'évolution du potentiel de corrosion libre de l'acier au carbone de nuance N80 dans les milieux A, B, C, D (milieux multiphasiques, de rapports eau /condensât respectifs de : 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 %) ; pendant 2 heures d'immersion aux températures de ( $T = 20, 40, 60^{\circ}\text{C}$ ).*

Le potentiel tend vers des faibles valeurs en passant d'un milieu à un autre selon la diminution de la phase aqueuse du milieu multiphasique. Donc on peut admettre que le mécanisme de corrosion dépend essentiellement de la présence d'eau dans le milieu.

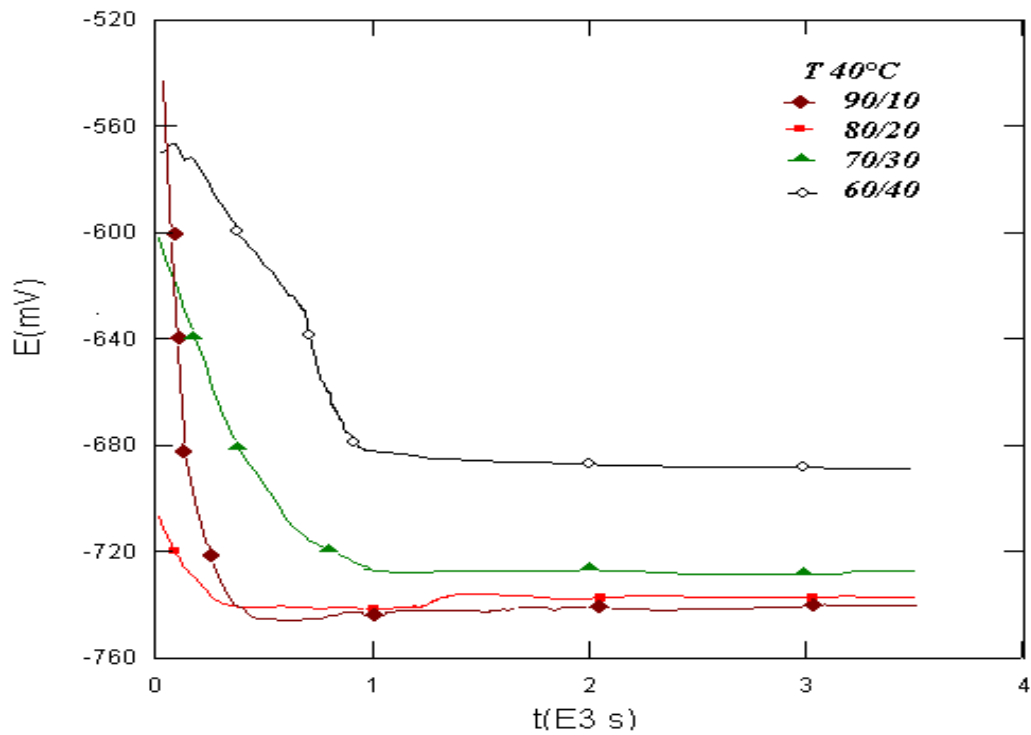
Comme la corrosion est régie par des réactions électrochimiques et donc elle nécessite une phase aqueuse comme milieu conducteur. Le volume d'eau présent dans les milieux est un facteur commun pour tous les échantillons. On peut dire que *la vitesse de corrosion augmente avec la proportion d'eau dans le milieu.* <sup>[36]</sup>

Ceci nous amène à penser que la dissolution de l'acier est plus facile lorsque la proportion de la phase aqueuse est plus élevée (90% d'eau).

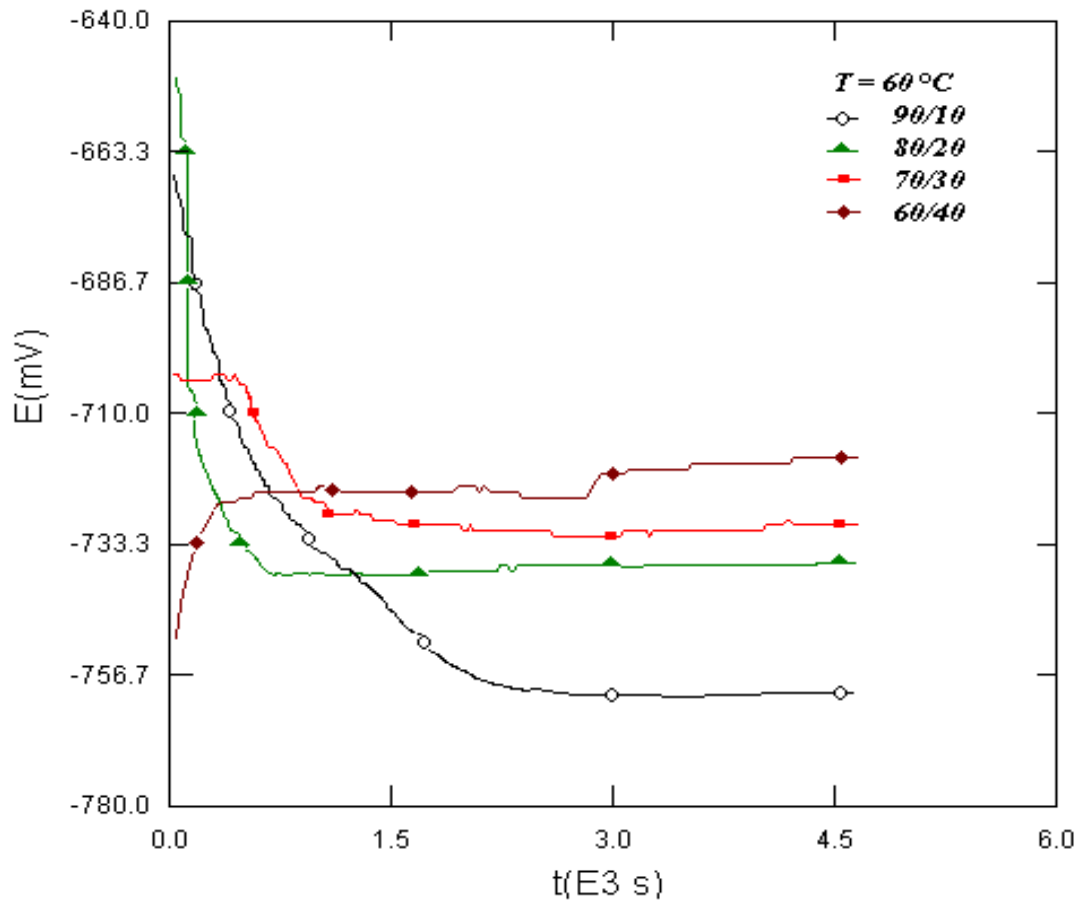
Les vitesses de corrosion sont exprimées par millimètres par an, les résistances de polarisation en  $\text{Ohm.cm}^2$  et les intensités de courant de corrosion sont mesurées en  $\mu\text{A.cm}^{-2}$ .



**Figure 3.2.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans les différents milieux multiphasiques (A, B, C, D) à la température de  $20^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.3.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans les différents milieux multiphasiques (A, B, C, D) à température  $40^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.4.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans les différents milieux multiphasiques (A, B, C, D) à température  $60^\circ\text{C}$ .

Le tableau 3.1.1 représente les résultats obtenus du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans les différents milieux et à différentes températures (*test à blanc sans injection d'inhibiteur*). Le potentiel est mesuré pendant 7200 s.

Tableau 3.1.1. Potentiel de corrosion de l'acier mesuré dans les différents milieux multiphasiques, et à différentes températures.

<i>Milieu - Rapport eau/condensât %</i>	<i>Température °C</i>	<i>E<sub>Corr</sub> V/ECS</i>
<i>A (90/10)</i>	20	- 0,731
	40	- 0,741
	60	- 0,764
<i>B (80/20)</i>	20	- 0,718
	40	- 0,729
	60	- 0,735
<i>C (70/30)</i>	20	- 0,711
	40	- 0,727
	60	- 0,730
<i>D (60/40)</i>	20	- 0,676
	40	- 0,703
	60	- 0,712

Lorsque l'électrode de travail est immergée dans les milieux *C* et *D* à la température ambiante; son potentiel de corrosion à l'abandon est atteint plus rapidement que lorsqu'elle est immergée dans les milieux *A* et *B*.

Nous remarquons aussi d'après la figure 3.2 que le potentiel devient plus négatif dans les milieux *A* et *B*.

Il est à noter que l'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion dans les différents milieux de la solution d'essai est influencé par le rapport de mélange, soit la variation du volume d'eau dans la solution.

### 3.1.2. Technique de Résistance de polarisation

Cette technique permet de mesurer la vitesse de corrosion à partir de la résistance de polarisation ainsi que les potentiels et les courants de corrosion. Les paramètres électrochimiques obtenus par cette méthode sont regroupés dans le tableau 3.1.2

Tableau 3.1.2 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de polarisation linéaire d'un acier au carbone de nuance N80 immergé dans les différents milieux multiphasiques A, B, C, D mesurés aux températures de 20, 40 et 60 °C.

Milieu Rapport (eau/huile)	Température (°C)	Paramètres électrochimiques			
		Ecor V/ECS	Rp Ohm.Cm <sup>2</sup>	Icor μA/Cm <sup>2</sup>	Vcor mm/an
A (90/10)	20	- 0,731	721,00	30,10	0,353
	40	- 0,741	362,88	73,56	0,863
	60	- 0,764	163,90	177,75	2,086
B (80/20)	20	- 0,718	848,00	25,57	0,300
	40	- 0,729	691,20	31,41	0,368
	60	- 0,735	185,90	137,83	1,617
C (70/30)	20	- 0,711	1174,80	18,47	0,216
	40	- 0,727	822,00	26,41	0,309
	60	- 0,730	211,40	105,16	1,233
D (60/40)	20	- 0,587	1432,50	14,55	0,170
	40	- 0,703	1150,00	18,87	0,221
	60	- 0,712	730,00	29,52	0,346

Les résistances de polarisation représentent l'aptitude d'un acier à empêcher le passage du courant dans un milieu donné.

Plus l'acier est résistant à la corrosion plus la résistance de polarisation est élevée.  $I_{cor}$  et  $R_p$  sont inversement proportionnels.

En effet, la résistance de polarisation de l'acier dans le milieu D à la température de 20°C est plus élevée, elle est de (1432,5 Ohm.cm<sup>2</sup>), ce qui donne une densité de courant plus faible (14,55 μA/Cm<sup>2</sup>) ; en la comparant avec la densité de courant de corrosion obtenus pour l'acier immergé dans le milieu A on remarque qu'elle est très élevée (le double) et elle est égal à 30,10 μA/Cm<sup>2</sup> ce qui donne une faible résistance (721,0 Ohm.Cm<sup>2</sup>) à la même température de 20°C.

En augmentant la température de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$  et puis à  $60^{\circ}\text{C}$ , on remarque l'abaissement de la résistance de polarisation et l'augmentation de la vitesse de corrosion ainsi que les densités de courant de corrosion  $I_{Corr}$  quelque soit le milieu multiphasique.

On peut dire que plus la température augmente, notre acier devient moins résistant à la corrosion.

Donc notre acier est plus résistant dans le milieu *D* (60/40) à la Température de  $20^{\circ}\text{C}$  et faiblement résistant dans le milieu *A* (90/10) à la Température de  $60^{\circ}\text{C}$ . La résistance de l'acier dépend de la température. [30]

Sur la base des résultats obtenus, le milieu (90/10) a été choisi pour notre étude pour le test des deux inhibiteurs de corrosion proposés par des firmes différentes. Les essais ont été réalisés à différentes concentrations et aux températures de 20,40, et  $60^{\circ}\text{C}$ .

### 3.1.3. Technique de spectroscopie d'impédance

Pour confirmer le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu multiphasique à différents rapport de mélange (eau/huile), et à différentes températures, la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée.

Cette technique a l'avantage de perturber le moins possible l'interface métal - solution, étant donné que le signal alternatif superposé au signal continu est faible ( $\pm 10\text{ mV}$ ). Les courbes d'impédance sont représentées par les diagrammes de *Nyquist* et de *Bode*.

Les mesures avec cette technique, correspondent aux milieux multiphasiques *A*, *B*, *C* et *D* aux températures de (20, 40 et  $60^{\circ}\text{C}$ ). Les diagrammes obtenues sont présentés sur les figures 3.5, 3.6, 3.7, 3.8.

L'intersection des demi-cercles sur les diagrammes de *Nyquist* avec l'axe des réels ( $Z'$ ) représentent la résistance de la solution (haute fréquence) et la résistance au transfert de charge (basse fréquence). [66]

Dans le milieu *A* (90/10) (Figure 3.5) les spectres d'impédance électrochimiques obtenus montrent une décroissance dans la résistance de polarisation en fonction de la température. La résistance de l'électrolyte à  $T=20^{\circ}\text{C}$  est de  $08,88\text{ Ohm.cm}^2$ .



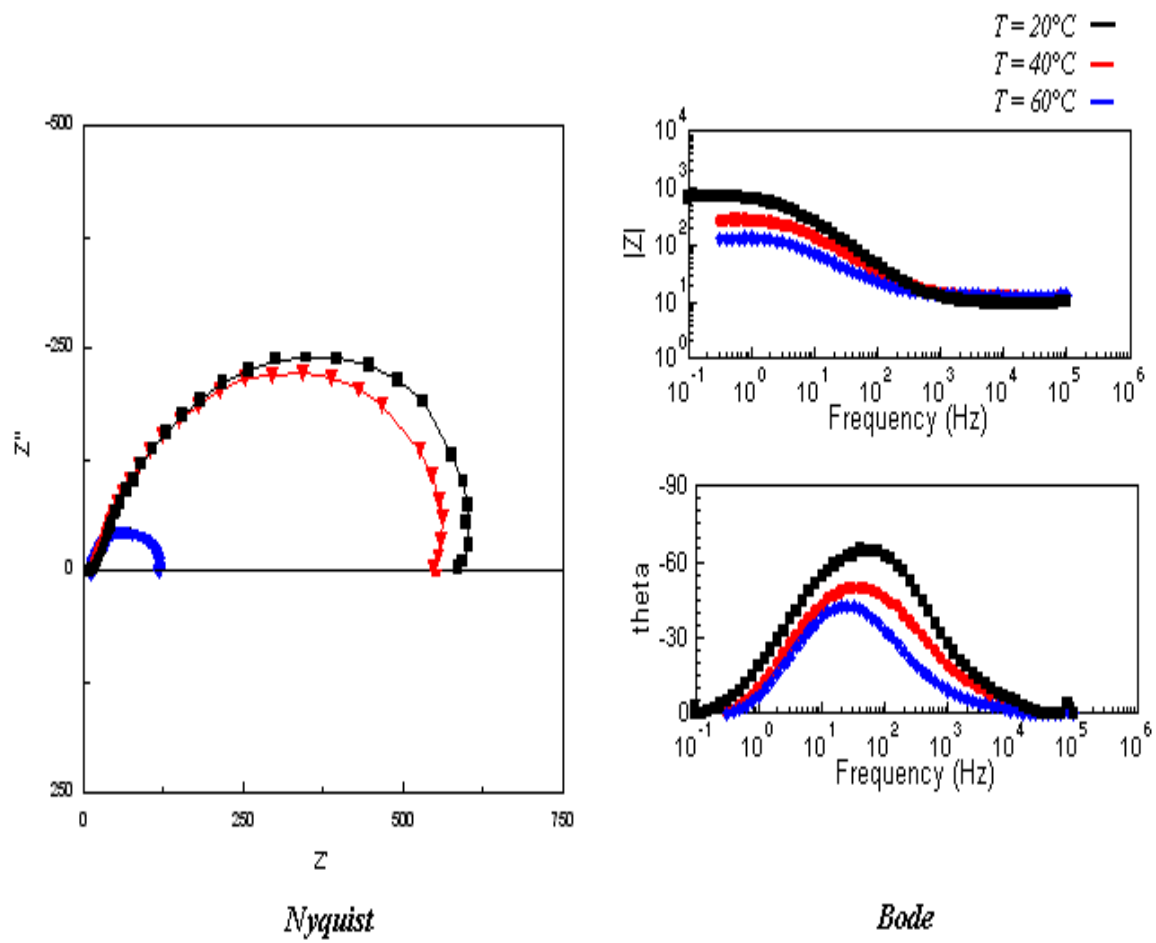
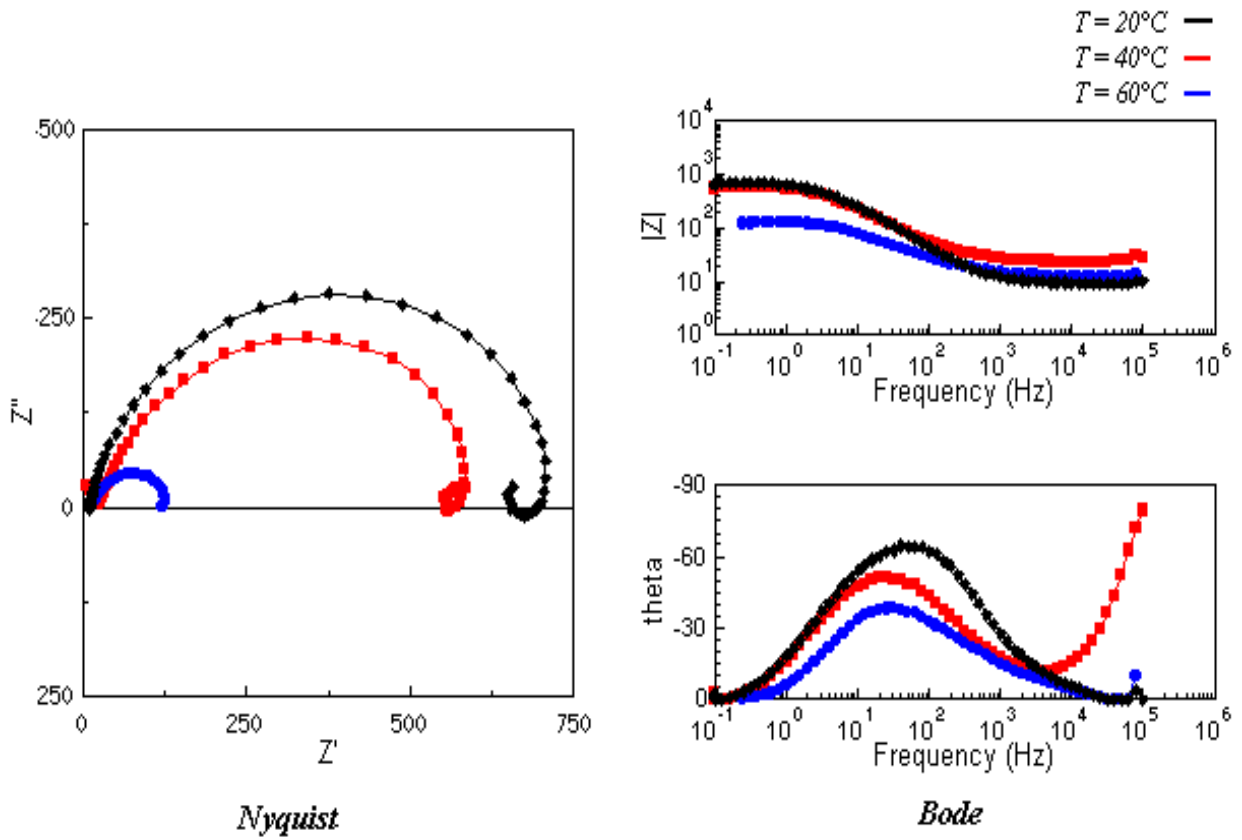
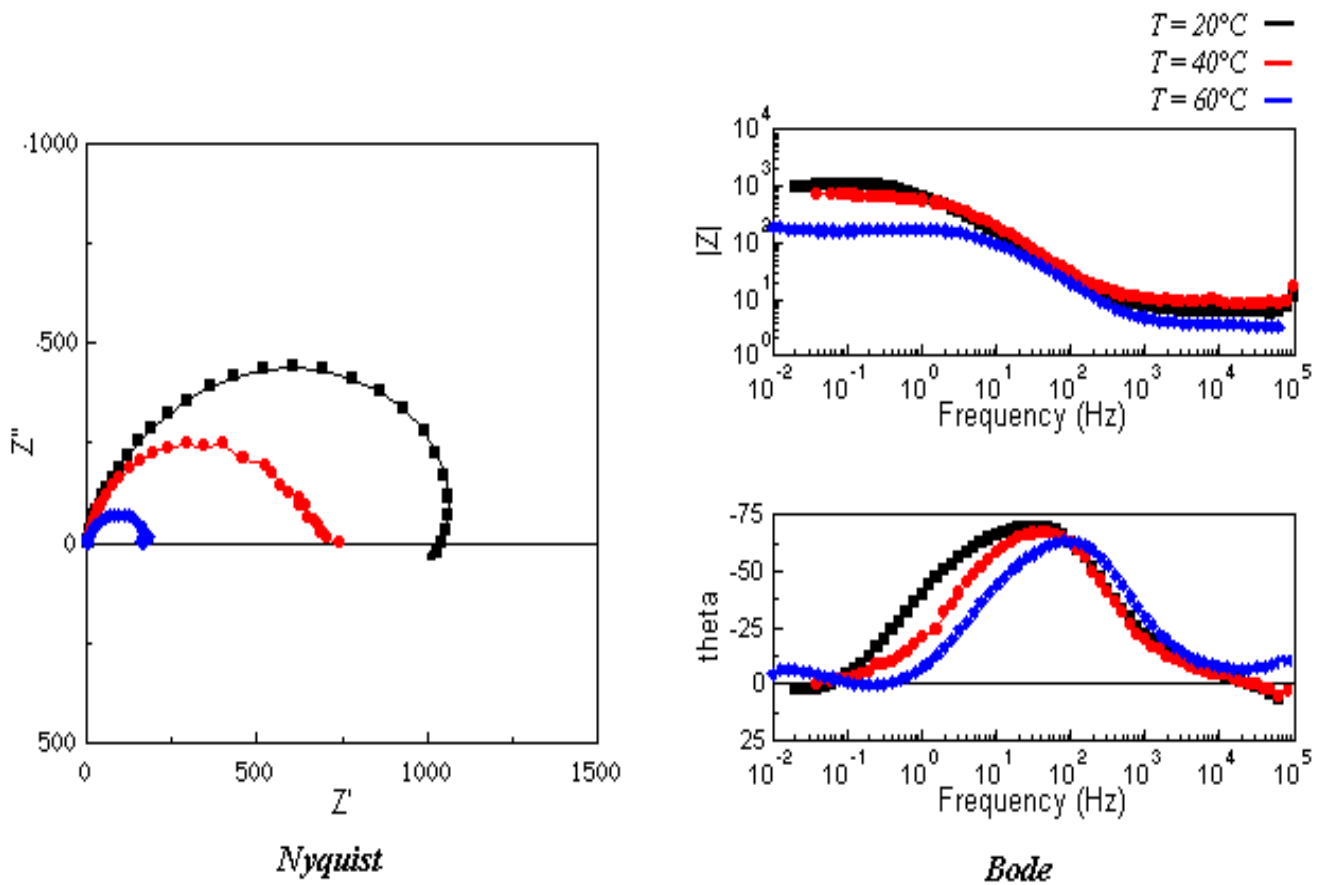


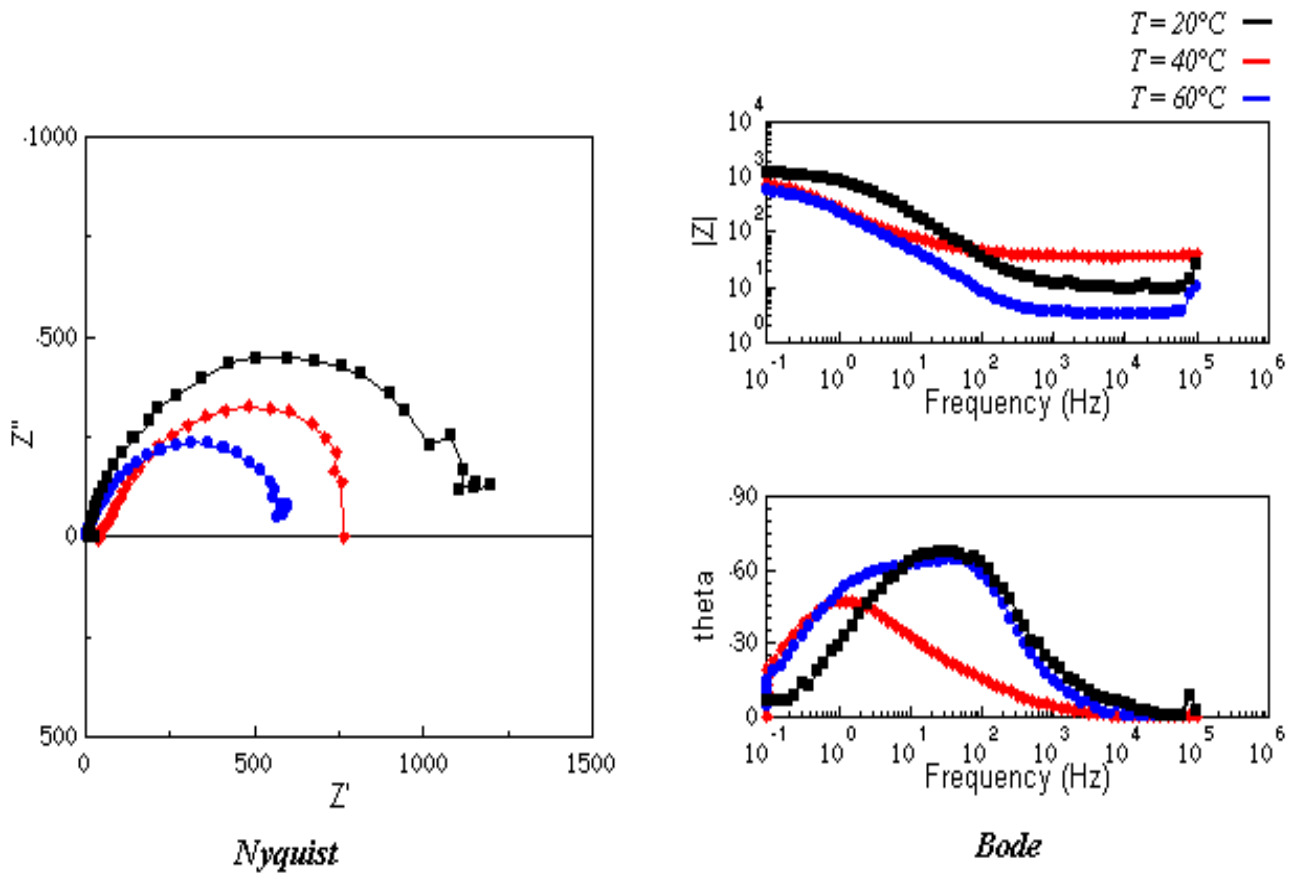
Figure 3.5. Diagramme de Nyquist et Bode obtenus par l'électrode d'acier au carbone de



**Figure 3.6. Diagramme de Nyquist et Bode obtenus par l'électrode d'acier au carbone de nuance N80, en milieu multiphasique. Rapport eau/condensât (80/20) à différentes températures (20, 40, 60°C)**

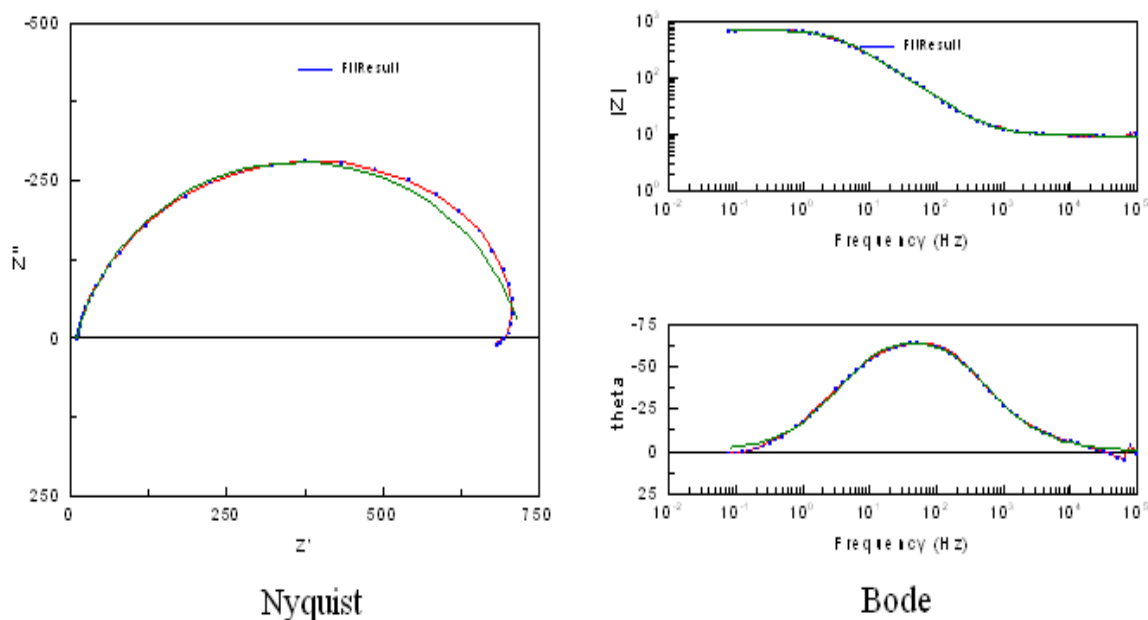


**Figure 3.7. Diagramme de Nyquist et Bode obtenus par l'électrode d'acier au carbone de nuance N80, en milieu multiphasique. Rapport eau/condensât (70/30) à différentes températures (20, 40, 60°C)**



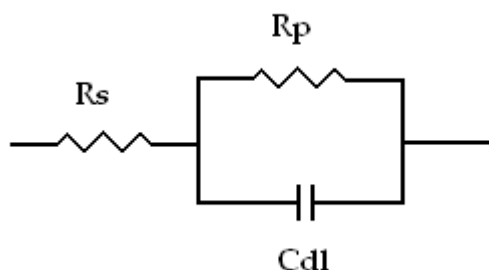
**Figure 3.8. Diagramme de Nyquist et Bode obtenus par l'électrode d'acier au carbone de nuance N80, en milieu multiphasique. Rapport eau/condensât (60/40) à différentes températures (20, 40, 60°C)**

La figure 3.9, montre la vérification de la courbe d'impédance expérimentale avec celle simulée. Nous remarquons que les deux courbes sont superposées et par conséquent nous pouvons conclure que le circuit électrique équivalent représente notre interface électrode de travail/solution.



**Figure 3.9.** Vérification de la courbe d'impédance expérimentale avec celle simulée d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/condensât est de 90/10 à la température de 20°C.

Nous avons utilisé le circuit équivalent simple qui se trouve dans la figure ci-dessous, il contient la résistance de la solution ( $R_s$ ), la résistance de polarisation (résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et la capacité de la double couche de l'interface *métal-solution*. (Figure 3.10)



**Figure 3.10.** Circuit électrique équivalent d'une électrode de travail en Acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique (Eau/huile/gaz) sans injection d'inhibiteur de corrosion.

Les paramètres électriques évalués sont regroupés sur *le tableau 3.1.3*

**Tableau 3.1.3 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance dans les différents milieux multiphasiques à différentes températures.**

Milieux rapport (eau/huile)	Température (°C)	Paramètres électrochimiques			
		$R_s$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$R_{tc}$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$R_p$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$C_{dc}$ μFarad.Cm <sup>-2</sup>
<b>A</b> (90/10)	20	08,88	717,00	725,88	89,9141
	40	05,81	357,07	362,88	87,7440
	60	04,13	159,13	163,26	168,2230
<b>B</b> (80/20)	20	09,80	840,80	849,80	55,1776
	40	06,80	684,40	691,2	61,3319
	60	04,32	181,60	185,92	127,7670
<b>C</b> (70/30)	20	10,20	1306,80	1317,00	130,8200
	40	07,19	812,40	819,60	73,6340
	60	05,04	206,40	211,44	108,3940
<b>D</b> (60/40)	20	20,04	1412,51	1432,55	71,5149
	40	10,99	1189,01	1199,00	571,5940
	60	05,76	724,24	730,00	515,7000

La résistance de la solution  $R_s$  est faible ce qui montre que le milieu est conducteur (eau conductrice, sa conductivité est de 340 (ms/cm<sup>2</sup>)).

On remarque que cette résistance augmente graduellement en passant d'un milieu à un autre et chaque température à un intervalle de résistance différent, les valeurs de résistance les plus faibles sont enregistrées à la température de 60°C.

Cette résistance renseigne sur la qualité du milieu qui peut être chargé ou moins chargé et son aptitude aux transferts ioniques.

En effet, les résultats tirés de la spectroscopie d'impédance montre que l'acier dans les milieux *A* et *B* est moins résistant que l'acier dans les milieux *C* et *D*, et plus la température augmente plus la résistance de transfert de charge de l'acier diminue.

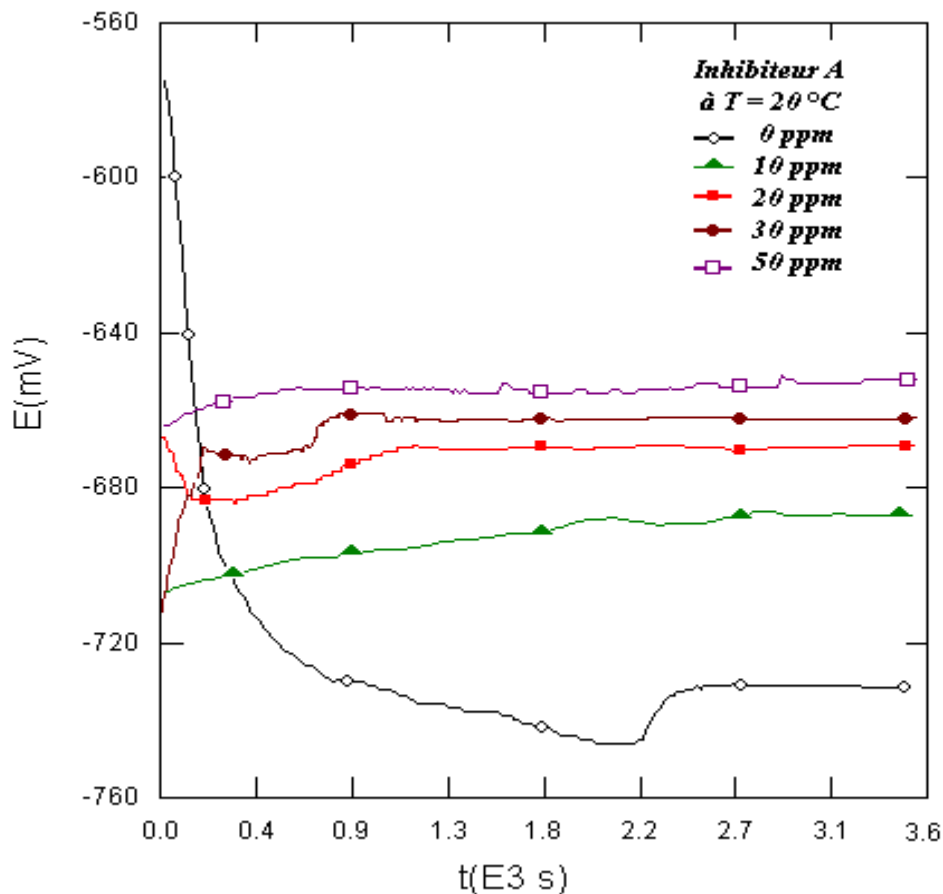
L'étude en présence d'inhibiteur est réalisée dans un milieu multiphasique désaéré avec l'azote et saturé par le CO<sub>2</sub>, pour le rapport eau/huile égal à 90/10. Le choix est déterminé par les valeurs de la résistance obtenues (*représente les faibles résistances et vitesses de corrosion plus élevées*).

## 3.2. Etude en présence d'inhibiteur

### 3.2.1. Suivi des potentiels en fonction du temps pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion

#### ➤ Inhibiteur de corrosion A

La figure 3.11 présente la variation temporelle du potentiel à l'abandon de l'électrode de travail immergée dans le milieu multiphasique A (le rapport eau/huile est de 90/10) après ajout de différentes concentrations en inhibiteur de corrosion A.



**Figure 3.11.** Evolution du potentiel en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de différentes concentrations en inhibiteur A à la température de 20°C.

Le tableau 3.2.1.a représente les résultats obtenus du potentiel de corrosion de l'électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans le milieu multiphasique A en fonction de différentes concentrations en inhibiteur de corrosion A à la température de 20°C.

Tableau 3.2.1.a : Potentiels de corrosion en fonction de la concentrations en inhibiteur de corrosion A à  $T = 20^{\circ}\text{C}$  dans le milieu multiphasique A de l'électrode de travail en acier au carbone de nuance N80. temps de stabilisation de 2700 s

<b>Concentration de l'inhibiteur A (ppm)</b>	<b><math>E_{Corr}</math> (V/ECS)</b>
<b>0</b>	<b>- 0,731</b>
<b>10</b>	<b>- 0,687</b>
<b>20</b>	<b>- 0,669</b>
<b>30</b>	<b>- 0,663</b>
<b>50</b>	<b>- 0,651</b>

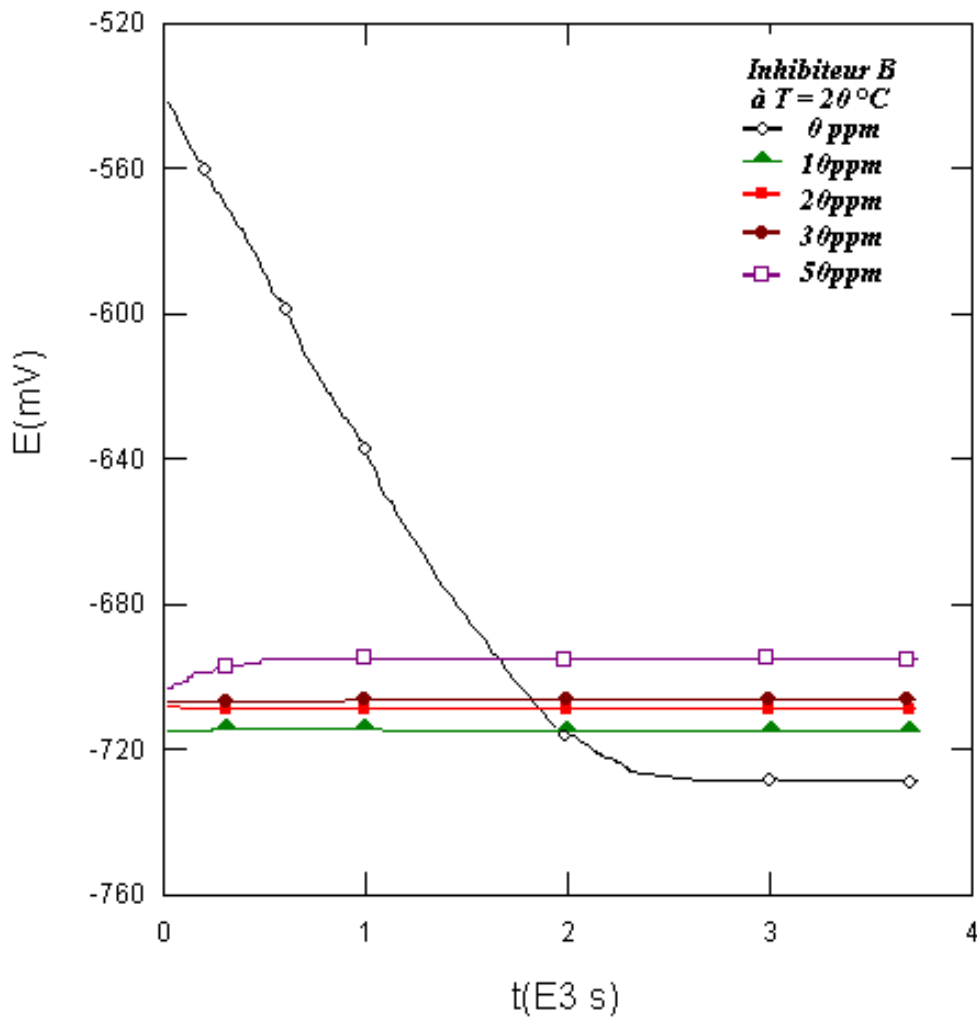
Le potentiel de corrosion de l'électrode de travail dans le milieu multiphasique A (90/10) à la température ambiante ( $T = 20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) sans injection d'inhibiteur est égal à  $-731 \text{ mV/ECS}$ . Après l'injection de l'inhibiteur A et après une forte agitation pour permettre la formation du film protecteur à la surface de l'acier, la mesure du  $E_{corr}$  donne la valeur de  $-651 \text{ mV/ECS}$  en présence de  $50 \text{ ppm}$  de cet inhibiteur dans le milieu.

D'après les tracés de cette figure on peut dire que l'inhibiteur de corrosion A a un comportement anodique par rapport au blanc c'est-à-dire le potentiel tend vers des valeurs plus positives donc il s'anoblit.



➤ **Inhibiteur de corrosion B**

La figure 3.12 présente la variation du potentiel de corrosion à l'abandon de l'électrode de travail immergée dans le milieu multiphasique A (rapport eau/huile est de 90/10) en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion B.



**Figure 3.12.** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de différentes concentrations en inhibiteur B à la température de 20°C.

Les mesures du potentiel de corrosion de l'électrode de travail dans le milieu multiphasique A donnent des valeurs allant de  $-731 \text{ mV/ECS}$  pour l'essai sans inhibiteur et une valeur de  $-695 \text{ mV/ECS}$  en présence de  $50 \text{ ppm}$  en inhibiteur de corrosion B dans le milieu.

D'après le tracé de cette figure on peut dire que l'inhibiteur de corrosion B a un comportement mixte avec une tendance anodique par rapport aux résultats de l'essai à blanc.

Le tableau 3.2.1.b représente les résultats obtenus du potentiel de corrosion de l'électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans le milieu multiphasique A rapport (eau/huile) est de 90/10 en fonction de la concentration en *inhibiteur de corrosion B* à la température de 20°C.

Tableau 3.2.1.b : Potentiels de corrosion caractéristiques en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion B à T = 20°C dans le milieu multiphasique A. Electrode en acier au carbone de nuance N80. Temps de stabilisation = 2700s

Concentration de l'inhibiteur B (ppm)	$E_{Corr}$ (V/ECS)
0	- 0,731
10	- 0,715
20	- 0,709
30	- 0,707
50	- 0,695

### 3.2.2. Mesure de la résistance de polarisation linéaire

#### ➤ Inhibiteur de corrosion A

Les résultats obtenus pour l'inhibiteur de corrosion A sont regroupés dans le tableau 3.2.2.a L'effet de la concentration de cet inhibiteur à 20°C sur la vitesse de corrosion est représenté sur la figure 3.13. A partir de cette figure on peut voir que 10 ppm de l'inhibiteur A est partiellement protectrice, il diminue la vitesse de corrosion de plus de 80% à 50 ppm.

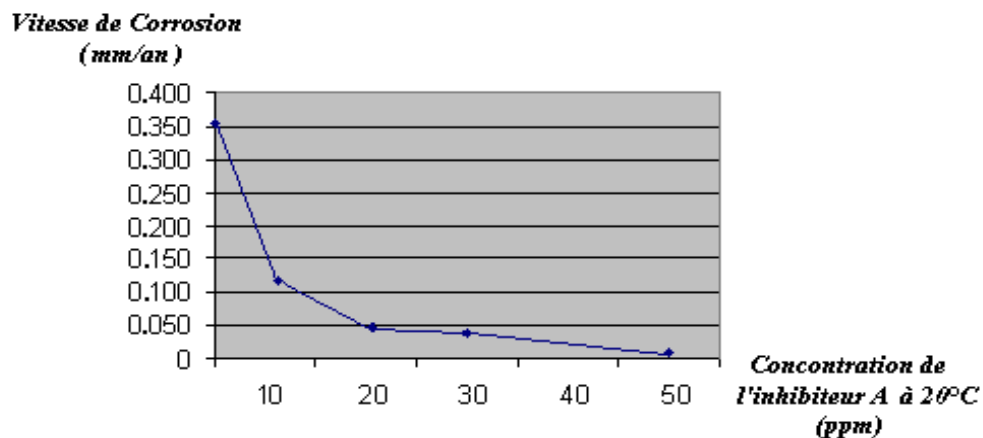


Figure 3.13. Effet de la concentration de l'inhibiteur A sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de 20°C.

Tableau 3.2.2.a : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire ( $R_p$ ) en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans le milieu multiphasique Rapport (eau/huile) de (90/10) à  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Concentration de l'inhibiteur A (ppm)	$E_{Corr}$ V/ECS	$R_p$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$I_{Corr}$ $\mu\text{A.Cm}^{-2}$	$V_{Corr}$ mm/an	Pouvoir protecteur %
0	- 0,731	725,88	30,10	0,353	/
10	- 0,687	2013,60	10,78	0,126	64,18
20	- 0,669	6069,60	3,58	0,041	88,10
30	- 0,663	10719,6	2,02	0,023	93,28
50	- 0,651	24648,0	0,75	0,010	97,50

En présence d'inhibiteur de corrosion A, le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives ainsi que la diminution des densités de courant par rapport à la solution sans inhibiteur confirment l'action anodique de cet inhibiteur de corrosion.

Une bonne efficacité de protection est obtenue à des concentrations supérieures ou égal à 10 ppm.

Les pouvoirs protecteurs de l'inhibiteur peuvent être calculés à partir de la relation 1.1 Rappelée ci dessous:

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = \frac{(i_{Corr} - i_{Corr}^{Inh})}{i_{Corr}} \cdot 100 \quad (1.1).^{[60]}$$

$i_{Corr}$  et  $i_{Corr}^{Inh}$  représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

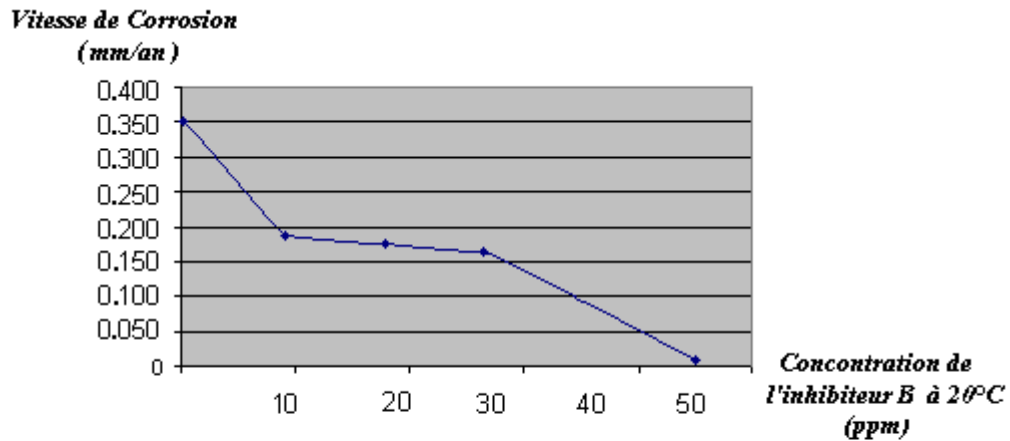
A la température de  $20^\circ\text{C}$  le pouvoir protecteur atteint 64% à la concentration de 10 ppm en inhibiteur de corrosion A et il atteint 97% à la concentration de 50 ppm d'inhibiteur.

Notons que pour une concentration de 10 ppm, l'inhibiteur de corrosion A présente un pouvoir protecteur supérieur à 50% avec un courant de corrosion de  $10,78 \mu\text{A.Cm}^{-2}$ . A la température de  $20^\circ\text{C}$  la vitesse de corrosion diminue par rapport à celle obtenue pour l'acier dans le milieu sans inhibiteur de corrosion. Elle passe de  $0,353 \text{ mm/an}$  à  $0,126 \text{ mm/an}$ .

➤ **Inhibiteur de corrosion B**

Les résultats obtenus pour l'inhibiteur de corrosion B sont regroupés dans le tableau 3.2.2.b

L'effet de la concentration de cet inhibiteur à 20°C sur la vitesse de corrosion est représenté sur la figure 3.14



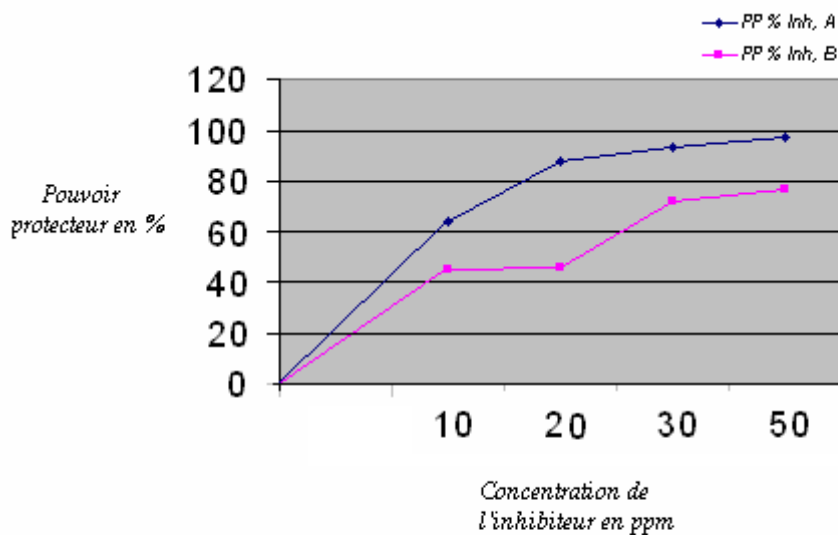
**Figure 3.14.** Effet de la concentration de l'inhibiteur B sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de 20°C.

On peut voir à partir de la figure (3.14) que l'injection de 10 à 50 ppm de l'inhibiteur de corrosion B a un faible effet sur la diminution de la vitesse initiale de la corrosion ; alors qu'à partir de la figure (3.13) on remarque que toutes les concentrations de l'inhibiteur de corrosion A donne une rapide diminution de la vitesse de corrosion. Les tests ont été effectués à la température ambiante.

**Tableau 3.2.2.b : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire ( $R_p$ ) en présence de l'inhibiteur de corrosion B dans le milieu multiphasique Rapport (eau/huile) de (90/10) à  $T = 20^\circ\text{C}$ .**

Concentration de l'inhibiteur B (ppm)	$E_{Corr}$ V/ECS	$R_p$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$I_{Corr}$ $\mu\text{A.Cm}^{-2}$	$V_{Corr}$ mm/an	Pouvoir protecteur %
0	- 0,731	725,88	30,10	0,353	/
10	- 0,715	1315,20	16,50	0,193	45,17
20	- 0,709	1431,60	15,16	0,178	49,62
30	- 0,707	2655,60	8,17	0,095	72,84
50	- 0,695	3157,20	6,87	0,080	77,15

D'après les résultats obtenus dans le tableau 3.2.3.b, nous pouvons déduire que l'inhibiteur de corrosion B est moins efficace comparé aux résultats obtenus pour l'inhibiteur de corrosion A. Aux concentrations de 10 et de 20 ppm, le pouvoir protecteur est inférieur à 50%, alors qu'en présence de 50 ppm l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion A atteint 97,5%. (Voir Figure 3.15)



**Figure 3.15.** Efficacité des inhibiteurs de corrosion A et B en fonction de différentes concentrations dans le milieu multiphasique A à la température de 20°C.

Pour le même milieu on peut admettre que l'inhibiteur de corrosion A est plus efficace que l'inhibiteur de corrosion B c'est-à-dire qu'il présente un pouvoir protecteur important que celui de l'inhibiteur B, cela est probablement dû à la présence des groupements actifs de l'inhibiteur A qui sont à base d'Imidazoline. (Voir spectre IR des deux inhibiteurs de corrosion ; Figure 3.16 et figure 3.17)

### ➤ *Interprétation des spectres Infra rouge des inhibiteurs de corrosion A et B*

L'examen des spectres *Infra-rouge* des inhibiteurs de corrosion A et B représentés respectivement dans les figures 3.16 et 3.17 permet de déduire que :

➤ L'ion ammonium qui montre une bande d'adsorption large et intense entre 3300 et 3030  $\text{Cm}^{-1}$  à cause des vibrations d'élongation des liens N-H. [79]

Cette caractéristique permet d'annoncer la présence de sels d'ammonium quaternaire dans l'inhibiteur A (figure 3.16)

➤ Les amines primaires, observées en solution diluée montrent deux faibles bandes d'adsorption : une vers 3500  $\text{cm}^{-1}$  et l'autre vers 3400  $\text{cm}^{-1}$ , ces bandes représentent, respectivement, les modes d'élongation asymétrique et symétrique du lien N-H. Les amines primaires aliphatiques absorbent entre 3400 et 3330  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'entre 3330 et 3250  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ Les amines aromatiques absorbent à des fréquences légèrement supérieures (*à des longueurs d'onde plus courtes*) donc le spectre IR de l'inhibiteur A contient une amine aromatique, celle ci absorbe à une longueur d'onde de 3431,58  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ A une longueur d'onde variant entre 1360 – 1250  $\text{cm}^{-1}$  une élongation C-N des amines aromatiques primaires, secondaire et tertiaire est observée.

➤ Les sels d'amine primaire présentent une absorption large et intense entre 3000 et 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

En comparant les spectres IR des deux inhibiteurs de corrosion A et B (figure 3.16 et 3.17); on note la présence d'une amine aliphatique qui s'absorbe entre 3400  $\text{cm}^{-1}$  et 3330  $\text{cm}^{-1}$  dans l'inhibiteur de corrosion B.

➤ Le spectre IR de l'inhibiteur de corrosion B, montre l'absence d'amine aromatique.

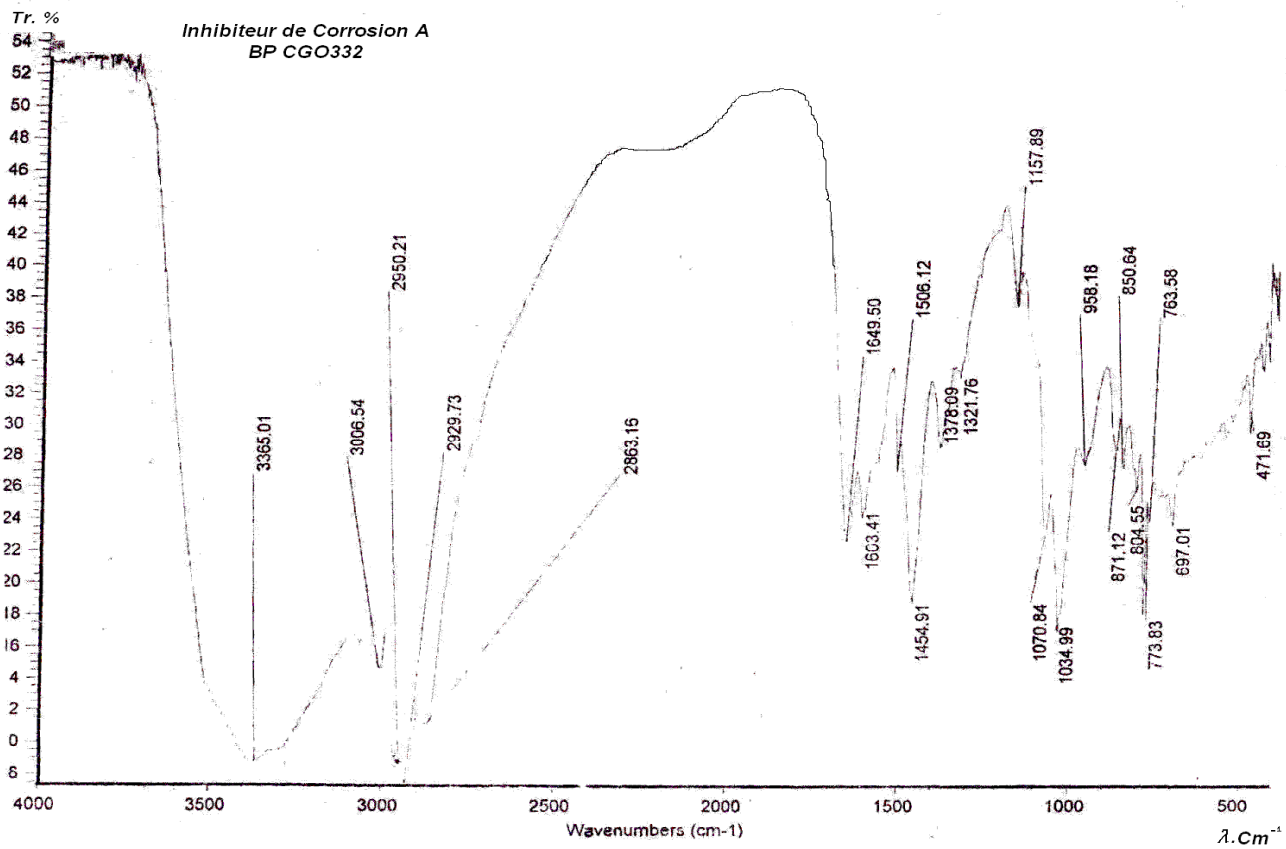
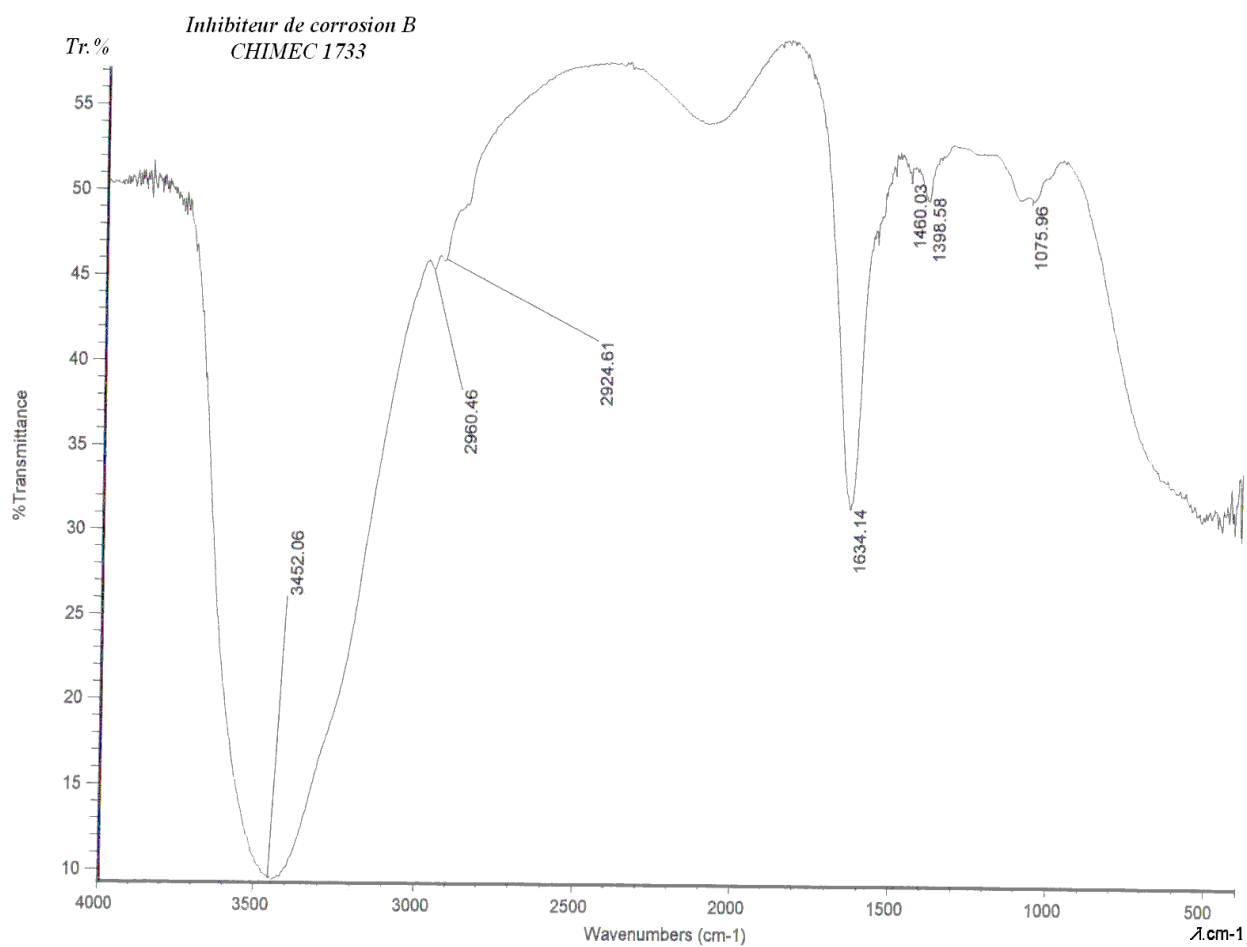


Figure 3.16. Spectre Infra – rouge de l'inhibiteur de corrosion A



**Figure 3.17. Spectre Infra – rouge de l'inhibiteur de corrosion B**

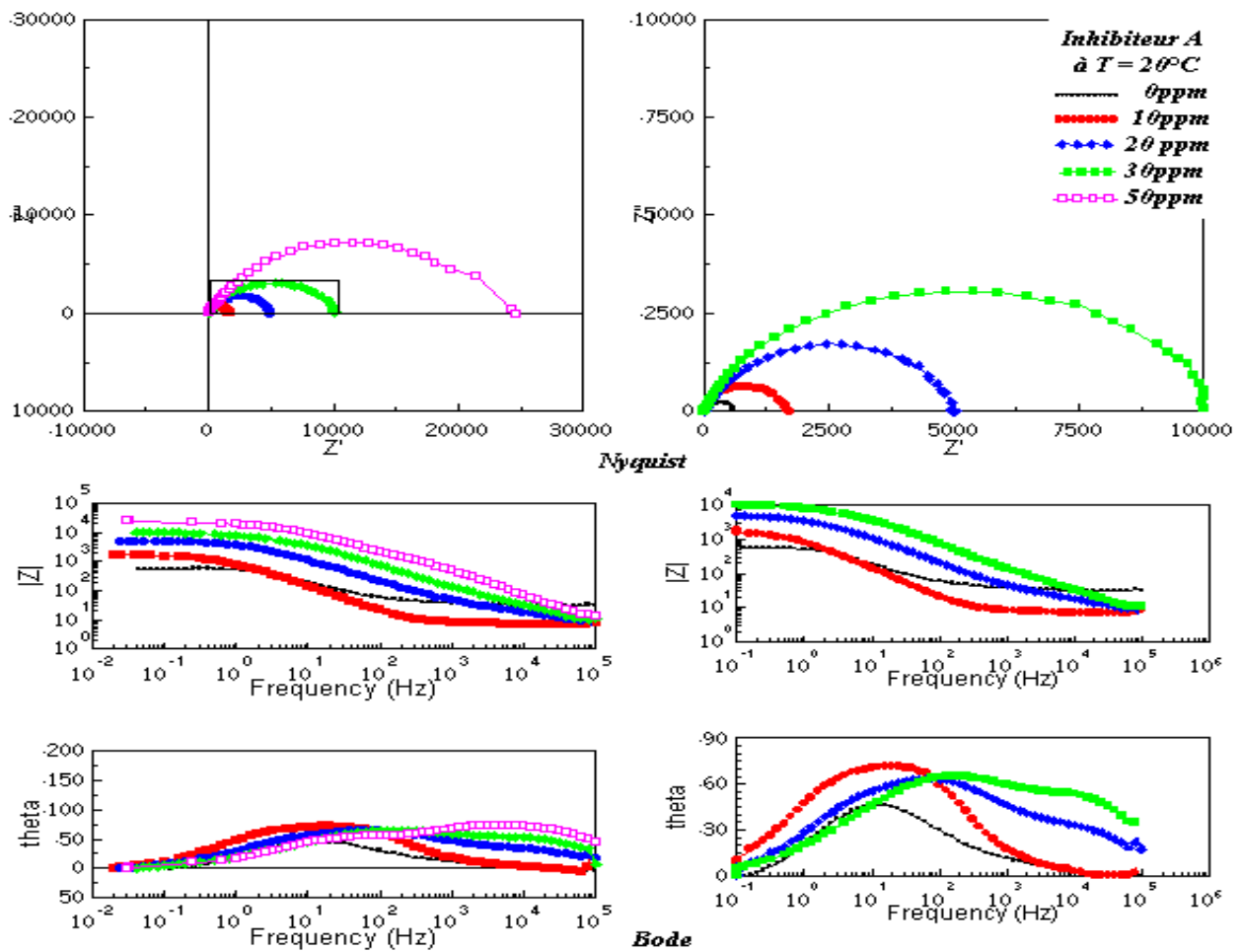


### ***3.2.3. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique***

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier les films d'inhibiteurs a pour but d'élucider les problèmes de perméation à travers les films protecteurs et de mettre en évidence les mécanismes responsables de la corrosion. [73]

#### **➤ *Inhibiteur de corrosion A***

*La figure 3.18* représente les diagrammes d'impédance en représentation de *Nyquist* et de *Bode* pour l'échantillon N80 immergé dans le milieu multiphasique A dont le rapport *eau/huile* est de *90/10* en fonction de la concentration en *inhibiteur de corrosion A* à la température de *20°C*.



**Figure 3.18.** Diagramme de Nyquist et de Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur A à différentes concentrations à la température de 20°C.

Les spectres d'impédance électrochimique représentés dans cette figure sont obtenus en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion A. Ils montrent une croissance dans la résistance de polarisation en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion.

Les courbes de droite représentent les diagrammes de *Nyquist* et de *Bode* de la figure 3.18

Les valeurs des résistances de polarisation, déterminées à partir des limites à basses fréquences sur les diagrammes de *Nyquist*, confirment un pouvoir protecteur satisfaisant à partir de 20 ppm en inhibiteur. Sur le diagramme de *Bode*, une seule constante de temps est détectée pour les concentrations en inhibiteur comprises entre 10 et 30 ppm.

A la concentration de 50 ppm, il apparaît une deuxième constante de temps : ce comportement révèle la présence de deux processus différents. Le premier est localisé aux fréquences moyennes et il peut être associé au film et le second au transfert de charge à l'interface. Ces observations montrent que l'inhibiteur forme, à la surface de l'acier, un film dont les propriétés évoluent avec la concentration en inhibiteur de corrosion.

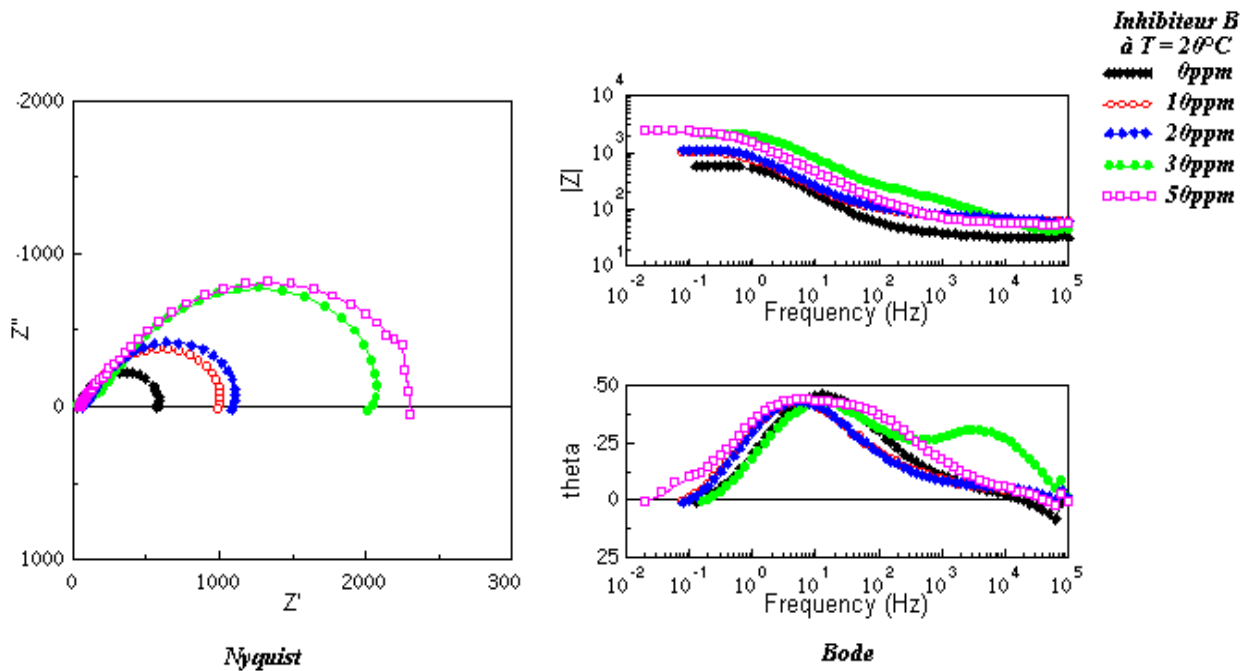
L'évolution remarquée sur le diagramme de *Bode* pour la teneur de 50 ppm en inhibiteur de corrosion peut être liée à une augmentation dans l'épaisseur du film d'inhibiteur de corrosion.<sup>[11]</sup>

Tableau 3.2.3.a: Valeurs de divers paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur A à  $T = 20^{\circ}\text{C}$

Concentration de l'inhibiteur A (ppm)	$R_s$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$R_t$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$R_p$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$C_{dc}$ $\mu\text{F.Cm}^{-1}$
0	08,88	717,00	725,88	89,91
10	12,00	2012,4	2024,40	32,00
20	20,40	6031,2	6051,60	16,30
30	24,00	12348,00	12372,00	4,06
50	60,00	29064,00	29124,00	1,34

➤ **Inhibiteur de corrosion B**

Les diagrammes de *Nyquist* et de *Bode* sont représentés sur la figure 3.19. Les tailles des boucles capacitives, augmentent à partir de la concentration 30 ppm, Les valeurs des résistances de polarisation, déterminées à partir des limites à basses fréquences sur les diagrammes de *Nyquist*, confirment un pouvoir protecteur faible par rapport aux résultats obtenus avec l'inhibiteur A



**Figure 3.19.** Diagramme de Nyquist et de Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur B à différentes concentrations à la température de 20°C.

Tableau 3.2.3.b : Valeurs de divers paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur B à T = 20°C

Concentration de l'inhibiteur B (ppm)	$R_s$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$R_{tc}$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$R_p$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$C_{dc}$ μF.Cm <sup>-2</sup>
0	08,88	717,00	725,88	89,91
10	86,40	1221,60	1308,00	78,70
20	93,60	1335,60	1429,20	57,90
30	111,00	2542,20	2653,20	32,30
50	122,60	3017,40	3140,00	17,90

*Le tableau 3.2.3.b* donne les paramètres électrochimiques pour les essais avec l'inhibiteur de corrosion B.

Les résultats montrent que l'injection de l'inhibiteur de corrosion B à la concentration *10* ou *de 50* ppm fait diminuer la vitesse initiale de corrosion de 40% seulement comparée à la diminution de la vitesse de corrosion pour des concentrations similaires pour *l'inhibiteur A* à ( $T= 20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) qui est entre *75 et 95%*.

Il apparaît que l'inhibiteur contenant plus d'amine est le plus efficace, ce qui a été expérimentalement confirmé. Cependant, l'efficacité de l'inhibiteur dépend toujours de la taille des molécules hydrophobes de ce dernier. <sup>[30]</sup>

C'est précisément la chimie des interphases qui contrôle l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et l'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de l'agitation pour assurer le transport de l'inhibiteur à la surface de l'électrode. <sup>[28, 67]</sup>

### 3.3. Détermination du coefficient de partage

La présence du condensât (phase huileuse) dans le milieu multiphasique corrosif empêche l'arrivée de l'inhibiteur à la phase aqueuse responsable de la corrosion de l'électrode de travail en acier au carbone.

La fraction de l'inhibiteur de corrosion soluble dans le condensât, ne participe pas à l'inhibition. Donc il y a lieu de s'intéresser au phénomène de partage de l'inhibiteur dans les deux phases (huile et eau).

Pour mieux expliquer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion par rapport à un autre, l'étude du critère physico-chimique de partage est importante dans ce travail. La détermination du coefficient de partage **P** selon *la relation 3.3.1* permet d'estimer des concentrations en inhibiteur de corrosion qui passent dans les deux phases.

$$P = \frac{C_{\text{huile}}}{C_{\text{eau}}} \quad (3.3.1)$$

Avec  $C_{\text{huile}}$  la concentration de l'inhibiteur de corrosion dans la phase huileuse (condensât) et  $C_{\text{eau}}$  la concentration de l'inhibiteur dans la phase aqueuse (eau).

La concentration total ( $C_T$ ) de l'inhibiteur de corrosion dans le milieu multiphasique est égale à la somme des deux concentrations en inhibiteur dans la phase huileuse ( $C_h$ ) et dans la phase aqueuse ( $C_e$ ) :

$$C_T = C_h + C_e \quad (3.3.2)$$

Le dosage de la matière active de l'inhibiteur de corrosion dans la phase organique est effectué selon le mode opératoire cité en annexe ensuite analysé par un spectrophotomètre.

➤ ***Inhibiteur de corrosion A***

La concentration efficace de l'inhibiteur de corrosion représente un pouvoir protecteur supérieur à 50% c'est la concentration total donc  $C_T = 10 \text{ ppm}$ .

Après le dosage de la matière active de l'inhibiteur de corrosion A nous avons trouvé  $C_h = 0,61 \text{ ppm}$ , c'est la concentration de l'inhibiteur dans la phase huileuse (condensât). La concentration de la partie de l'inhibiteur de corrosion qui se trouve dans la phase aqueuse (eau) qui est égale à :

$$C_e = C_T - C_h = 10 - 0,61 = 9,39 \text{ ppm}$$

Donc le coefficient de partage est égale à :

$$P_{\text{inh A}} = 0,61/9,39 = 0,0649.$$

Ce coefficient est faible ce qui signifie que la partie soluble dans l'eau est la plus grande et qui explique la grande efficacité de l'inhibiteur A (qui est peu soluble dans l'huile) donc une grande partie de l'inhibiteur qui se trouve dans la phase aqueuse et qui participe à l'inhibition.

➤ ***Inhibiteur de corrosion B***

La concentration efficace de l'inhibiteur représente un pouvoir protecteur supérieur à 50% est la concentration totale donc  $C_T = 30 \text{ ppm}$ .

Après dosage de la matière active de l'inhibiteur B nous avons trouvé  $C_h = 12,99 \text{ ppm}$ , la concentration de l'inhibiteur dans le condensât.

Par un simple calcul le reste de la concentration représente la partie de l'inhibiteur qui se trouve dans la phase aqueuse qui est égale à :

$$C_e = C_T - C_h = 30 - 12,99 = 17,01 \text{ ppm}$$

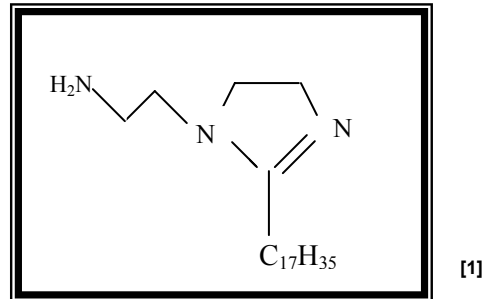
Donc le coefficient de partage est égale à

$$P_{\text{inh B}} = 12,99/17,01 = 0,7636.$$

Ce coefficient est élevé, il explique la faible efficacité de l'inhibiteur B (qui est soluble dans l'huile). Donc la concentration qui est dissoute dans l'eau est faible. Celle ci ne permet pas la formation d'un bon film protecteur à la surface de l'acier.

### 3.3.1. Mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur A

L'inhibiteur de corrosion A ajouté au milieu multiphasique (eau, huile, gaz) est a base d'Imidazoline, sa structure est représentée comme suit :



A partir de cette formule on peut voir que l'inhibiteur contient trois atomes d'azote *N* qui peuvent être facilement protonés dans le milieu qui contient du *CO*<sub>2</sub>.

L'inhibiteur de corrosion A est considéré comme un inhibiteur de corrosion anodique. En effet, les essais précédents ont révélé que cet inhibiteur déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Sa présence en solution ne perturbe pas la réaction cathodique, et diminue de façon importante la densité de courant anodique lorsque sa concentration dans le milieu multiphasique augmente.

L'inhibition de la corrosion croit avec l'augmentation de la chaîne aliphatique. [1, 46]

Le pouvoir inhibiteur de ce type de composé peut être expliqué à partir des hypothèses suivantes :

- L'inhibition est essentiellement basée sur le recouvrement de la surface du métal par des molécules des inhibiteurs, ce qui va empêcher l'accès aux espèces corrosives;
- L'attachement des molécules à la surface du métal est facilité par la coordination de système d'électron  $\pi$  à l'atome métallique;
- La stabilité du complexe est parfois reliée à la planéité de la molécule. [47]



*Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction organo-électrochimique.*

L'efficiencia relative d'inhibition dépend :

- Du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- De la fixation de la molécule d'inhibiteur au métal;
- De la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Afin de valider l'hypothèse que l'action d'Imidazoline basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors du relevé des courbes de polarisation, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption.

En effet, différents auteurs utilisent les isothermes de Langmuir et Temkin pour les inhibiteurs organiques à base d'amine ou d'Imidazoline. [6, 8, 12, 80]

Le modèle d'adsorption de Langmuir suppose l'existence à la surface d'un nombre fixe de sites énergiquement identiques. Chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule.

De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

A partir de ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation ci-dessous. [6, 47]

$$\theta = \frac{b C_i}{1 + b C_i} \quad (3.3.3). \quad [6, 47]$$

Avec  $C_i$  taux de recouvrement de la surface par l'espèce  $i$  et  $b$  coefficient d'adsorption.

$\theta_i$  représente la fraction de sites occupés de la surface.

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_0} \quad (3.3.4). \quad [6, 47]$$

$N_i$  correspond au nombre de sites occupés par l'espèce adsorbée et  $N_0$  nombre total de sites par unité de surface.

Après réarrangement, l'équation devient :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = KC \quad (3.3.5). \quad [6, 47]$$

C'est l'équation d'isotherme d'adsorption de Langmuir qui se présente graphiquement comme une droite.

Le taux de recouvrement  $\theta_i$  peut être déterminé par la formule :

$$\theta_i = 1 - \frac{i_{Corr}^{Inh}}{i_{Corr}} \quad (3.3.6). \quad [47]$$

$i_{Corr}$  et  $i_{Corr}^{Inh}$  représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Si l'on suppose qu'en présence d'inhibiteur de corrosion, le mécanisme des réactions électrochimiques n'est pas fondamentalement modifié.

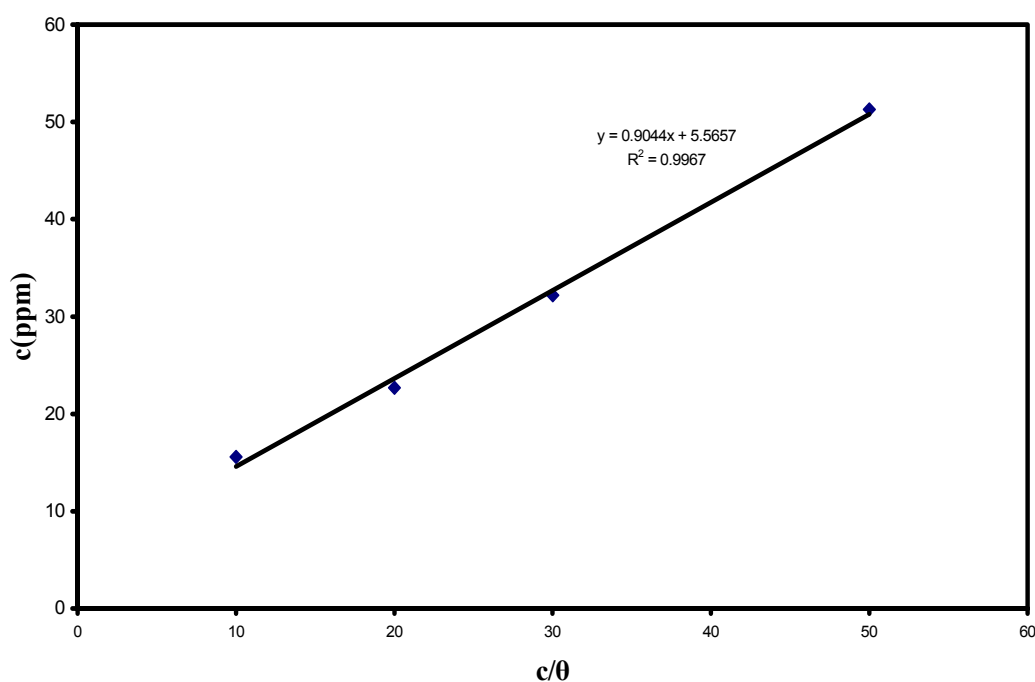
Ce résultat montre que l'inhibiteur de corrosion A s'adsorbe à la surface de l'acier de nuance N80, selon le modèle de l'isotherme de Langmuir, formant un film monocouche qui contribue à l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone aux différentes températures.

Nous avons tracé la courbe  $C = f(C/\theta)$  et nous observons qu'elle est linéaire. Donc l'inhibiteur de corrosion A vérifié l'isotherme de Langmuir dans le cas de notre acier (Figure 3.20).

Les résultats du calcul sont représentés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3. Paramètres de Langmuir pour l'inhibiteur A (milieu multiphasique rapport eau/ huile est de 90/10).**

C (ppm)	0	10	20	30	50
$\theta = (1 - i_{cor}^{inh}) / i_{cor}$	/	0.642	0.881	0.932	0.975
C/θ	0	15.58	22.7	32.16	51.28



**Figure 3.20. Variation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion A en fonction du rapport  $c/\theta$  en milieu multiphasique (90/10)**

### 3.4. Effet de la température

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente. Le mécanisme d'inhibition est amélioré partiellement aux températures élevées. [1]

Pour certaine température d'expérience, la résistance de l'acier diminue et la vitesse de corrosion augmente, mais avec l'injection d'inhibiteur de corrosion pour des concentrations données, la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la température. [8]

Nous observons dans notre cas une augmentation du pouvoir inhibiteur lorsque la température augmente.

#### 3.4.1. Résistance de polarisation linéaire

##### ➤ *Inhibiteur de corrosion A*

- $T = 40^{\circ}\text{C}$

La figure 3.21 représente l'effet de la concentration de l'inhibiteur A sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone de nuance N80 dans le milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) à  $T = 40^{\circ}\text{C}$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.4.1.1.a.

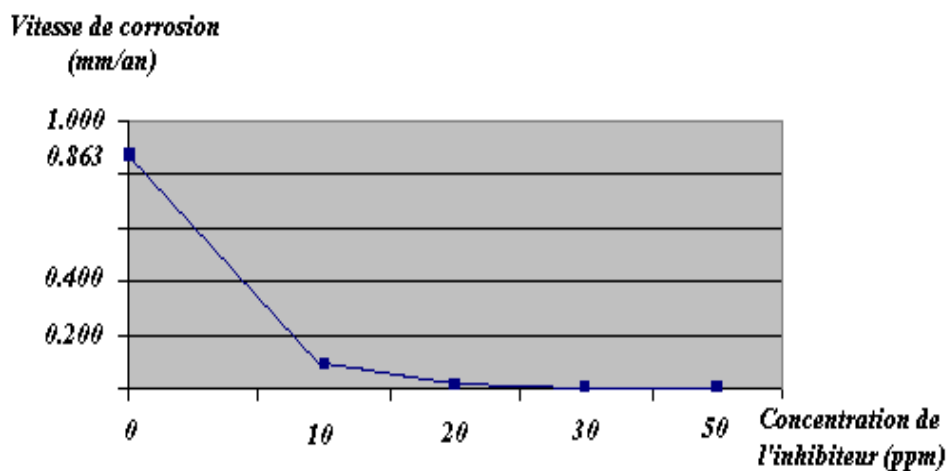


Figure 3.21. Effet de la concentration de l'inhibiteur A sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de  $40^{\circ}\text{C}$ .

Tableau 3.4.1.1.a: Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire ( $R_p$ ) en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans le milieu multiphasique Rapport (eau/huile) est de (90/10) à  $T = 40^\circ\text{C}$ .

Concentration de l'inhibiteur A (ppm)	$E_{Corr}$ V/ECS	$R_p$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$I_{Corr}$ $\mu\text{A.Cm}^{-2}$	$V_{Corr}$ mm/an	Pouvoir protecteur %
0	- 0,741	362,88	73,56	0,863	/
10	- 0,688	8398,80	2,585	0,030	96,48
20	- 0,627	49524,00	0,438	0,010	99,40
30	- 0,574	227280,00	0,300	0,005	99,59
50	- 0,570	237360,00	0,177	0,001	99,75

- $T = 60^\circ\text{C}$

La figure 3.22 représente l'effet de la concentration de l'inhibiteur de corrosion A sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone de nuance N80 dans le milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) à  $T = 60^\circ\text{C}$ . Les résultats sont présentés sur le Tableau 3.4.1.1.b.

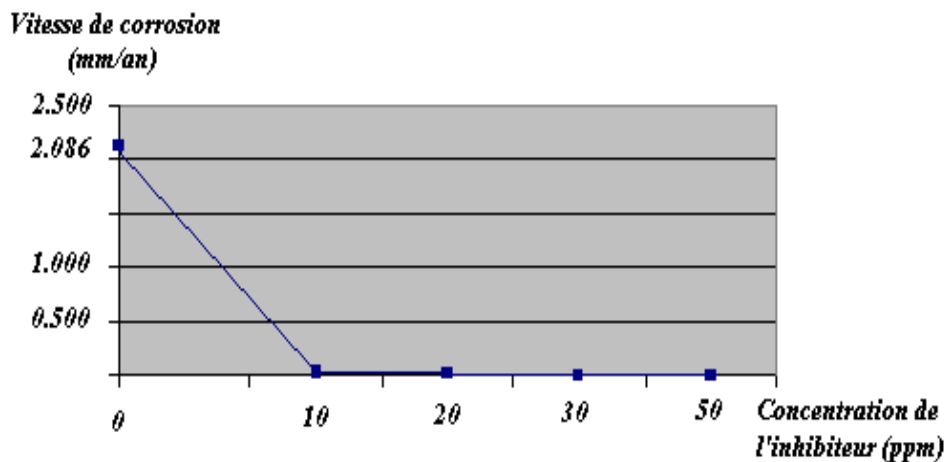


Figure 3.22. Effet de la concentration de l'inhibiteur A sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de  $60^\circ\text{C}$ .

Tableau 3.4.1.1.b : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire ( $R_p$ ) en présence de l'inhibiteur de corrosion A dans le milieu Multiphasique Rapport (eau/huile) est de (90/10) à  $T = 60^\circ\text{C}$ .

Concentration de l'inhibiteur A (ppm)	$E_{Corr}$ V/ECS	$R_p$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$I_{Corr}$ $\mu\text{A.Cm}^{-2}$	$V_{Corr}$ mm/an	Pouvoir protecteur %
0	- 0,764	163,90	177,75	2,086	/
10	- 0,643	9494,40	2,2875	0,026	98,71
20	- 0,635	25416,00	0,8541	0,010	99,51
30	- 0,597	43080,00	0,5030	0,005	99,71
50	- 0,586	186120,00	0,1166	0,001	99,93

➤ **Inhibiteur de corrosion B**

- $T = 40^\circ\text{C}$

La figure 3.23 représente l'effet de la concentration de l'inhibiteur de corrosion B sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone de nuance N80 dans le milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) à  $T = 40^\circ\text{C}$ . Les résultats sont présentés sur le Tableau 3.4.1.2.a.

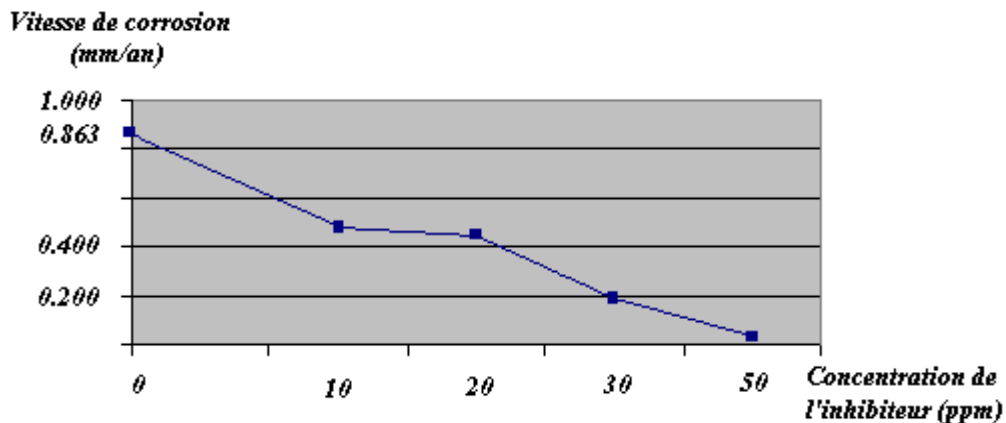


Figure 3.23. Effet de la concentration de l'inhibiteur B sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de  $40^\circ\text{C}$ .

Tableau 3.4.1.2.a : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire ( $R_p$ ) en présence de l'inhibiteur de corrosion B dans le milieu Multiphasique Rapport (eau/huile) est de (90/10) à  $T = 40^\circ\text{C}$ .

Concentration de l'inhibiteur B (ppm)	$E_{Corr}$ V/ECS	$R_p$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$I_{Corr}$ $\mu\text{A.Cm}^{-2}$	$V_{Corr}$ mm/an	Pouvoir protecteur %
0	- 0,741	362,88	73,56	0,863	/
10	- 0,718	529,20	41,02	0,481	44,23
20	- 0,715	566,40	38,30	0,449	47,93
30	- 0,705	1327,20	16,36	0,192	77,75
50	- 0,681	7867,20	2,76	0,032	96,24

- $T = 60^\circ\text{C}$

La figure 3.24 représente l'effet de la concentration de l'inhibiteur B sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone de nuance N80 dans le milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) à  $T = 60^\circ\text{C}$ . Les résultats sont présentés sur le Tableau 3.4.1.2.b.

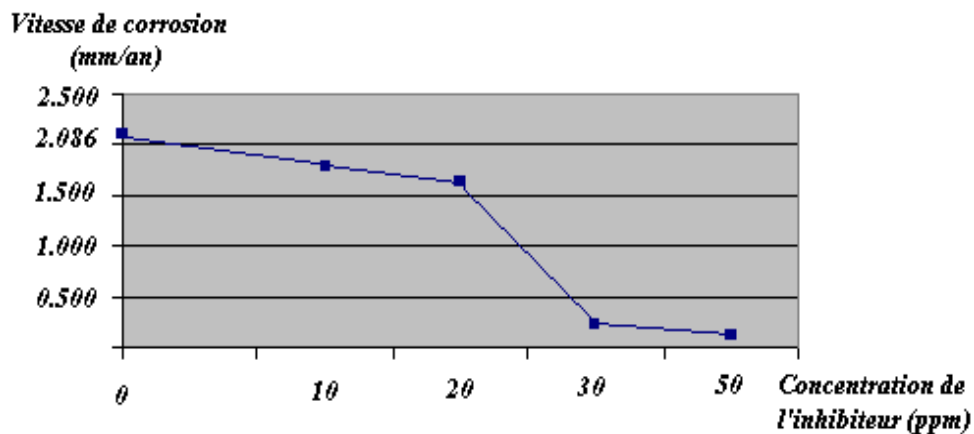


Figure 3.24. Effet de la concentration de l'inhibiteur B sur la vitesse de corrosion de l'acier à la température de  $60^\circ\text{C}$ .

Tableau 3.4.1.2.b : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire ( $R_p$ ) en présence de l'inhibiteur de corrosion B dans le milieu multiphasique Rapport (eau/huile) est de (90/10) à  $T = 60^\circ\text{C}$ .

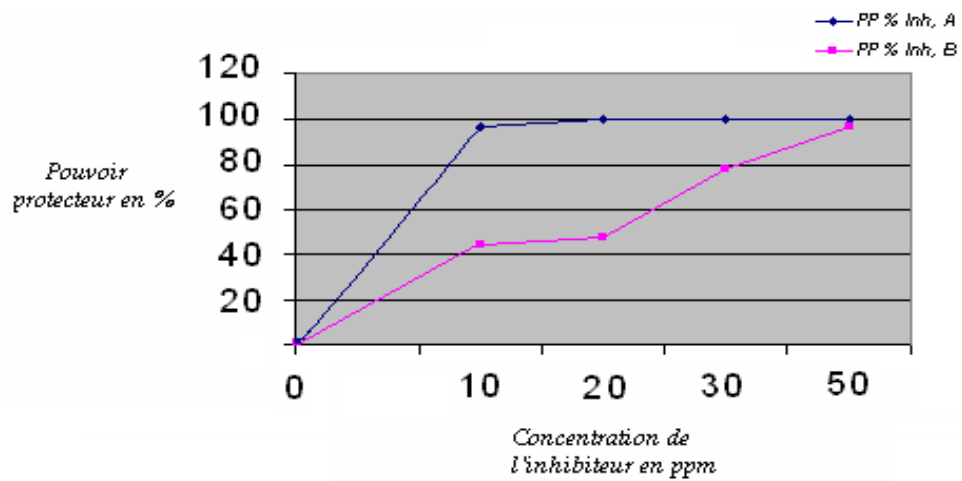
Concentration de l'inhibiteur B (ppm)	$E_{Corr}$ V/ECS	$R_p$ Ohms.Cm <sup>2</sup>	$I_{Corr}$ $\mu\text{A.Cm}^{-2}$	$V_{Corr}$ mm/an	Pouvoir protecteur %
0	- 0,764	163,90	177,75	2,086	/
10	- 0,729	168,00	152,58	1,790	13,73
20	- 0,676	200,40	147,83	1.630	16,83
30	- 0,666	1050,00	20,66	0,242	88,37
50	- 0,628	1936,80	11,20	0,131	93,69

Aux températures de 40 et de 60°C, et d'après les résultats obtenus dans les tableaux 3.4.1.1.a, 3.4.1.1.b, 3.4.1.2.a, 3.4.1.2.b ; nous pouvons déduire que l'inhibiteur de corrosion A est plus efficace que l'inhibiteur de corrosion B.

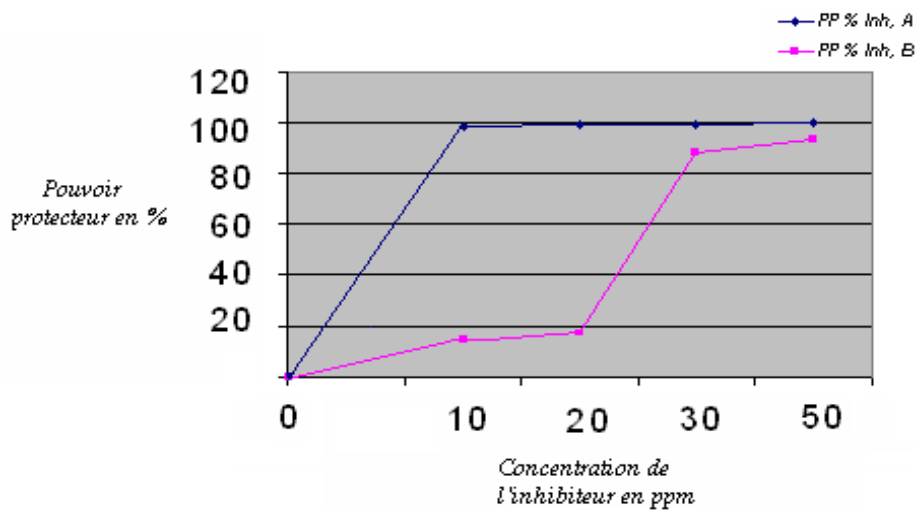
Pour une même concentration en inhibiteur, soit 10 ppm, l'inhibiteur de corrosion A présente un pouvoir protecteur supérieur à 50%, l'efficacité atteint 95% à la température de 40°C et dépasse les 95% en augmentant la température de 60°C. Alors qu'en présence de l'inhibiteur de corrosion B le pouvoir protecteur est inférieur à 50% à la température de 40°C et ne dépasse pas les 15% à la température de 60°C.

L'évolution de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion A et B en fonction des différentes concentrations dans le milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) et réalisés respectivement aux températures de 40 et de 60°C est présentée dans les figures 3.25 et 3.26





**Figure 3.25.** Efficacité des inhibiteurs de corrosion A et B en fonction de différentes concentrations dans le milieu multiphasique A à la température de 40°C



**Figure 3.26.** Efficacité des inhibiteurs de corrosion A et B en fonction de différentes concentrations dans le milieu multiphasique A à la température de 60°C

### ***3.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique***

Les essais de SIE sont réalisés dans le milieu multiphasique de rapport eau/huile de 90/10. Ils sont conduits aux températures de 40 et 60°C, en présence de différentes concentrations en inhibiteurs de corrosion A et B

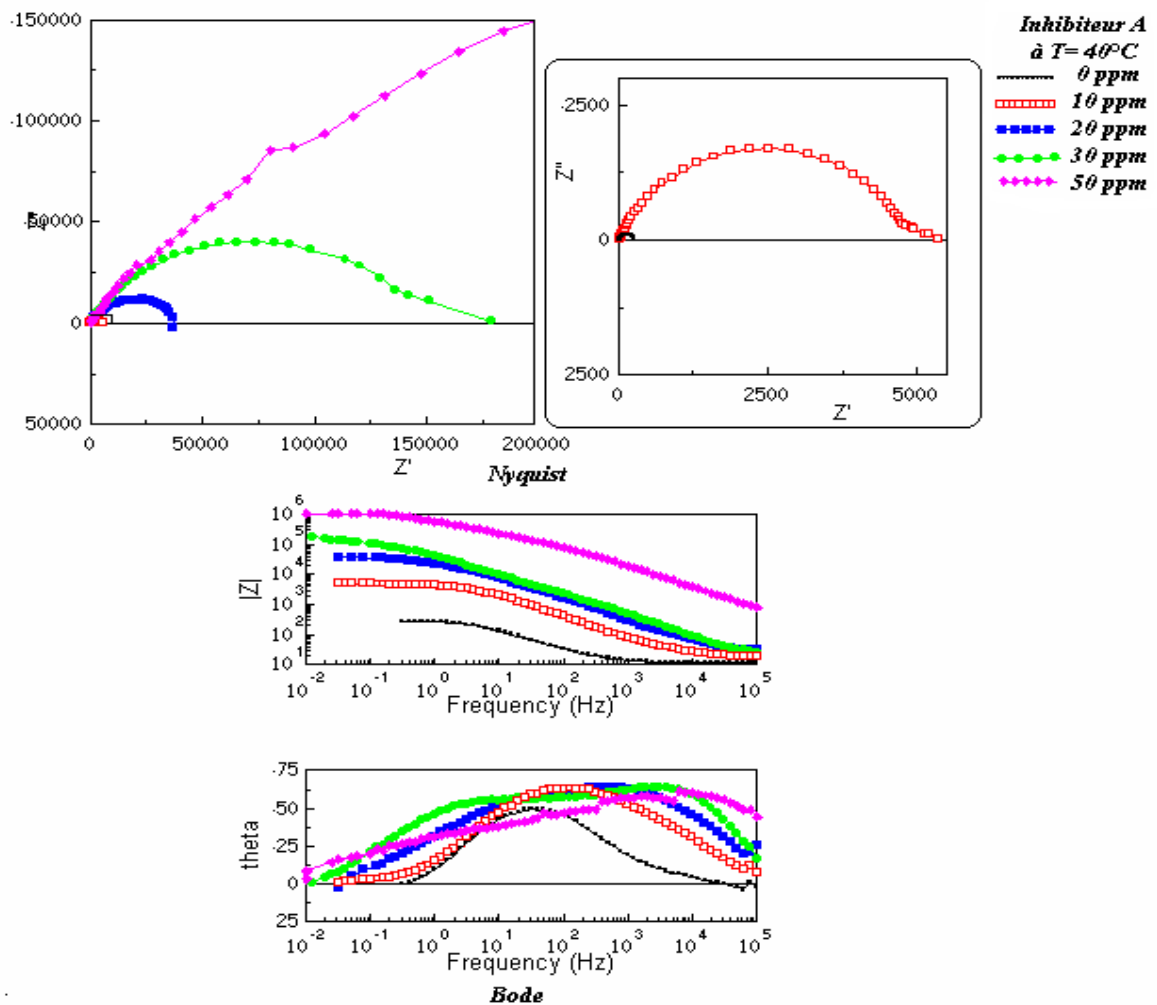
#### **➤ *Inhibiteur de corrosion A***

- ***T = 40°C***

L'évolution du comportement du film inhibiteur en fonction de la température, a été menée par la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les essais ont été réalisés à la température de 40°C. Les diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist et de Bode sont présentés dans la *figure 3.27*

Ces derniers sont tracés en fonction de différentes concentrations en inhibiteur de corrosion A. Ils permettent de calculer la valeur de la résistance de transfert de charge, ainsi la croissance de la taille de la boucle avec la température confirme une augmentation de l'efficacité du film. Les paramètres relevés de ces diagrammes sont présentés dans le *tableau 3.4.2.1.a*.



**Figure 3.27.** Diagrammes de Nyquist et Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur A à différentes concentrations à la température de 40°C.

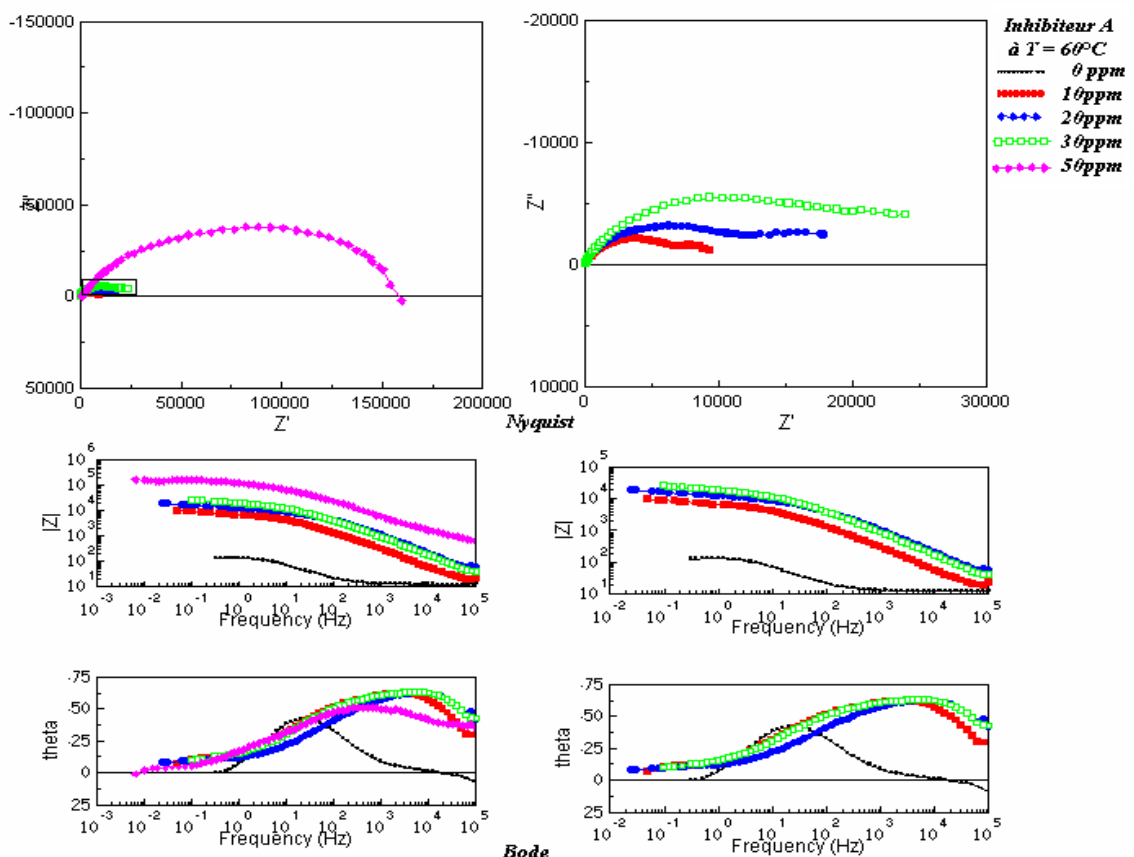
*Tableau 3.4.2.1.a : Paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur A à T = 40°C*

<i>Concentration de l'inhibiteur A (ppm)</i>	<i>R<sub>s</sub> Ohm.Cm<sup>2</sup></i>	<i>R<sub>f</sub> Ohm.Cm<sup>2</sup></i>	<i>C<sub>f</sub> μF.Cm<sup>-2</sup></i>	<i>R<sub>tc</sub> Ohm.Cm<sup>2</sup></i>	<i>R<sub>p</sub> Ohm.Cm<sup>2</sup></i>	<i>C<sub>dc</sub> μF.Cm<sup>-2</sup></i>
0	5,81	/	/	357,07	362,88	97,7440
10	25,20	37,822	5,2510	5834,40	5859,60	7,2858
20	60,00	110,450	2,4122	49632,00	49692,00	4,7363
30	144,00	132,370	1,06311	178308,00	178452,00	3,9569
50	200,00	145,300	0,3254	299660,00	399860,00	0,3329

Nous observons une croissance importante dans la résistance de l'électrolyte s'accompagne avec une augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution régulière de la valeur de  $C_{dc}$  en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans le milieu multiphasique. Ces résultats permettent de montrer la diminution dans le processus de corrosion en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion.

- $T = 60^{\circ}C$

Le même type de diagramme d'impédance et la même évolution dans le temps sont observées pour la température  $60^{\circ}C$  : la variation est beaucoup plus marquée, ce qui peut s'expliquer par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Nous observons un élargissement de la phase d'impédance avec le pourcentage d'inhibiteur de corrosion A, généralement il y a une augmentation dans le pouvoir inhibiteur avec l'augmentation de la température. (Figure 3.28) D'après certains travaux, la température n'agirait pas sur les mécanismes de formation du film mais plutôt sur sa morphologie. [11]



**Figure 3.28.** Diagrammes de Nyquist et Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur A à différentes concentrations à la température de  $60^{\circ}C$ .

Tableau 3.4.2.1.b : Paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur A à  $T = 60^{\circ}\text{C}$

Concentration de l'inhibiteur A (ppm)	$R_s$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$R_f$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$C_f$ $\mu\text{F.Cm}^{-2}$	$R_{tc}$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$R_p$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$C_{dc}$ $\mu\text{F.Cm}^{-2}$
0	4,13	/	/	159,13	163,26	168,2230
10	31,92	7,087	45,4522	9563,28	9595,20	2,4370
20	324,00	40,2282	31,6825	18768,00	19092,00	0,9411
30	360,00	65,3412	25,8040	38784,00	39144,00	0,6846
50	468,00	95,4211	7,9795	201156,00	201624,00	0,2392

Le maintien de la capacité à une valeur relativement faible pour les températures 40 et 60°C témoigne de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'échantillon.

➤ **Inhibiteur de corrosion B**

- $T = 40^{\circ}\text{C}$

La figure 3.29 Présente les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode, tracés aux différentes concentrations de l'inhibiteur B.

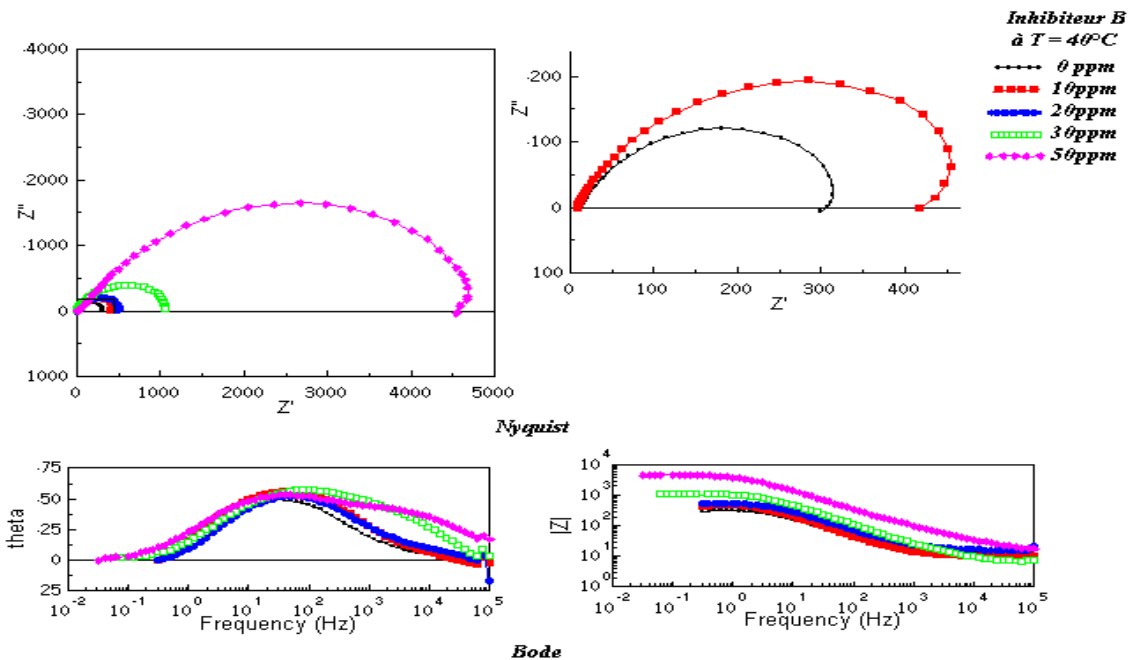


Figure 3.29. Diagrammes de Nyquist et Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur B à différentes concentrations à la température de 40°C.

Les résultats de mesure par la spectroscopie d'impédance sont présentés dans Le tableau 3.4.2.2.a

Tableau 3.4.2.2.a : Paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur B à  $T = 40^{\circ}\text{C}$

Concentration de l'inhibiteur B (ppm)	$R_s$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$R_{tc}$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$R_p$ Ohm.Cm <sup>2</sup>	$C_{dc}$ μF.Cm <sup>-2</sup>
0	05,81	357,07	362,88	97,7440
10	16,80	544,80	561,60	82,4916
20	24,00	613,20	637,20	46,2181
30	33,20	1328,80	1362,00	31,7031
50	49,80	6075,60	6124,80	13,2721

•  $T = 60^{\circ}\text{C}$

La figure 3.30. Présente les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode, tracés aux différentes concentrations de l'inhibiteur B.

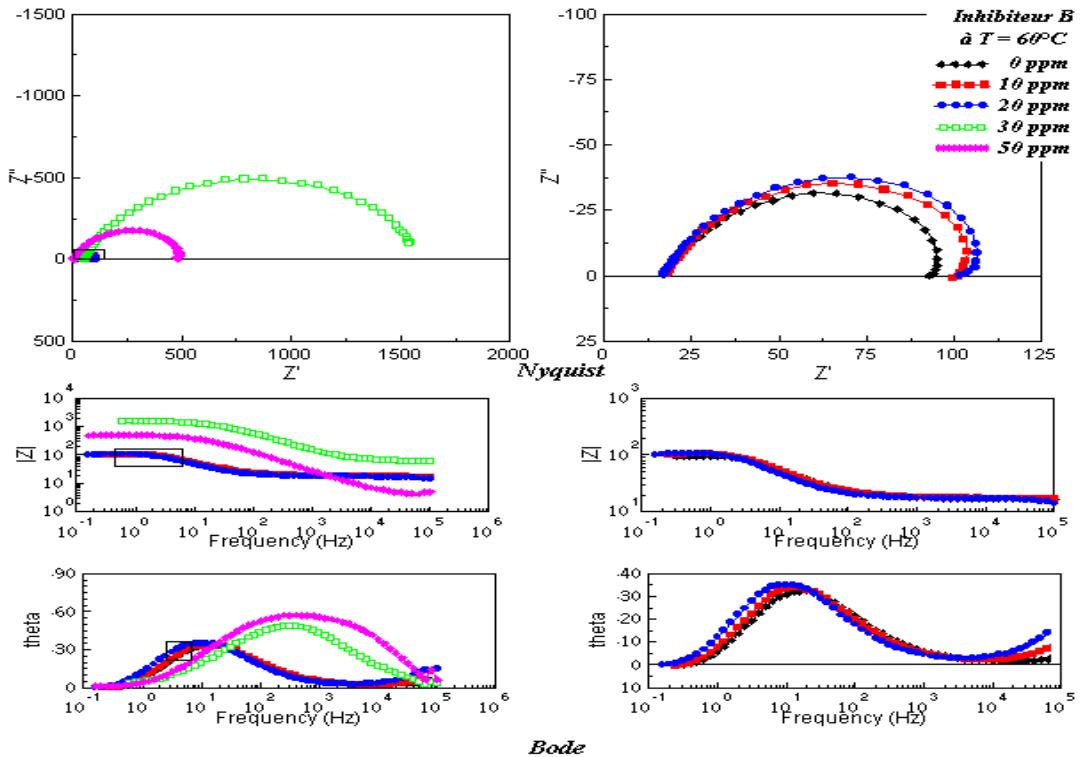


Figure 3.30. Diagrammes de Nyquist et Bode d'une électrode de travail de nuance N80 dans un milieu multiphasique. Le rapport eau/huile est de 90/10 avec injection de l'inhibiteur B à différentes concentrations à la température de  $60^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats de mesure par la spectroscopie d'impédance sont donnés dans le *tableau 3.4.2.2.b.*

*Tableau 3.4.2.2.b: Paramètres obtenus par la SIE d'une électrode de travail en acier au carbone de nuance N80 dans un milieu multiphasique de rapport (eau/huile) égale à (90/10) en présence de l'inhibiteur B à  $T = 60^{\circ}\text{C}$*

<i>Concentration de l'inhibiteur B (ppm)</i>	<i><math>R_s</math> Ohm.Cm<sup>2</sup></i>	<i><math>R_{tc}</math> Ohm.Cm<sup>2</sup></i>	<i><math>R_p</math> Ohm.Cm<sup>2</sup></i>	<i><math>C_{dc}</math> <math>\mu\text{F.Cm}^{-2}</math></i>
<b>0</b>	04,13	159,13	163,26	168,2230
<b>10</b>	21,60	146,40	168,00	161,1790
<b>20</b>	28,00	172,40	200,40	113,3180
<b>30</b>	59,00	991,00	1050,00	36.6584
<b>50</b>	75,88	1860,92	1936,80	10,8623

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs.

Après les essais avec inhibiteurs en fonction de la température nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'inhibiteur de corrosion A est efficace à des températures élevées
- L'effet de la température est sensible pour l'inhibiteur de corrosion B mais conduit toujours à une protection efficace.

## ***Conclusion générale***



## ***Conclusion générale***

Au cours de ce travail nous avons suivi l'action inhibitrice de deux inhibiteurs de corrosion A et B sur la corrosion de l'acier au carbone de nuance *N80*.

L'étude a été réalisée dans différents milieux multiphasiques (eau, huile et gaz). Les mesures ont été réalisées par des techniques électrochimiques (mesure du potentiel de corrosion à l'abandon, la résistance de polarisation linéaire et la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques telles que la résistance aux transferts de charge.

Dans un premier temps, les propriétés électrochimiques du matériau ont été caractérisées. Il a été vérifié que le premier facteur qui augmente le taux de la corrosion dans un milieu multiphasique eau/huile/gaz est l'eau (la phase aqueuse) plus le pourcentage d'eau dans un rapport eau/condensât est élevée 90/10 plus la vitesse de corrosion augmente et notre acier devient moins résistant.

Pour la protection des métaux, les inhibiteurs de corrosion à base de groupements amines ou imidazolines présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

Le rôle prépondérant joué par les inhibiteurs azotés, a permis à l'acier d'avoir une grande résistance contre la corrosion dans le milieu multiphasique caractérisé par une phase aqueuse agressive précitée.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes et confèrent des performances d'inhibition en fonction du milieu.

En effet, ces inhibiteurs renferment dans leurs microstructures des insaturations donnant accès à une adsorption physique qui se manifeste par une interaction électrostatique entre le métal et l'inhibiteur. Aussi, la présence des hétéroatomes tels que l'azote dans la structure des substances inhibitrices conduit à l'établissement de liaisons par chimisorption, qui est favorisée pour la densité des groupements fonctionnels azotés.

D'autre part, le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs électropositives à circuit ouvert avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion dans le milieu indique le comportement anodique de l'inhibiteur.

L'efficacité de chaque inhibiteur de corrosion a été évaluée par la technique de résistance de polarisation linéaire et par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

- Dans un milieu multiphasique de rapport eau/huile égale à 90/10, à Température 20°C, l'inhibiteur de corrosion A présente un pouvoir protecteur élevé par rapport à celui de l'inhibiteur de corrosion B.
- La manière de diminuer la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal par les molécules adsorbées d'Imidazoline.
- La capacité de la double couche électrique et du film d'inhibiteur diminuent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion.
- Les résultats de la résistance de transfert de charge des essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont comparables aux résultats obtenus de la technique de la résistance de polarisation linéaire.
- L'effet de la température provoque une adsorption de l'inhibiteur de corrosion A à la surface du métal. La corrélation entre les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption, montre que ce dernier s'adsorbe à la surface de l'acier selon le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- Avec la technique de spectroscopie d'impédance nous avons réussi à montrer l'effet du film inhibiteur de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion sur la diminution de la vitesse de corrosion de l'acier. La technique de spectroscopie d'impédance est très complémentaire en particulier dans la démonstration de l'évolution du film d'inhibiteur de corrosion en fonction de la température.
- Les résultats obtenus permettent de faire une quantification exacte du pouvoir protecteur de chaque inhibiteur de corrosion.

Enfin, l'objectif de ce travail était de comprendre le phénomène d'adsorption et désorption de l'inhibiteur de corrosion et l'étude d'un critère physico-chimique qui est le partage dans les deux phases huileuse et aqueuse par le dosage de la matière active des deux inhibiteurs de corrosion A et B dans les deux phases organique (huile) et aqueuse (eau) du milieu multiphasique. nous avons déterminé un faible coefficient de partage pour l'inhibiteur A ce qui explique son efficacité par rapport à l'inhibiteur B à des faibles concentrations dans les milieux aqueux.

# ***Annexes***

## *Annexes*

### *Dosage de l'inhibiteur organique à base d'Imidazoline dans la phase aqueuse.*

#### *Mode opératoire :*

##### *❖ Principe*

*Cette méthode d'analyse est désignée pour la détermination de la concentration de l'inhibiteur dans la phase aqueuse à partir de la concentration qui donne un pouvoir protecteur supérieur de 50%.*

##### *❖ Méthode*

*La phase aqueuse contient l'inhibiteur de corrosion mélangé avec l'Acide Buffer, le méthyle orange et le Chloroforme pour faire l'extraction du complexe coloré.*

##### *❖ Appareils*

- Balance analytique*
- Burette de 25 ml*
- Fiole de 250 ml*
- Cylindre gradué de 50 ml*
- Pipette de 1 ml et de 10 ml*
- Fiole pour extraction de 250 ml*
- Spectrophotomètre avec cellule de 1 Cm.*

##### *❖ Préparation des réactifs*

- Acide Buffer : Dissoudre 91,0 g de phosphate de sodium monobasique ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 700 ml d'eau distillée, ajouter 30 ml de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) à 85% et diluée le mélange jusqu'à 1000 ml avec l'eau distillée.*
- Chloroforme : ( $\text{CHCl}_3$ )*
- Méthyle orange (solution saturée) : mélanger 0,5 g de méthyle orange dans 100 ml d'eau distillée jusqu'à obtention d'une solution saturée.*
- Milieu a analyser : milieu multiphasique de rapport 90/10 + injection d'une concentration  $C_T$  de l'inhibiteur de corrosion a doser ( $C_T$  une concentration qui donne un pouvoir protecteur supérieur à 50%).*

##### *❖ Préparation des étalons*

*Peser 0.1g de l'inhibiteur de corrosion, le diluer dans une fiole de 1 litre avec l'eau d'injection Barémien (phase aqueuse du milieu multiphasique), on obtient une solution de 100 mg/L (solution mère).*

Dans des fioles de 250 ml et avec une burette de 25 ml on prend 2 ; 5 ; 10 et 20 ml de la solution mère (100mg/l) et on dilue chaque fiole jusqu'à 50 ml avec l'eau d'injection et on ajoute 50 ml de l'acide Buffer, 1 ml de méthyle orange, on mélange le tout ensuite on ajoute 10 ml du chloroforme avec une pipette, on mélange bien durant 10 minutes ensuite on attend que les deux phases (huileuse et aqueuse) se séparent pendant 15 minutes.

Prendre la phase huileuse dans une cellule de 1 cm et lire l'absorbance à la longueur d'onde de 415 nm par un spectrophotomètre en utilisant la solution du chloroforme comme référence.

❖ **Tracé des courbes d'étalonnage**

Concentration ppm	Chloroforme référence	2	5	10	Phase huileuse
Absorbance A / Inhibiteur A	0	1.8763	3.1050	4.8903	0.5722
Absorbance A / Inhibiteur B	0	0.3724	0.6153	0.9655	1.2544

▪ **Inhibiteur de corrosion A**

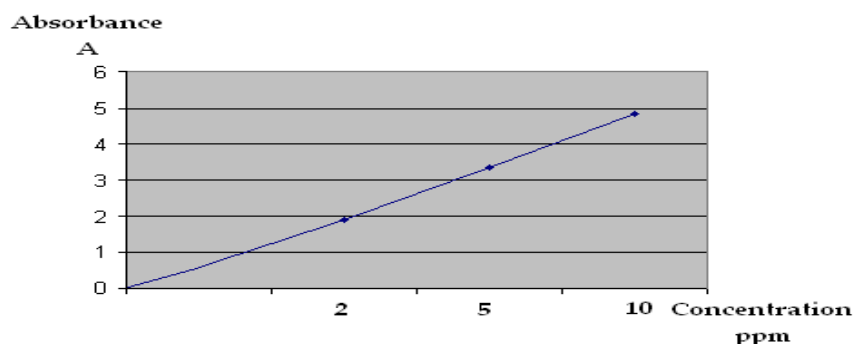


Figure A.1. Courbe d'étalonnage pour l'inhibiteur de corrosion A

▪ **Inhibiteur de corrosion B**

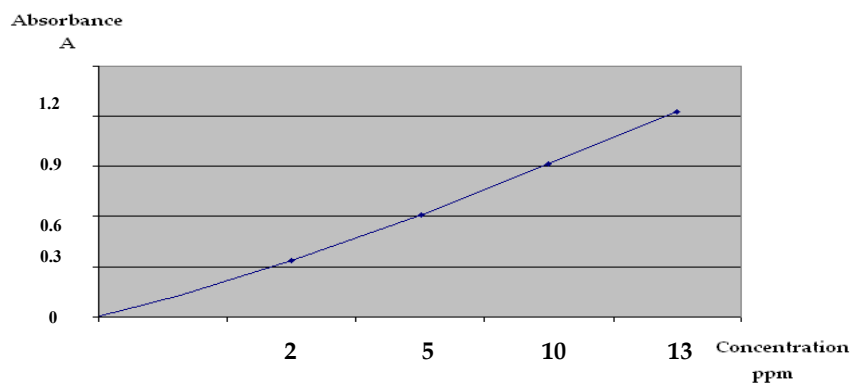


Figure A.2. Courbe d'étalonnage pour l'inhibiteur de corrosion B

## ***Références bibliographiques***

## Références bibliographiques

- [1]. W.F.WAYNE, G.H.SONALD, “Green inhibitors – development and applications for aqueous systems”, *Corrosion 2004, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX, 2004.*
- [2]. S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, « Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO<sub>2</sub> corrosion inhibitors », *British corrosion journal, Vol.32, Issus 4, 1997, p269.*
- [3]. H.B.WANG, H.SHI, T.HONG, C.KANG, W.P.JEPSON, “Characterization of inhibitor and corrosion product film using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)”, *Corrosion 2001, Paper n° 01023, Nace International, Houston, TX, 2001.*
- [4]. E.GULBRANDSEN, “Effect of oil in water emulsions on the performance of CO<sub>2</sub> corrosion inhibitors”, *Corrosion 2004, Paper n° 04365, Nace international, Houston, TX, 2004.*
- [5]. A.JAYARMAN, “Corrosion inhibitors in hydrocarbon systems”, *Corrosion 96, paper n° 221 Nace international, Houston, TX, 1996.*
- [6]. J.BUCHWEISHAJA, G.HAGEN, “Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO<sub>2</sub>-Saturated solution”, *IOM Communication, 1999, pp. 401-409.*
- [7]. A. ETTAQI, A. IRHZO, R. DRISSIDAUDI, M. ZERTOUBI, «Influence de l’addition d’inhibiteurs azotés sur le comportement électrochimique et métallurgique de fontes au chrome – Nickel (pompe d’extraction) en milieu acide», *Afrique science, Décembre 2004.*
- [8]. XWRNING LI, LIBIN TANG, LIN LI, GUANNAN MU, “Synergistic inhibition between  $\theta$ -Phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulfuric acid”, *Corrosion science 2006, Cambridge, Pp 388 – 393*
- [9]. F.MANSFELD, M.W. KENDY, W.J.LORENZ, “Corrosion inhibition in neutral aerated media.” *J. electrochem. Soc, Vol 132, n°2, 1985, pp 290-296.*
- [10]. C. CAO, “Electrochemical techniques for interface inhibitor research”, *corrosion science, Vol 38, n°12, 1996, pp 2073 - 2082*
- [11]. P. BOMMERSBASH, « Evolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous l’influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », *INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24.*

- [12]. D.WANG, L. SHUYAUAN.Y, M.WANG, H.XIAO, Z.CHEN. “Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of Imidazoline derivatives”, *Corrosion science*, Vol 41, 1999, pp 1911-1919.
- [13]. [http:// www.wikipedia.org/wiki/corrosion\\_aqueuse](http://www.wikipedia.org/wiki/corrosion_aqueuse)
- [14]. P.L.VERONIQUE NOBEL., “Etude du mécanisme d’action de monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton”. *Université Pierre & Marie Curie, Paris 6, Février 2004, pp 21-23, pp 47-51.*
- [15]. H.UHLIG, « corrosion et protection ». *Ed. DUNOD, Paris 1970, pp 87-102, pp 231-240.* ISBN2-100-04191-6
- [16]. P.OLAV GARTLAND, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, *Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, 1998, pp 83.*
- [17]. P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” *207<sup>th</sup> meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada),*
- [18]. R.D.KANE, S.SRINIVASAN, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” *CLI International, INC, HOUSTON, TX, 1996, [http:// www.corrosionsource.com/InterCorr/96](http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96)*
- [19]. R.L. MARTIN. « Inhibition of vapour phase corrosion in gas pipelines ». *European Federation of corrosion, Euro Corr 97, Paper n° 26 – IOM communication, 1999, p 433.*
- [20]. S. NESIC, SH. WANG, J. CAI. « Integrated CO<sub>2</sub> corrosion – multiphase flow model », *Institute for corrosion and multiphase technology, Athens, Corrosion 2004, Nace, Houston, TX, 2004.*
- [21]. A.JENKINS. « Introduction to corrosion in oil and gas production », *MI production Chemicals, Algiers, 2006.*
- [22]. S.SRINIVASAN, R.D.KANE, “Prediction of corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S production environments.” *Corrosion/96, paper n° 11, Denver, CO, 1996.*
- [23]. C.DE WAARD, D.E.WILLIAMS, « Carbonic acid corrosion of steel », *Corrosion 31, Vol 5, 1975, pp 177.*
- [24]. F.H.RHODES, J.M.CLARCK, *Ind and Eng, Chem 28, 9, 1938, pp 326-330.*
- [25]. L.E.NEWTON., R.H.HAUSLER., « CO<sub>2</sub> corrosion in oil and gas production”, *Corrosion, Nace, Houston, TX, 1984, p 412.*
- [26]. B.KERMANI, L.SMITH, “A working party report on CO<sub>2</sub> corrosion control in oil and gas production – design consideration”, *European Federation of corrosion, Institute of Materials, London, 1997, Publication n°23.*



**[27]. A.J. DOUGHETY**, « Agressive agents as corrosion inhibitors in gas and oil production», *Corrosion 2004, Paper n° 04423, Nace international, 2004.*

**[28]. R.H.HAUSLER.**, « Hydrodynamic and flow effects on corrosion inhibition », *corrosion 2004, Paper n° 04402, Nace, 2004.*

**[29]. M.B.KERMANI, A. MORSHED**, “Carbon dioxide corrosion in oil and gas production”, *Corrosion 59 (8), 2003, p659.*

**[30]. R.H. HAUSLER**, "*contribution to the understanding of H<sub>2</sub>S corrosion*", **Corro-Consulta, paper n° 04732, Nace 2004.**

**[31]. S.D. KAPUSTA, B.F. POTS, R.A. CONNELL**, « Corrosion management of wet Gas pipelines”, *Corrosion 99, Paper n° 45, Nace international, Houston, TX, 1999.*

**[32]. J.B.SARDISCO., W.B.WRIGHT., E.G.GRECO., « Corrosion of iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System: corrosion film properties on pure iron », Corrosion, 19, 1963(10), pp 354 – 359.**

**[33]. D.W.SHANNON., J.E.BOGGS.**, « Factors affecting the corrosion of steel by oil – brine – hydrogen sulfide mixtures », *corrosion, 15, 1959 (6), pp. 299-302.*

**[34]. J.B.SARDISCO, R.E.PITTS**, « Corrosion of iron in H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system composition and protectiveness of the sulfide film as a function of pH », *Corrosion 14, 1965, pp 350-354.*

**[35]. D.E. MILLIAMS, D.J. KROESE**, “*Aqueous corrosion of steel by H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> mixtures*”, 3<sup>ème</sup> Conférence Internationale sur la protection interne et externe des pipelines, 5-7 September, London BHRA fluid engineering, Cranfield, Bed Ford, England, 1979.

**[36]. D.VEDAPURI, C.KANG, D.DHANABALON, M.GOPAL.** “Inhibition of multiphase wet gas corrosion » *Corrosion 2000, paper n° 00043, Nace International, Houston, TX, 2000.*

**[37]. T.SYDBERGER**, « Flow dependent corrosion mechanism, damage characteristics and control », *British, Corrosion Journal, 22(2), 1986, pp. 83-89*

**[38]. A.IKEDA, M.UEDA, S.MUKAI**, « CO<sub>2</sub> behaviour of carbon and Cr steels, Advances in CO<sub>2</sub>, corrosion », *Corrosion 85, Vol. 1, NACE, Houston, TX, 1985.*

**[39]. C.DE WAARD, U.LOTZ**, Prediction of carbon dioxide corrosion of carbon steel, *Corrosion 93, Paper n° 69, 1993.*

**[40]. C.DE WAARD, U.LOTZ, A.DUGSTAD**, « Influence of liquid flow velocity on CO<sub>2</sub> corrosion: A semi-empirical model », *Corrosion 95, Paper n° 128, 1995.*

- [41]. J.M. BOCKRIS, D. DRAZIC, A.R. DESPIC, *Electrochimica Acta*, 1961, p.4324, 1962, p.7293.
- [42]. S. NESIC., « An electrochemical model for prediction of carbon dioxide corrosion », *Corrosion* 95, Paper n°131, 1995.
- [43]. W.P. JEPSON, C. KANG., « Modeling CO<sub>2</sub> Corrosion in hilly terrain pipelines. CC Technologies. » *Corrosion 2004, Paper n° 04352, Nace International, Houston, TX, 2004.*
- [44]. « Nace glossary of corrosion terms, materials protection », 1965, Vol 4, n° 1, pp 79-80.
- [45]. J.M. GODINEZ. ALVAREZ, J.L. MORA. MENDOZA, E. RODRIGUEZ., « Inhibition of ferrous metal corrosion by carboxylates » *Institut mexicain du pétrole, Nace international, corrosion2004, paper n° 04412, Houston, TX, 2004.*
- [46]. M.L. GOUGH, « Developments in high performance environmentally friendly corrosion inhibitors for the oil field », *Corrosion* 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX, 1999.
- [47]. C. FIAUD, « Inhibiteur de corrosion », *Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, 2006, pp 1-14.*
- [48]. CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion, *CEFRACOR 2001, PP.89-104, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf>.*
- [49]. A.D. MERCER, *Section 17, corrosion, Vol 2, corrosion control, 3rd Ed., By L.L. Shreir, butter Worth, 1994.*
- [50]. R.H. HAUSLER. « Corrosion inhibition in the presence of corrosion product layers ». 6<sup>e</sup> *Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1985, p 41*
- [51]. DABOSI. I., DESLOUIS. C., DUPRAT. M., KEDDAM. M. « Corrosion inhibitions study of a carbon steel in neutral chloride solution by impedance techniques ». *J. Electrochem. SOC., 130, 4, (1983). p 761*
- [52]. J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT. « Métallurgie générale », 2<sup>ème</sup> édition Masson, 1984, Paris, pp 409 – 412.
- [53]. P. LORBEER, W.J. LORENZ. « The kinetic of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. », *Electrochimica Acta*, Vol 25, 1980, pp 375-381.
- [54]. W.J. LORENZ., F. MANSFELD., « Interface and interphase inhibition », in proceeding of the international conference on corrosion inhibition, Nace 16-20 mai 1983, Dallas, Texas (usa), pp 7-13.
- [55]. F.H. KERMAN., I. FEHOSI., E. KALAMAN., I. CSERNY., L. KOVER., « The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media », *Electrochimica Acta*, Vol 43, 1998, pp 69-75.

- [56]. M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », *CRD/SH/CALCOR*, 17 mai 1995, pp 34-38
- [57]. CHRISTIAN FIAUD, « Protection des tuyauteries contre la corrosion » [www.techniques-ingenieur.com](http://www.techniques-ingenieur.com) –, *CORR* 660, 2006.
- [58]. D. LANDOLT, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », *Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, 1993, pp188-200. ISBN2-88074-245-5.
- [59]. D.JOHN, A.SUNDERMAN, K.SUNDERMAN, « Controlling corrosion currents », *Corrpro canada, INC*, pp 53- 54, in *World pipelines*, Vol 6, n°48, Août 2006.
- [60]. T.HONG, Y.H.SUN, W.P.JEPSON, « Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS », *Corrosion sciences*, Vol.44, 2002, pp.101-112.
- [61]. M.R. GREGG, “Review of corrosion inhibitor developments and testing for off shore oil and gas production systems”, *Backer Petrolite corporation, newfound land, Corrosion 2004, Paper n° 04422*.
- [62]. S.PAPAVINASAM, “ Advances in the evaluation of corrosion inhibitors in the laboratory and in the prediction of field performance based on laboratory evaluation (TEG 253X)” *Journal of science and engineering , corrosion, Vol 62, n°1, Nace International, Houston, TX, January 2006*.
- [63]. A.D.MERCER., «Testing techniques in corrosion inhibition», *6<sup>e</sup> Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1985, p729*.
- [64]. A.CAPRANI., I.PELBOIN., P.MOREL., H.TEKENOUTI., «Application des méthodes électrochimiques à l'étude des inhibiteurs de corrosion», *4<sup>e</sup> Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1975, p 517*.
- [65]. H.A.GADDOCK, A.D.HAMMAN, S.CAVID, “The development and application of a preferential weld protection corrosion inhibitor for topsides gas producing facility under high shear and sweet conditions”, *corrosion 2004, Nace international*.
- [66]. D.C.SILVERMAN, « Electrochemical impedance technique, a practical tool for corrosion prediction corrosion », *Nace international, Houston, TX, Corrosion 44, 1988, pp 280 -287*.
- [67]. P.SANKARA., R.WINSTON. « Testing methods and standards for oil Field corrosion inhibitors » *CANMET, Material Technology laboratory, Canada. Paper n° 04424, Nace International, Houston, TX, 2004*.
- [68]. E.SCHASCHLE, « Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors », *Corrosion inhibitors, Nace Internationale, Houston, TX, 1973, p.28-41*.
- [69]. A.ZENDAOU, « caractérisation de deux états structuraux d'anodes réactives à base de zinc et d'aluminium », *Juin 2005, ENP, pp 14 – 48*.

- [70]. M. MEKKIDAOUADJI. « Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion », *Séminaire, Ecole d'ingénieur de Boumerdès, Dépt. Chimie Et Environnement, IAP du 20 au 24 mars 2004, p11, p 52-80.*
- [71]. A. J.BARD., L.R.FAULKNER., « Electrochimie, principe, méthodes et applications », *Ed, Masson, Paris 1983, pp 239-241.*
- [72]. M. BOUNOUGHAZ, « Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage », *mémoire MSC, Ecole des gradués université LAVAL, juillet 1993, pp 17-24.*
- [73]. C.GABRIELLI, « méthodes électrochimiques, mesures d'impédances », *Techniques d'ingénieur, Traité analyse et caractérisation, CNRS – Université pierre Marie Curie, Paris, 2002, Vol. PE2210, pp 1-21.*
- [74]. H.SHIH, T.CHINLO, « electrochemical impedance spectroscopy for battery research and development », *Solastron analytical, technical report 31-UK, 1996.*
- [75]. H. SANAT, A. TCHAMBAZ, N. NOURINE. « Etude thermodynamique de l'effluent du puits HR 156 », *Rapport 148/05 – Centre de recherche et développement, SONATRACH, Direction laboratoire étude des gisements BOUMERDES, ALGERIE, Décembre 2005.*
- [76]. J.L.CROLET, G.BERANGER, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliage », *Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, 2006, Vol M 153, pp 6-12.*
- [77]. E.L.DIN STIRBU, « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », *Institut National des Sciences Appliquées, Lyon France, Novembre 2005, Thèse doctorat, pp 30-35.*
- [78]. A.R.STORER, « Annual Book of ASTM Standards, Metals test methods and analytical procedures », *Volume 03.02, wear and erosion, metal corrosion editorial staff, American society for testing materials, 1993, pp 206-207.*
- [79]. SILVERSTEIN, BASLER, MORILL, « Identification spectrométrique de composés organiques », *5<sup>ème</sup> édition, Deboeck & Larcier, s.a, 1998, Bruxelles, pp 101-110. ISBN2-8041-2463-0*
- [80]. S. SEAL, K. SCAMMON, K. SUPRE., « Microstructure dependency on adsorption of Imidazoline on 1018 steel » *Univ. Center. California, USA, Corrosion 2004, paper n°0038, Nace, 2004.*

## المخلص

( )

### **RESUME**

*L'inhibition de la corrosion est la méthode la plus commune pour réduire la corrosion de l'acier au carbone dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz) dans les industries pétrolières.*

*Les inhibiteurs de corrosion se composent essentiellement de molécules actives qui forment une couche protectrice à la surface du métal.*

*La présence de la phase huileuse dans le milieu multiphasique corrosif empêche l'arrivée de l'inhibiteur à la phase aqueuse responsable de la corrosion. Donc une partie de l'inhibiteur de corrosion ne participe pas à l'inhibition.*

*Pour mieux expliquer l'efficacité d'un inhibiteur par rapport à un autre l'étude d'un critère physico-chimique qui est le partage entre les deux phases est importante dans ce travail par la détermination du coefficient de partage.*

### **ABSTRACT**

*Corrosion inhibition is the most common method to reduce steel corrosion in multiphase flow (water, oil and gas) in the oil industries.*

*Corrosion inhibitors are mainly composed of active molecules that form a protective layer on the surface of metal.*

*The presence of the oily phase in the corrosive multiphase medium prevents the arrival of the inhibitor to the aqueous phase responsible for corrosion.*

*Therefore, part of the corrosion inhibitor does not take part in inhibition.*

*For better explaining the effectiveness of an inhibitor compared to another, the study of a physico - chemical criteria which is the division between the two phases is significant in this work by the determination of the coefficient of the division.*