

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences-Département de Chimie

## Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en :

**Domaine : Science de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie inorganique**

Présenté par :

**Medar Nadjia**

### *Thème*

**Etude du comportement électrochimique des  
inhibiteurs (inhibiteurs de corrosion / inhibiteurs de  
dépôt) - effet synergique /antagoniste**

*Devant le Jury composé de :*

M <sup>me</sup> GHEMMIT Naima	MCA	UMBB	Présidente
M <sup>r</sup> HAMMIDUOCHE Fahim	MCB	UMBB	Examineur
M <sup>me</sup> KORICHE Nesrine	MCB	UMBB	Examinatrice
M <sup>me</sup> BOUDIEB Naima	MCB	UMBB	Promotrice
M <sup>me</sup> CHIKHI Saida	Ingénieur	CRD	Co- Promotrice
M <sup>me</sup> GHEBACHE Zahara	MCB	USTHB	Invité

# Remerciement

*Je remercie mon promotrice Mme **BOUDIEB Naima**, pour tous les efforts qu'elle a fournis pour accomplir ce travail et pour ses conseils avisés qui ont rendu ce travail possible.*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi à nombreuse personnes de centre de recherche et développement (Sonatrach) de Boumerdès qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail en particulier : Mme **Saida CHIKHI** pour son aide au sein de laboratoire de corrosion.*

*Je remercie M<sup>me</sup> **GHEMMIT Naima**, pour l'honneur accepté d'être président du jury de ce mémoire.*

*Je remercie M<sup>me</sup> **KORICHE Nesrine**, M<sup>me</sup> **GHEBACHE Zahara** et Mr **HAMIDUOCH Fahim**, pour l'honneur qui nous ont fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.*

*Finalement, je remercie tous les enseignants et le personnel de l'université de Boumerdès.*

A decorative border with ornate, symmetrical floral and scrollwork designs in the corners and along the sides, framing the central text.

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents,*

*A mes chers frères et sœurs,*

*A toute ma famille,*

*A tous mes amis proches ou loin,*

*Toute la promotion de chimie inorganique.*

*Particulièrement, à tous les gens avec qui j'ai passé du très bon moment.*

## *La liste des abréviations*

Symboles	abréviation	Unité
$\tau$	Taux d'inhibition	%
$\mu_0$	Mesure de corrosion en absence d'inhibiteur	-
$\mu$	Mesure de corrosion en présence d'inhibiteur	-
$\gamma$	Coefficient d'inhibition	%
$B_{ox}$	Oxydant	-
$B_{red}$	Réduction	-
$I$	Courant globale de réaction	A
$N$	Nombre d'électron d'échange	-
$I_a$	Courant anodique de réaction	A
$I_c$	Courant cathodique de la réaction	A
$R$	Constant des gaz parfait	$8.32 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$E$	Potentiel	V
$K_a, K_c$	Constants dépendant des vitesses interraciales élémentaires	-
$C_{ox}$	Concentration de l'espèce $B_{ox}$ au niveau de la surface d'électrode	-
$C_{red}$	Concentration de l'espèce $B_{red}$ au niveau de la surface d'électrode	-
$T$	Température	$^{\circ}\text{C}$
$\emptyset$	Facteur de symétrie	-
$\eta$	Surtensions	V
$\eta_a$	Surtension anodique	V
$\eta_c$	Surtension cathodique	V
$\beta_a, \beta_c$	Coefficients de tafel anodique et cathodique	V/décade
$\Delta E$	Différence de potentiel	V
$\Delta I$	Différence de densité de courant	$\text{A.cm}^{-1}$
$R_p$	Resistance de polarisation	$\Omega/\text{cm}^2$
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	V
$I_{corr}$	Densité de courant de corrosion	$\text{A.cm}^{-1}$
$w$	Pulsation	$\text{rad.cm}^{-1}$
$\Phi$	Angle de déphasage	rad
$ Z $	Module d'impédance	-
$Z_{Re}$	Partie réelle de l'impédance	$\Omega/\text{cm}^2$
$Z_{Im}$	Partie imaginaire de l'impédance	$\Omega/\text{cm}^2$
$f$	Fréquence de perturbation	Hz
$J$	Unité imaginaire	-
$R_e$	Résistance d'électrolyte	$\Omega/\text{cm}^2$
$R_t$	La résistance de transfert de charges	$\Omega/\text{cm}^2$
$C_{dc}$	Capacité de la double couche	F
$Inh$	Inhibiteur	-

# *Liste des tableaux*

## **Chapitre I : Les phénomènes de corrosion et d'entartrage**

<b>Tableau I.1</b> : Principaux facteurs de corrosion. ....	14
<b>Tableau I.2</b> : Formules développées des principaux inhibiteurs de dépôt. ....	23

## **Chapitre III: Matériels et méthodes**

<b>Tableau III.1</b> : Composition chimique de matériau X65 (% massique).....	34
<b>Tableau III.2</b> : Composition chimique de l'eau Albien .....	40
<b>Tableau III.3</b> : Propriétés physiques et chimiques d'inhibiteur de corrosion A et B....	41
<b>Tableau III.4</b> : Les paramètres expérimentaux pour les techniques électrochimiques .....	45

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

<b>Tableau IV.1</b> : Valeurs des potentiels libres de l'acier au carbone immergé dans l'eau Albien avec injection des différentes concentrations en inhibiteur A et B.....	48
<b>Tableau IV.2</b> : Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation linéaire ( $R_p$ ) de l'acier X65 dans l'eau albien en absence et en présence de l'inhibiteur A ou B. ....	50
<b>Tableau IV.3</b> : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution en fonction de la concentration en inhibiteur A ou B.....	55
<b>Tableau IV.4</b> : Valeurs de courant en fonction de concentration d'inhibiteur A et B.....	57
<b>Tableau IV.5</b> : Valeurs de potentiel de l'acier X65 dans les différents mélanges étudiés. ....	59
<b>Tableau IV.6</b> : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de la polarisation linéaire de l'acier X65 immergé dans l'eau Albien en présence des différentes concentrations en inhibiteurs (inhA/inh C ; inh B/inh C).....	61
<b>Tableau IV.7</b> : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de l'impédance électrochimique des différents systèmes étudiés. ....	65
<b>Tableau IV.8</b> : Paramètres électrochimiques obtenus par la méthode de Tafel. ....	67



# Liste des figures

## Chapitre I : Les phénomènes de corrosion et d'entartrage

<b>Figure I.1</b> : L'exploitation secondaire par injection d'eau.....	4
<b>Figure I.2</b> : L'injection d'eau dans des puits du gisement.....	5
<b>Figure I.3</b> : Exemple de phénomène bactérien responsable de la corrosion.....	9
<b>Figure I.4</b> : Corrosion localisée.....	10
<b>Figure I.5</b> : Corrosion galvanique.....	11
<b>Figure I.6</b> :Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint(a) ; aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse(b) .....	11
<b>Figure I.7</b> : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.....	12
<b>Figure I.8</b> : Corrosion-érosion due à de fortes vitesses de circulation du fluide corrosif).....	12
<b>Figure I.9</b> : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique .....	13
<b>Figure I.10</b> : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide .....	19

## Chapitre II : Les techniques électrochimiques

<b>Figure II.1</b> : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion .....	24
<b>Figure II .2</b> : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	27
<b>Figure II.3</b> : Détermination de la résistance de polarisation.....	28
<b>Figure II.4</b> : Principe de la spectroscopie l'impédance électrochimique .....	30
<b>Figure II.5</b> : Diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c) correspondant au circuit équivalent (a) .....	31

## Chapitre III: Matériels et méthodes

<b>Figure III.1</b> : Equipement électrochimique AUTOLAB PG STAT2.0.....	35
<b>Figure III.2</b> : Cellule électrochimique.....	36
<b>Figure III.3</b> : Electrode de travail.....	37
<b>Figure. III.4</b> : Polisseuse mécanique (Minitch 233).....	49

## Chapitre IV : Résultats et discussions

<b>Figure IV.1:</b> Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en présence de l'inhibiteur A aux différentes concentrations.....	46
<b>Figure IV.2 :</b> Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en présence de l'inhibiteur B aux différentes concentrations.....	47
<b>Figure IV.3 :</b> Courbes de polarisation de l'acier X65 dans l'eau Albien en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur A .....	49
<b>Figure IV.4 :</b> Courbes de polarisation de l'acier X65 dans l'eau Albien en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur B.....	49
<b>Figure IV.5 :</b> Diagrammes d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode de l'interface métal/solution en absence et en présence de l'inhibiteur A. ....	53
<b>Figure IV.6 :</b> Représentation de Nyquist de l'interface métal / solution en absence et en présence de l'inhibiteur B. ....	54
<b>Figure IV.7 :</b> Les courbes chronoampérométrie de l'interface métal / solution en présence 10 et 20 ppm de l'inhibiteur A .....	56
<b>Figure IV.8 :</b> Les courbes de chronoampérométrie de l'interface métal/solution en présence 10 et 20 ppm de l'inhibiteur B.....	56
<b>Figure IV.9 :</b> Suivi du potentiel libre du système électrode du travail inh A/anti dépôt dans l'eau Albien. ....	58
<b>Figure IV.10 :</b> Suivi du potentiel libre du système électrode du travail inh A/anti dépôt dans l'eau Albien. ....	58
<b>Figure IV.11 :</b> Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier au carbone X65 immergé dans l'eau Albien en présence de mélange Inh A/Inh C. ....	60
<b>Figure IV.12 :</b> Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier au carbone X65 immergé dans l'eau Albien en présence de mélange InhB/ Inh C. ....	60
<b>Figure IV.13 :</b> Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode de l'interface métal/eau Albien en présence de mélange inh C (anti dépôt)/inhA aux différentes concentrations.....	63
<b>Figure IV.14 :</b> Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode de l'interface métal/eau Albien en présence de mélange inh C(anti dépôt)/inhB aux différentes concentrations .....	64
<b>Figure IV.15:</b> Courbes de polarisation potentiodynamiques de deux systèmes étudiés. ....	66



**Figure IV.16** : Courbes de polarisation potentiodynamiques de deux systèmes étudiés. ....67

# Sommaire

Liste des symboles	
Liste de figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	

## Chapitre I : Les phénomènes de corrosion et d'entartrage

I.1. Récupération secondaire de pétrole	3
I.1.1. Récupération secondaire de pétrole par injection d'eau (WATER FLOODING)	3
I.1.2. Le principe de l'injection d'eau	4
I.1.3. Type d'eau injecté	5
I.1.4. Mise en œuvre	6
I.1.5. L'aspect technique et économique de l'injection d'eau	6
I.1.5.1. L'aspect technique	6
I.1.5.2. L'aspect économique	6
I.1.6. Incompatibilité entre les eaux d'injection et de formation	7
I.1.7. Les inconvénients de l'extraction secondaire du pétrole par injection d'eau	7
I.2. Phénomènes de corrosion	8
I.2.1. Définition de la corrosion	8
I.2.2. Types de corrosion	8
I.2.2.1. Corrosion chimique	8
I.2.2.2. Corrosion électrochimique	9
I.2.2.3. Corrosion bactérienne	9
I.2.3. Morphologie de la corrosion	10
I.2.3.1. Corrosion uniforme	10
I.2.3.2. Corrosion localisée	10
I.2.3.2.1. Corrosion galvanique	10
I.2.3.2.2. Corrosion sous-contrainte	11
I.2.3.2.3. Corrosion caverneuse	11
I.2.3.2.4. Corrosion par piquûre	12
I.2.3.2.5. Corrosion érosion	12
I.2.3.2.6. Corrosion du frottement	13
I.2.3.2.7. Corrosion intergranulaire	13

I.2.4. Facteurs de la corrosion .....	13
I.2.4.1. Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion .....	14
a) Effet de la température .....	14
b) Effet de l'acidité .....	15
c) Régime hydrodynamique .....	15
d) La salinité.....	15
I.2.5. Mécanisme de la réaction de corrosion .....	15
I.2.5.1. Réaction partielle cathodique .....	15
I.2.5.2. Réaction partielle anodique .....	16
I.2.6. La corrosion de l'acier au carbone .....	16
I.3. Lutte contre la corrosion .....	16
I.3.1. Protection électrochimique.....	16
I.3.1.1. La protection cathodique .....	17
I.3.1.2. La protection anodique.....	17
I.3.2. Protection par des revêtements.....	17
I.3.2.1. Les revêtements anodiques.....	17
I.3.2.2. Les revêtements cathodiques.....	18
I.3.3.1. Définition d'inhibiteurs de corrosion .....	18
I.3.3.2. Les propriétés des inhibiteurs.....	18
I.3.3.3. Classification des inhibiteurs.....	18
I.3.3.3.1. Classement selon le mécanisme d'action .....	19
<b>a) Les inhibiteurs anodiques.....</b>	19
b) Les inhibiteurs cathodiques.....	19
c) Les inhibiteurs mixtes .....	19
I.3.3.3.2. Selon le mécanisme d'action interfaciale .....	20
a) Les inhibiteurs agissant par adsorption.....	20
b) Les inhibiteurs agissant par passivant .....	20
c) Les inhibiteurs agissant par précipitation .....	20
I.3.3.3.3. Selon nature des produits .....	21
a) Les inhibiteurs organiques.....	21
b) Les inhibiteurs minéraux.....	21
I.3.3.3.4. Classement selon le domaine d'application.....	21
I.3.3.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	22
I.3.4. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteur de dépôt .....	22
I.3.4.1. Définition des inhibiteurs de dépôt.....	22
I.3.4.2. Caractéristiques des inhibiteurs de dépôts .....	22

I.3.4.3. Mécanisme d'action des anti-dépôts.....	23
I.3.4.4. Les produits anti-dépôts .....	23

## Chapitre II : Techniques électrochimiques

II.1. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	25
II.1.1. Mesure du potentiel de corrosion .....	25
II.1.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel .....	26
II.1.1.2.1. Méthode de Tafel .....	27
II.1.1.2.2. Résistance de polarisation .....	29
II.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	30
II.1.2.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion .....	33
II.1.2.2. Lachronoampérométrie .....	34

## Chapitre III: Matériels et méthodes

III.1. Matériau utilisé.....	35
III. 2. Techniques expérimentales d'étude de corrosion .....	35
III. 2.1. Dispositif expérimental et cellule électrochimique .....	35
III.2.2. Préparation de l'électrode du travail .....	39
III.2.3. Solutions utilisées.....	40
III.2.3.1. Composition chimique de l'eau Albien .....	41
III.1.3. Les inhibiteurs de corrosion et l'anti-dépôt testés.....	41
III.2.4. Méthode et protocole des mesures électrochimiques .....	42
III.2.4.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps .....	42
III.2.4.2. Courbe de polarisation.....	43
III.2.4.1.1. Méthode de la résistance de polarisation linéaire (dite de Stern et Geary).....	44
III.2.4.1.2. Mesures de Tafel .....	44
III.2.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE .....	45
III.2.4.4. Technique de la chronoampérométrie.....	45

## Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Evaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion en fonction de concentration .....	47
IV.1.1. Mesure de potentiel libre (OCP).....	48

IV.1.2. Test de la résistance de polarisation linéaire ( $R_p$ ) .....	49
IV.1.3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	52
IV.1.4. Mesure par chronoampérométrie .....	56
IV.2. L'effet de la présence de l'anti dépôts sur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion A ou B .....	58
IV.2.1. Suivi de potentiel libre (OCP) .....	58
IV.2.2. Mesure par la méthode de la résistance de polarisation linéaire ( $R_p$ ) .....	60
IV.2.3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	63
IV.2.4. Mesures par la méthode de Tafel.....	67
Conclusion générale.....	70
Références bibliographiques	
Annexes	
Résumé	

# *Introduction*

## **Introduction générale**

Dans des champs pétroliers qui s'étendent sur des dizaines ou des centaines kilomètres carrés, les paramètres tels que la température du pétrole ainsi que la pression exercée à la sortie des puits sont des paramètres variables sans prendre en considération les quantités des hydrocarbures et de la structure des roches et leur perméabilité. A la fin tous ces paramètres et bien d'autres vont déterminer les réserves récupérables.

Depuis de nombreuses années, des travaux de recherches ont été entreprise pour améliorer la récupération finale de gisements, une des méthodes la plus couramment utilisée est la récupération assistée, qui consiste à injecter dans la formation des fluides sous pressions, les fluides injectés peuvent être de différentes natures suivant les gisements et suivant leurs disponibilités (eau, gaz naturel, fumée...etc).

La plupart des gisements à grande utilisation se trouve systématiquement réserves de pétrole sont exploités avec injection d'eau (water flood). Cette large utilisation de l'eau sous pression est justifiée par sa disponibilité en volume suffisante et son faible coût, Ces méthodes consistent à rétablir dans le gisement une pression suffisante pour extraire le pétrole. Elles permettent une augmentation de taux de récupération plus important par rapport au simple drainage naturel et à un rythme d'exploitation économiquement acceptable. Elles peuvent d'atteindre un taux de récupération de 10 à 55% des hydrocarbures selon leur type.

Cependant, la production du pétrole brut et du gaz naturel ne passe pas toujours sans problèmes même si des solutions sont toujours trouvées, ces problèmes restent complexes et nombreux. Parmi ceux-ci, il est au moins deux grands problèmes qui rencontrent les producteurs et qui reste assez mal connu et plus imprévisible : il s'agit de la corrosion et les dépôts issus de l'incompatibilité entre les deux eaux, l'eau de gisement et l'eau d'injection, par des interactions physico-chimique entre deux espèces contenus dans les eaux d'injections et les eaux de gisement et qui provoque des dégradations irréversible des installations de production du fond comme surface et pour la roche réservoir elle-même.

La corrosion est le phénomène de dégradation le plus répandu dans la production des hydrocarbures, il est l'origine de la majorité de défaillance des équipements sous pression.

Dans le cadre des travaux relatifs à mettre en place, une méthode de lutte contre la corrosion métallique et la déposition des dépôts par un traitement chimique. Les industries pétrolières utilisent donc des inhibiteurs de corrosion et de l'anti dépôts à base de phosphonate, polymère...etc. Il est nécessaire donc de connaître les données de base de fonctionnement de ces produits, leurs limites d'utilisation, leur efficacité et leurs compatibilité.

Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité.

Ce travail de recherche vise l'étude expérimentale de comportement de deux inhibiteurs de corrosion. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de corrosion de l'acier de carbone de nuance API X65, par deux inhibiteurs et évaluer son efficacité sans et en présence d'inhibiteur de dépôt à base de phosphonate. Pour y parvenir, nous avons utilisé différentes techniques électrochimiques qui nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de deux inhibiteurs testés ainsi que d'étudier l'effet antagoniste/synergique entre l'inhibiteur de corrosion choisi et l'inhibiteur anti-dépôt.

La première partie de ce travail est consacré à l'étude bibliographique qui regroupe trois chapitres :

- le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la récupération secondaire de pétrole, le problème d'incompatibilité entre les eaux de d'injection et celles de gisement, ainsi que les inconvénients de l'extraction secondaire du pétrole par injection d'eau.
- le second chapitre est consacré à une présentation générale sur la corrosion de plus particulièrement a une mise au point bibliographique sur les différents moyens de protection de corrosion de l'acier au carbone.
- le troisième chapitre nous présentons les différentes techniques électrochimiques utilise dans ce travail.

La deuxième partie de ce travail regroupe:

- Les dispositifs expérimentaux et les conditions expérimentales utilisés au cours de ce travail sont présentés dans le quatrième chapitre.
- La discussion des résultats expérimentaux obtenus par mesures électrochimiques
- Une conclusion générale et perspectives clore ce travail.



*Chapitre I :*  
*Les phénomènes de corrosion*  
*et d'entartrage*

La production d'un gisement pétrolier se déroule généralement en trois étapes (Récupération primaire (assistée), récupération secondaire, récupération tertiaire (thermique)), dont les deux premières permettent de récupérer en moyenne 30 % des réserves d'hydrocarbures [1]. Ces réserves se trouvent enfouies à plusieurs kilomètres à des températures et des pressions parfois extrêmes.

Le taux de récupération primaire se situe autour de 5 % OOIP (OOIP pour Original Oil in Place ou l'huile présente initialement dans le gisement) pour les bruts lourds et peut atteindre 25% OOIP sur certains gisements de pétrole léger, très fluide [1]. C'est pour quoi le nécessite d'injecter dans ces gisements de l'énergie afin d'avoir une meilleure récupération.

La seconde étape est la récupération secondaire ou IOR (Improved Oil Recovery). On injecte de l'eau ou du gaz à la base du gisement pour balayer le plus de surface possible et pousser l'huile vers les puits de production tout en maintenant la pression dans le réservoir. L'IOR devient insuffisant lorsque le rapport eau injectée/pétrole produit est trop important.

Une troisième étape dite de récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery : EOR) peut permettre la récupération d'une partie du pétrole restant (entre 5 % et 20 % OOIP), grâce à des méthodes dont la caractéristique principale est de changer les propriétés de mobilité de l'huile dans le réservoir par des procédés thermiques ou chimiques (polymer flooding) [1,2].

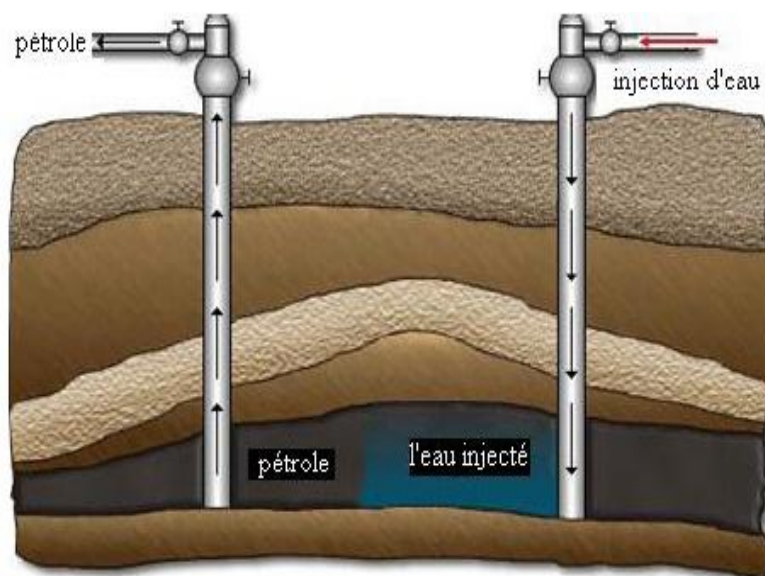
### **I.1. Récupération secondaire de pétrole**

La récupération du pétrole par drainage naturel ne déplace pas les 30% [3]. C'est pourquoi d'autres techniques ont été mises en œuvre afin d'améliorer l'efficacité de balayage c.-à-d. la récupération.

- ✓ Injection d'eau.
- ✓ Injection de gaz hydrocarbonés (non miscibles) [4].

#### **I.1.1. Récupération secondaire de pétrole par injection d'eau (WATER FLOODING)**

On note que l'injection d'eau se fait le plus bas possible ou dans un aquifère, alors que l'injection de gaz se fait en point haut ou dans un gaz cap [5].



**Figure I. 1.** L'exploitation secondaire par injection d'eau [5]

La récupération secondaire par injection d'eau (water flood) est le procédé le plus ancien et le plus employé [6]. Il consiste à injecter d'eau sous pression via des puits injecteurs à la base du gisement, ou bien en périphérie afin d'opérer une sorte de balayage qui poussera les hydrocarbures vers les puits de production tout en maintenant la pression dans le réservoir [7].

### **I.1.2. Le principe de l'injection d'eau**

L'injection d'eau dans un des puits du gisement permet de maintenir la pression d'ensemble voire de l'augmenter. Dans certains gisements, l'injection d'eau peut accroître la production de près de 60% ou plus. L'eau une fois injectée, étant un peu plus dense que l'huile (pétrole) une fois mélangée, ce mélange remonte automatiquement [8].

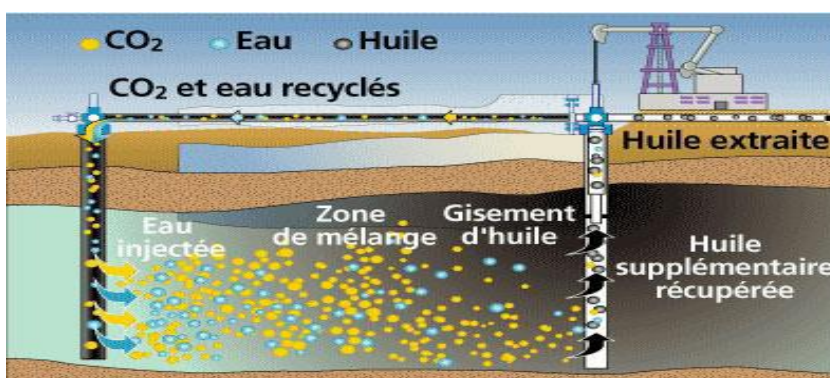


Figure I.2. L'injection d'eau dans des puits du gisement [9]

### I.1.3. Type d'eau injecté

Il existe plusieurs types d'eau pouvant être injectés:

- **Les eaux de surfaces** (mer, lac...) Ces eaux sont très accessibles et sont disponibles en grandes quantités mais par contre elles ont l'inconvénient d'être corrosives (saturées en dioxygène) et sont le plus souvent chargées de matières en suspension (bactéries, algues...etc.).
- **Nappes d'eau de faible profondeur** (quelques dizaines de mètre)  
Elles ont une teneur en dioxygène faible voire nulle, donc elles sont peu corrosives.  
Elles ont également une très faible teneur de matières en suspension mais par contre l'exploitation de nappes peu profondes peut causer un entrainement de sables ou d'argiles en formation. Il peut par contre y avoir une présence d'argile gonflante. (Argile qui gonfle en présence d'eau).
- **Les aquifères profondes** (profondeur en centaines voire milliers de mètres) teneur en dioxygène quasi-nulle, teneur de matières en suspension très faible, mais ces eaux sont incompatibles avec d'autres eaux suivant la nature des sels contenus [8].
- **Les eaux de mer** : l'eau de mer utilise dans le cas offshore. Cette eau est généralement très corrosive et exige un traitement qui réduit l'attaque des équipements métalliques.
- **Aquifères régionaux** : cette source d'eau est généralement la plus utilisée et meilleure, à cause de sa faible teneur en oxygène et en matière en suspension (pratiquement nulle). En outre cette eau souvent contient des gaz dissous ( $H_2S$  et  $CO_2$ ) et des bactéries anaérobies réductrices de sulfates qu'il faut se préoccuper d'éliminer avant d'être injectée [10].

### I.1.4. Mise en œuvre

Pour réaliser une injection d'eau il faut :

- Avoir un approvisionnement en eau suffisant en qualité et en quantité et régularité ;
- Avoir des équipements convenables des puits injecteurs et une amélioration éventuelle de l'index d'injectivité. Il faut aussi parfois fermer les zones les plus perméables afin d'éviter l'arrivée précoce de l'eau aux puits producteurs ;
- Avoir des installations de pompage suffisantes ;
- Contrôler les dispositifs d'injection et le balayage ;
- Avoir des installations de traitement d'eau pour prévenir l'incompatibilité de l'eau injectée avec celle du gisement et la roche, assurer une filtration et élimination des bactéries [11].

### I.1.5.L'aspect technique et économique de l'injection d'eau

#### I.1.5.1. L'aspect technique

Avec une injection d'eau, le rapport de mobilité (M) est souvent favorable pour une huile légère, et pas trop défavorable pour une huile plus lourde. L'injection d'eau est favorable pour les gisements hétérogènes ce qui est souvent le cas sauf pour certains réservoirs carbonatés, mais l'injection de gaz est favorable pour les gisements non hétérogènes. L'absorption joue un rôle non négligeable si les débits ne sont pas trop grands. En effet, le mélange d'eau injectée avec l'eau en place peut provoquer des précipités insolubles qui bouchent les puits.

Les investissements sont en général plus élevés pour l'injection d'eau que pour l'injection de gaz : en effet, le nombre de puits injecteurs d'eau est plus grand que pour du gaz, la mobilité de l'eau et donc l'injectivité étant plus faible. Mais le débit est aussi fonction de la pression d'injection [12].

#### I.1.5.2. L'aspect économique

Le coût du procédé d'injection d'eau est minime par rapport à celui du procédé d'injection du gaz. C'est pour cette raison, souvent le nombre des puits d'injection d'eau est plus important que celui des puits injecteurs de gaz mais il y a des conditions qui régissent la sélection de procédé d'injection comme l'aspect technique [13].

### I.1.6. Incompatibilité entre les eaux d'injection et de formation

Les eaux qui pénètrent dans la roche réservoir rencontrent les eaux des gisements qui sont incompatible avec cette dernière et sous des conditions très critiques telles que : passages tortueux, plusieurs réactions chimiques entre les minéraux en place et les eaux qui envahissent le réservoir peuvent avoir lieu [14].

- Gonflement et dispersion de certaines argiles, et ce d'autant plus que l'eau injectée est douce [15] par échange d'ions entre l'eau et l'argile bentonique ; il en résulte une réduction de la perméabilité de la roche. Cet effet est sensible au pH du milieu. Une eau acide entraînerait au contraire une contradiction de ces argiles. Une telle eau serait malheureusement fortement corrosive [16].
- Dissolution du ciment intergranulaire, et ce aussi d'autant plus que si l'eau injectée est au départ peu chargée en sel en solution, ce qui peut libérer des particules ;
- Des changements de salinité peuvent amorcer la libération d'éléments faiblement attachés aux parois, comme des argiles, micas et d'autres minéraux.
- Dépôts de précipités si les sels en solution dans l'eau d'injection sont incompatibles avec les sels en solution dans l'eau de gisement [15]. Qui conduit à l'endommagement de la formation, des pertes de production et la corrosion des équipements sous dépôts.

### I.1.7. Les inconvénients de l'extraction secondaire du pétrole par injection d'eau

Cette technique est affectée par le risque de l'incompatibilité entre les eaux de formation et celle d'injection qui mènent à la formation des dépôts minéraux ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  ...), ceci engendre des problèmes de colmatage du réservoir et des bouchons des puits injecteurs, comme on trouve aussi des problèmes de corrosion électrochimique et bactérienne des canalisations et des équipements de surface. Ces problèmes conduisent à des grands investissements de récupération des installations et à la diminution de la production, l'objectif principal est de mettre en place un traitement chimique de l'eau d'injection et d'éviter tous ces problèmes à savoir la corrosion électrochimique, la corrosion bactérienne et la formation des dépôts insolubles [7].

### I.2. Phénomènes de corrosion

#### II.2.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau, avec un agent corrosif de son environnement (milieu corrosif), qui implique une dégradation fonctionnelle du métal et une production d'une forme réduite de l'agent corrosif [17]. Evans puis Wagner et Traud [18,19] sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique [20].

Lorsque le métal est en présence d'humidité, et non protégé par des revêtements (métalliques ou organiques) ou des inhibiteurs de corrosion, l'acier au carbone, se corrode et tend à retrouver son état naturel d'oxyde de fer. Ce changement d'état des atomes de fer correspond à une dissolution anodique, et il est donc contrôlé par des réactions de nature électrochimiques.

#### I.2.2. Types de corrosion

La corrosion peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un mode de corrosion.

##### I.2.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre le métal (phase solide) et son environnement en phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « la corrosion sèche » [21,22].

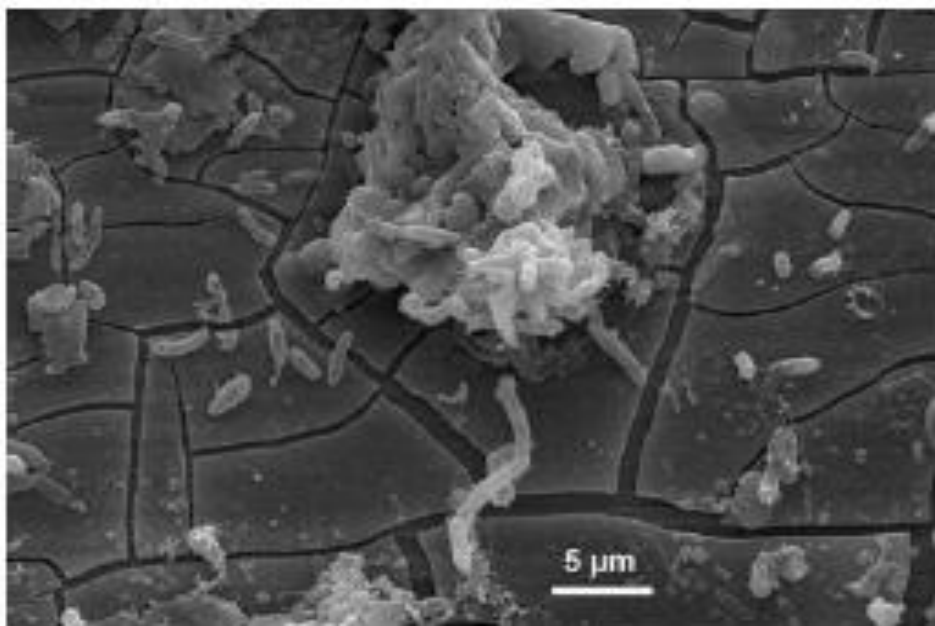
Les agents corrosifs responsables à ce type de corrosion sont : les vapeurs de l'eau, l'oxygène, les gaz acides ( $H_2S$  et  $CO_2$ ) et le plus souvent les eaux de production pétrolières contiennent du  $CO_2$ , qui abaisse le pH et provoque une corrosion chimique appelé « Sweet corrosion » ainsi que  $H_2S$  qui est responsable à la corrosion de fer et la formation des dépôts de  $FeS$  qui pénalisent exploitation essentiellement par réduction de débit et représentent un risque de pollution et de colmatage. Cette corrosion est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [23,24, 25].

### II.2.2.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Il y a donc formation d'une pile et passage d'un courant de l'anode vers la cathode dans le réactif. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction [26,27].

### II.2.2.3. Corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm [28].



**Figure I.3.**Exemple de phénomène bactérien responsable de la corrosion [28].



### I.2.3. Morphologie de la corrosion

#### I.2.3.1. Corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu (le plus classique). Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal.

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides [29-31].

#### I.2.3.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques [32-34].

En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [31].

On distingue plusieurs types de corrosion localisée (Figure II.2) comme ci-dessous :

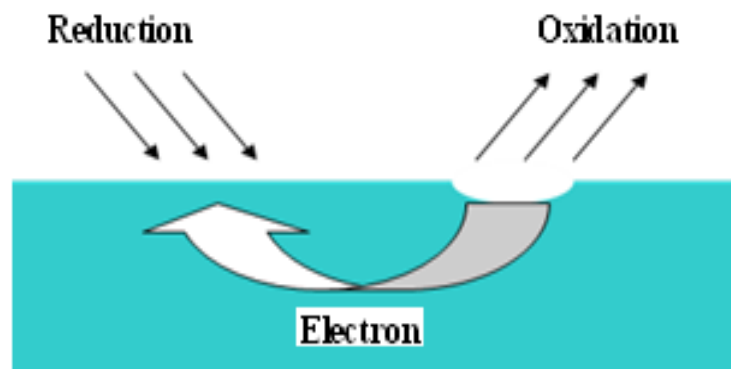


Figure. I.4. Corrosion localisée [35].

#### I.2.3.2.1. Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (FigureII.3) [36].

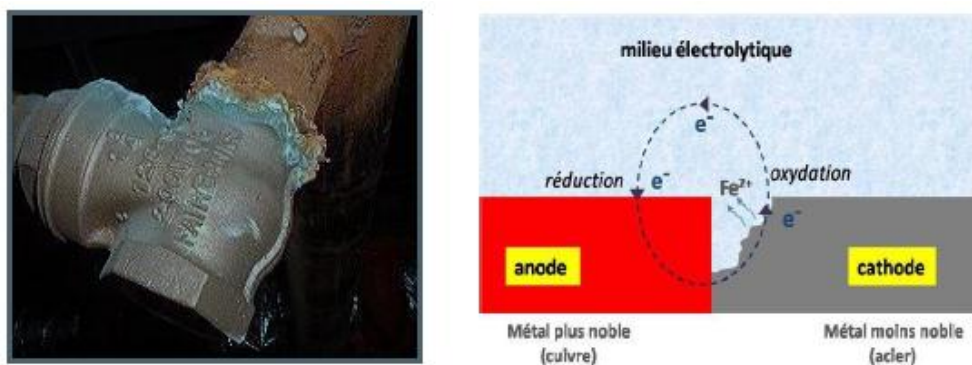


Figure I.5. Corrosion galvanique [37].

### I.2.3.2.2. Corrosion sous-contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [38].

### I.2.3.2.3. Corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [39].

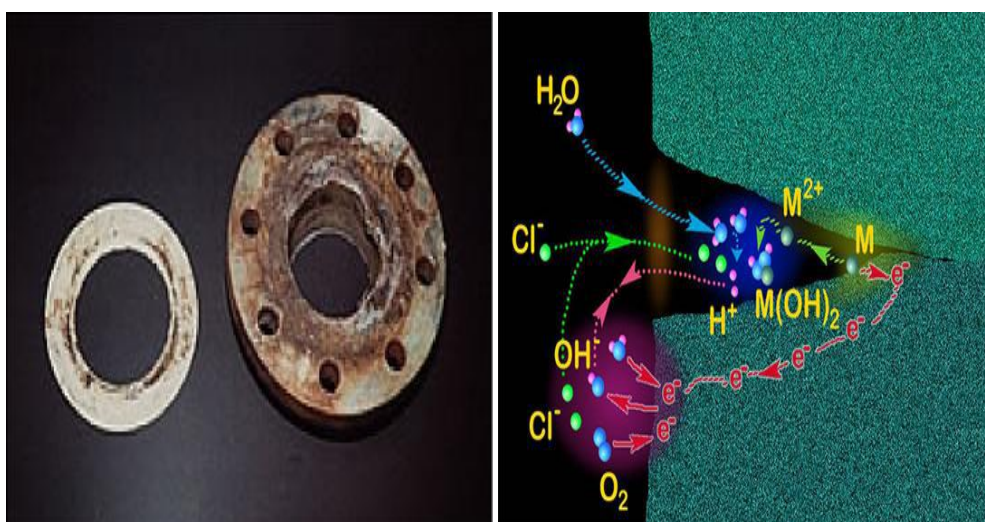


Figure I.6. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint (a) ; aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse (b) [37].

#### I.2.3.2.4. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium) [40].

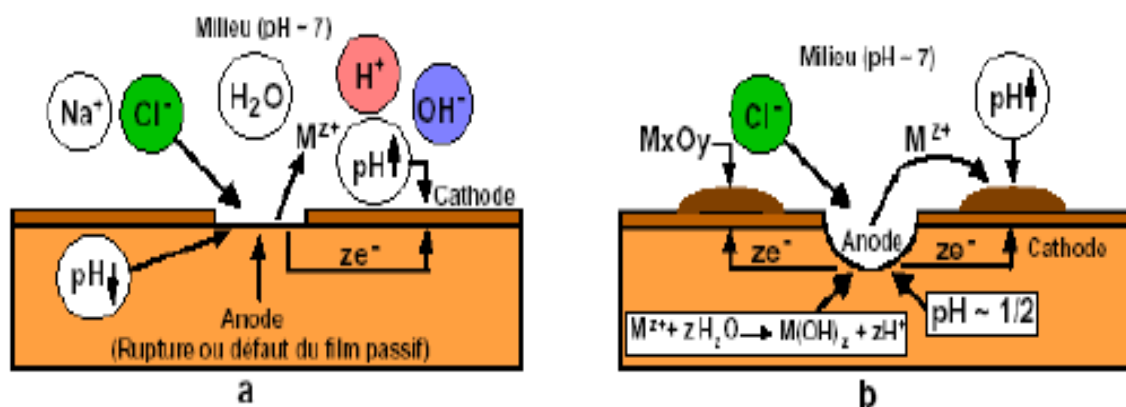


Figure I.7. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [41].

#### I.2.3.2.5. Corrosion érosion

La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [31].



**Figure I.8.** Corrosion-érosion due à de fortes vitesses de circulation du fluide corrosif [42].

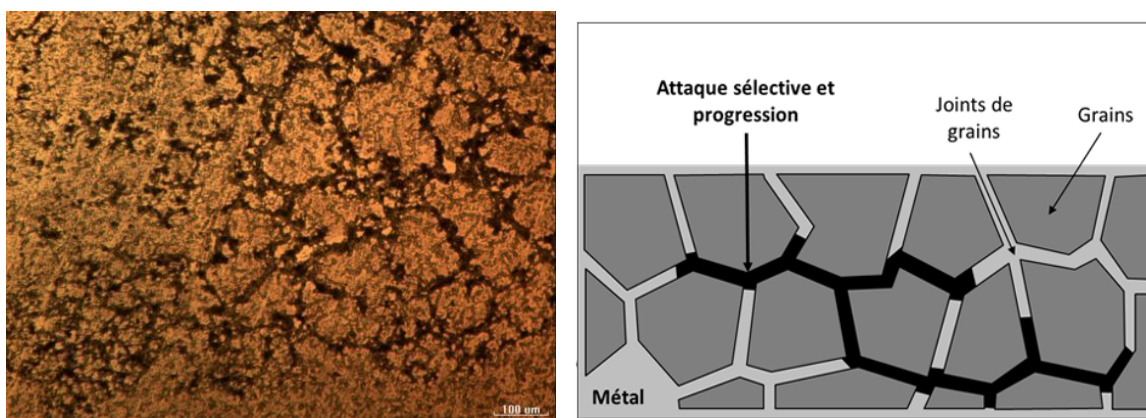
### I.2.2.3.6. Corrosion du frottement

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces [43].

Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont: le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue ...etc [44].

### I.2.2.3.7. Corrosion intergranulaire

Appelée encore corrosion inter-cristalline est une forme particulière de corrosion localisée. Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [45 - 47].



**Figure I.9.** Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [37].

## I.2.4. 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 II.1).

Tableau I. 1. principaux Facteurs de corrosion [48].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<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>

#### I.2.4.1. Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres 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 [49,50].

##### a) Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions [15].

### b) Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [51].

### c) 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 [50].

### d) La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires. La salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [15].

## I.2.5. Mécanisme de la réaction de corrosion

Le phénomène de corrosion est assuré par deux réactions mise en jeu une réaction partielle anodique (réaction d'oxydation) et une réaction partielle cathodique (réaction de réduction) [52].

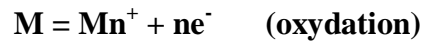
### I.2.5.1. Réaction partielle cathodique

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, ou il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons [44] :



### I.2.5.2. Réaction partielle anodique

La réaction partielle anodique implique un transfert de charge à l'interface : un atome métallique perd un électron et passe en solution [44] :



### I.2.6. La corrosion de l'acier au carbone

L'acier au carbone est la forme la plus rentable du fer pour les applications à grande échelle (exemple : l'industrie de pétrole et gaz). Il est sensible à la corrosion.

Lorsqu'un acide entre en contact avec l'acier au carbone, une attaque immédiate sur le métal a lieu avec la formation de gaz d'hydrogène et l'ion ferreux, comme le montre les réactions (Equation I-1) et (Equation I-2).

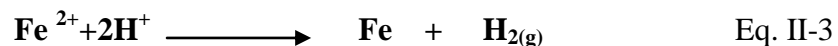
- **La réaction anodique (oxydation)**



- **La réaction cathodique (réduction)**



Donc la corrosion de l'acier au carbone est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal (Fe) et un agent oxydant ( $H^+$ ), comme le montre la réaction globale (Equation II-3) [53].



## I.3. Lutte contre la corrosion

### I.3.1. Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à

imposer au métal un potentiel loin de son potentiel de corrosion pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable.

Il existe deux types : protection cathodique et protection anodique [44].

### **I.3.1.1. La protection cathodique**

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, se définit comme une méthode de protection où le métal est déplacé dans sa zone d'immunité [54].

### **I.3.1.2. La protection anodique**

Certain métal tel que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégé efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique. Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un équipement électrochimique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat [55].

### **I.3.2. Protection par des revêtements**

Le revêtement est une couche de séparation entre le métal et son milieu corrosif. Il permet l'isolation du métal de son environnement agressif [56,57].

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en deux familles soit :

- Revêtements métalliques qui peuvent être :
  - ✓ Anodique
  - ✓ cathodique
- Revêtement non métalliques (bitumes, revêtement polymériques, matière plastique, peintures et vernis) [41].

#### **I.3.2.1. Les revêtements anodiques**

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. En cas défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base [41].



### **I.3.2.2. Les revêtements cathodiques**

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport petite surface anodique sur grande surface cathodique [58].

### **I.3.3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion**

#### **I.3.3.1. Définition d'inhibiteurs de corrosion**

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) et Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation)

« Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ou un inhibiteur est une substance chimique organique ou inorganique qui réagit avec la surface pour bloquer la réaction anodique, cathodique ou les deux » [59, 60].

#### **I.3.3.2. Les propriétés des inhibiteurs**

- Diminuer la vitesse de corrosion d'un métal sans en modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux [61].

#### **I.3.3.3. Classification des inhibiteurs**

Il existe plusieurs classes des inhibiteurs, celles-ci se distinguent les une des autres de diverses manières

- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes);

- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ;
- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- Soit à partir du domaine d'application [62,63].

### II.2.3.3.1. Classement selon le mécanisme d'action

Dans la classification relative au mécanisme d'action, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer [64]:

#### a) Les inhibiteurs anodiques

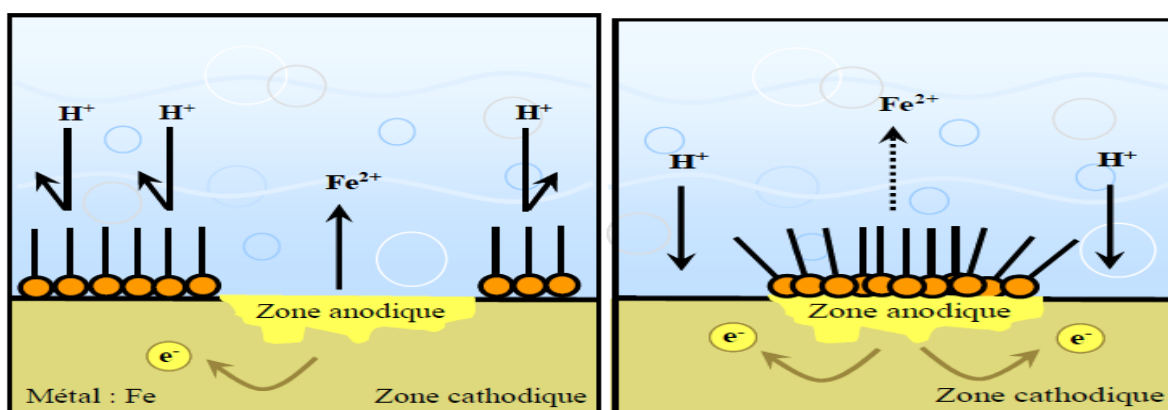
Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [65].

#### b) Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs moins noble [40]. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [66].

#### c) Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [37].



**Figure I.10.** Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [64].

### I.3.3.2. Selon le mécanisme d'action interfaciale

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition :

#### a) Les inhibiteurs agissant par adsorption

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution [10, 66,67].

#### b) Les inhibiteurs agissant par passivant

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) [60,68].

#### c) Les inhibiteurs agissant par précipitation

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide

faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [69].

### I.3.3.3. 3. Selon nature des produits

#### a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques ont un très bon avenir en termes d'inhibiteurs de corrosion: leurs utilisation est actuellement préférée, au dépend des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière.

Le mécanisme d'inhibition de ces composés organiques est lié à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche la solution d'arriver au métal.

Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [65, 70, 71].

#### b) Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés d'une manière générale dans des milieux voisins de la neutralité, alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation (anions ou cations) qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [72].

### I.3.3.3.4. Classement selon le domaine d'application

On distingue :

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.
- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.
- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence).

- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (exemple : amines) [73].

### I.3.3.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion (pouvoir inhibiteur) a été calculée à partir de la résistance de polarisation par rapport à la résistance à blanc (sans inhibiteur) selon la relation suivante :

$$\text{Eff (\%)} = (\mathbf{R_p} - \mathbf{R_{p0}}) / \mathbf{R_p} * 100$$

Eff (%) : efficacité de l'inhibiteur de corrosion exprimée en %.

$R_p$  : résistance de la polarisation du métal sans inhibiteur de corrosion exprimée en ohms.cm<sup>2</sup>.

$R_{p0}$  : résistance de la polarisation du métal en présence de l'inhibiteur de corrosion exprimée en  $\Omega$ .cm<sup>2</sup> [71].

### I.3.4. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteur de dépôt

#### I.3.4.1. Définition des inhibiteurs de dépôt

Inhibiteurs de dépôt minéraux ou appelés encore anti dépôt sont des petites macromolécules hydrosolubles. Ils agissent à des faibles concentrations en s'adsorbant sur la surface métallique ou sur les germes des sels insolubles dont ils provoquent des modifications morphologiques et cristallographiques [10].

#### I.3.4.2. Caractéristiques des inhibiteurs de dépôts

Les produits inhibiteurs de dépôts doivent avoir un certain nombre de propriétés pour assurer leur fonction et qui sont :

- l'activité : se traduit par le ralentissement ou l'empêchement de la réaction de formation de dépôts.
- la sélectivité : elle se traduit par l'absence du produit ou le dépôt qu'on veut éliminer, pour une concentration d'inhibiteur donnée.

- la stabilité : une bonne stabilité se caractérise le fait que l'inhibiteur n'évolue plus dans les conditions de mise en œuvre afin d'éviter la perte d'activité (paramètres thermodynamiques).
- la résistivité : l'inhibiteur doit posséder une bonne résistivité afin de garder toutes ses propriétés au cours de sa mise en œuvre.

L'inhibiteur choisit doit aussi répondre à certaines conditions de sécurité et de protection de l'environnement [74].

### I.3.4.3. Mécanisme d'action des anti-dépôts

Les mécanismes d'action des anti-dépôts sont divisés en trois catégories, décrites ci-dessous :

- **Inhibition de la nucléation** : déstabilisation thermodynamique des nucleus par adsorption de molécules d'inhibiteur sur leurs sites de croissance.
- **Dispersion des cristaux déjà formés** : maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type polyelectrolytes, sur leur surface.
- **Ralentissement de la croissance des cristaux** par adsorption des molécules d'inhibition sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation. Ainsi ceci a pu comporter une modification de la charge électrique qui, étant au commencement positif, devient négatif, ceci mène alors à la réduction du taux de saturation du milieu qui devient plus bas [75].

### I.3.4.4. Les produits anti-dépôts

- **Les pyrophosphates, les méta-phosphates et les polyphosphates** : Ces composés ont tendance à se transformer en orthophosphates inefficaces  $\text{PO}_4^{3-}$  par hydrolyse avec l'eau à haute température et à un pH acide.
- **Les esters des phosphates organiques** : Ces composés sont moins instables dans l'eau que le phosphate organique et sont des inhibiteurs plus efficaces. Les plus utilisés sont les esters des phosphates de polycérole, les esters de phosphates d'alkyl amine ainsi que les esters de triéthanol amine.
- **Les phosphonates** : sont des inhibiteurs plus récents que les autres avec un large domained'application. Ils sont thermiquement plus stables, non hydrolysable même à

haute température. Leur efficacité est contrôlée par la formation de complexes  $\text{Ca}^{2+}$  [76,77].

**Tableau I.2 :** Formules développées des principaux inhibiteurs de dépôt.

Nom de l'inhibiteur de dépôt	Formule développée
Les esters des phosphates organiques R : radicale hydrocarbure (Méthyle, Ethyle....etc.)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{R} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Phosphonates R : radicale (Méthyle, Ethyle....etc.)	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}^1\text{O}-\text{P}-\text{R}^3 \\   \\ \text{OR}^2 \end{array}$
Les polyphosphates	$\left( \begin{array}{c} \text{Tri poly phosphate de sodium} \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \quad    \\ \text{Na O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O Na} \\   \quad   \quad   \\ \text{O Na} \quad \text{O Na} \quad \text{O Na} \end{array} \right)_n$







*Chapitre II :*  
*Techniques électrochimiques*

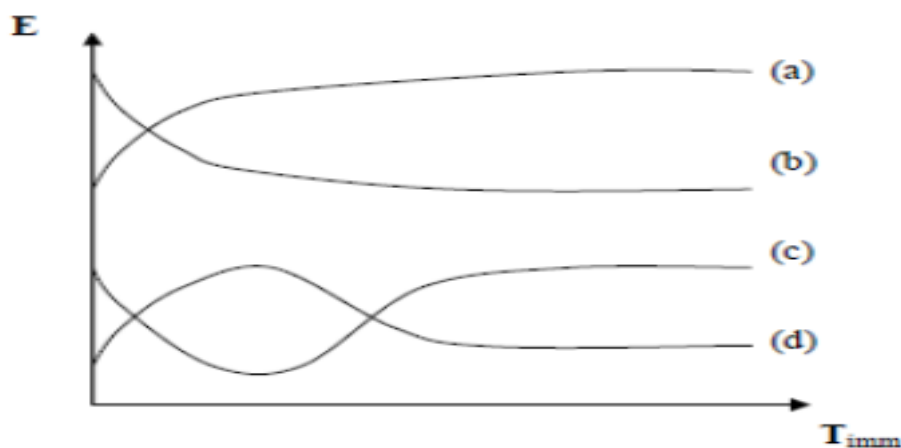
## Chapitre II : Techniques électrochimiques

### II.1. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [78,79]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes :

#### II.1.1. Mesure du potentiel de corrosion

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation) (figure II.1). L'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel d'abandon ou de repos. Ce dernier est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance électrochimique [80,74].



**Figure II.1.** Evaluation du potentiel d'abandon en fonction de temps d'immersion

- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation ;
- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble ;
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque ;
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion ;

Cette méthode indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [81].

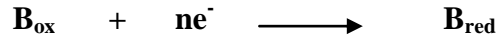
### II.1.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

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 élémentaires, anodique et cathodique à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques  $E = f(\lg i)$ , permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois se rappeler que : les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel...etc. L'interprétation de la courbe  $I = f(E)$  doit être faite en tenant compte de ses possibilités ; le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement,  $\theta$ ) [10, 65].

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

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation) ;
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler-Volmer (Eq. II.1) [82].



L'équation de Butler-Volmer (II.2) permet de relier le courant inter-facial au potentiel électrochimique. Elle s'écrit comme suit :

$$I = I_a + I_c = n F K_a C_{\text{red}} e^{\left(\frac{\phi n F}{RT} E\right)} - n F K_c C_{\text{ox}} e^{\left(\frac{-1-\phi n F}{RT} E\right)} \quad \text{Eq.II.1}$$

I: courant globale de réaction.

N: le nombre d'électron d'échange.

I<sub>a</sub> : courant anodique de réaction.

R: constant des gaz parfait.

I<sub>c</sub> : courant cathodique de la réaction.

E: potentiel.

K<sub>a</sub>, K<sub>c</sub> : constants dépendant des vitesses interfaciales élémentaires.

C<sub>ox</sub> : concentration de l'espèce B<sub>ox</sub> au niveau de la surface d'électrode.

C<sub>red</sub> : concentration de l'espèce B<sub>red</sub> au niveau de la surface d'électrode [10].

### II.1.1.2.1. Méthode de Tafel

Cette méthode est utilisée lorsque le système électrochimique est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions  $\eta \gg 100$  mV (domaine anodique) et les surtensions  $\eta \ll 100$  mV (domaine cathodique) [83].

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension ( $\eta$ ), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution dû à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant ( $i$ ) [73].

Pour une surtension anodique  $\eta_a$  on a :

$$I_a = I_{\text{corr}} = I_0 \exp\left(\frac{\phi n F}{RT} \eta_a\right) \quad \text{II.2}$$

Pour une surtension cathodique  $\eta_c$  on a :

$$I_c = I_{\text{corr}} = I_0 \exp\left(-\frac{(1-\phi) n F}{RT} \eta_c\right) \quad \text{II.3}$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de tafel anodique et cathodique par :

$$\beta a = \frac{RT}{\phi n F} \quad \text{II.4}$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\phi)nF} \quad \text{II.5}$$

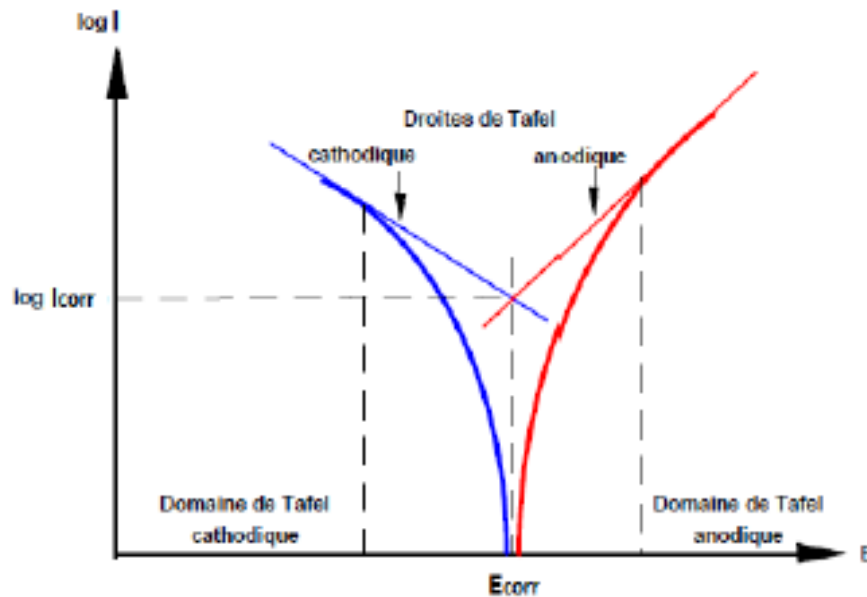
Pour la branche anodique on a dans cas :

$$\text{Log}(I_a) = n_a (2,303 \beta_a) + \log_{10}(I_o) \quad \text{II.6}$$

Pour la branche cathodique on a dans cas :

$$\text{Log}_{10}(I_c) = n_c (2,303 \beta_c) + \log_{10}(I_o) \quad \text{II.7}$$

Les équations : II.16 et II.7, sont les droites de tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation générale de butler-volmer. La représentation  $\log_{10}(I)$  en fonction de  $E$  est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques  $I_o$ ,  $\beta_c$ . L'intersection des droites de tafel (Eq II.6 et Eq II.7) qui correspond à  $|I_a|=|I_c|=|I_o|$  et à des surtensions  $\eta_a$  et  $\eta_c(E=E_{\text{corr}})$  permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure II.2. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de tafel sont les domaines de tafel anodique et cathodique [83].



**Figure II.2.** Courbe de Tafel et détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [84].

II.1.1.2.2. Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe  $E=f(I)$  au voisinage du potentiel de corrosion à  $\pm 20\text{mV}$  (figure II.3). La résistance de polarisation est la pente  $\Delta E/\Delta I$  de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en  $\Omega/\text{cm}^2$ . Elle est définie par la formule de Stern-Geary (Eq. II.8), qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer (Eq. II.2) précédemment citée, selon la relation (pour  $E = E_{\text{corr}}$ ) :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{I_{\text{corr}}} \quad \text{II.8}$$

En posant 
$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad \text{II.9}$$

on arrive à l'expression

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad \text{II.10}$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe  $E=f(I)$  au voisinage de  $E_{\text{corr}}$  (figure III.2) [86].

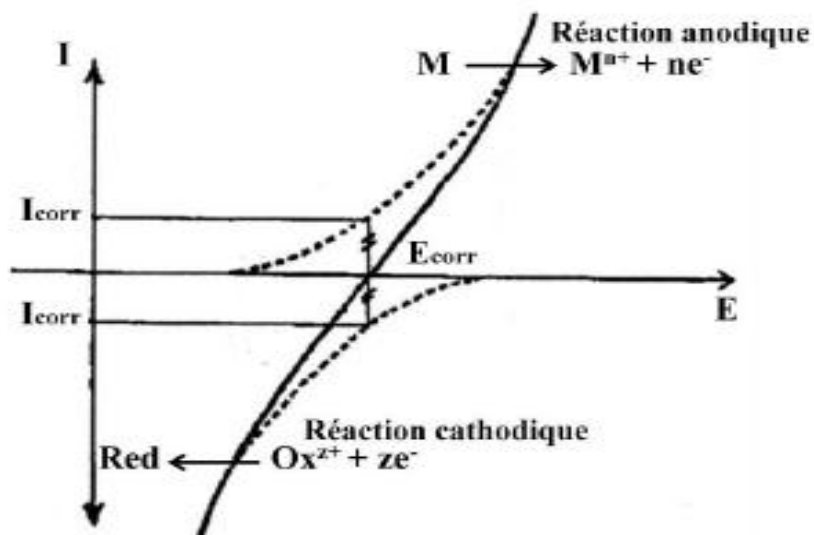


Figure II.3. Représentation linéaire de courbe de la résistance de polarisation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable [84].

### II.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La technique de mesure par la spectroscopie d'impédances électrochimique est très utilisée pour l'étude des caractéristiques des diverses interfaces électrode/solution. Le principe général consiste à appliquer à une électrode un stimulus électrique (tension ou courant) et à mesurer la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude [63,82].

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel ( $\Delta E$ ) en fonction de la fréquence ( $f$ ) [84]. Le potentiel imposé à l'électrode est donné par l'équation suivante :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad \text{II.11}$$

Où :  $E_0$ : le potentiel électrochimique du métal imposé ou libre

$|\Delta E|$  : l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïdale

$\omega$  La pulsation en courant en rad/s avec  $\omega = 2\pi f$  ou  $f$  est la fréquence du signal en Hertz.

Il en résulte alors un courant sinusoïdal  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , superposé au courant stationnaire  $I$ , tel que :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \exp(j(\omega t - \phi)) \quad \text{II.12}$$

Où:  $\phi$  est le déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant [56].



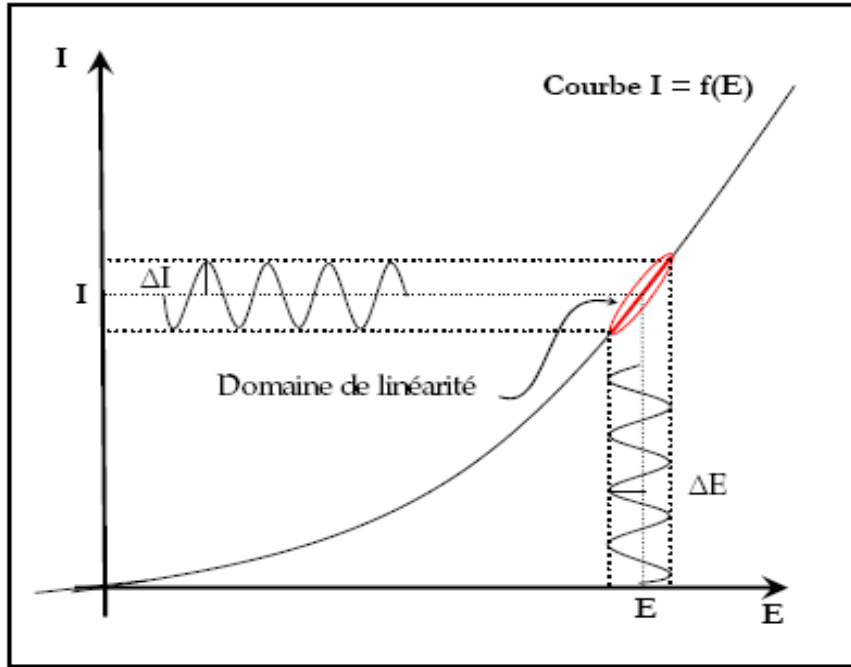


Figure II. 4. principe de la spectroscopie l'impédance électrochimique [86]

L'impédance  $Z(\omega)$  se définit comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée comme suit [70]

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \Phi)}} \quad \text{II.13}$$

$Z(\omega)$  peut ainsi être représenté en coordonnées polaire par son module  $Z_{est}$  sa phase  $\Phi$  [70]:

$$\mathbf{Z}(W) = |z|e^{j\Phi} \quad \text{II.14}$$

Ou en coordonnée cartésiennes par sa partie réelle  $Z_{Re}$  et partie imaginaire  $Z_{Im}$  sous forme d'un nombre complexe [82] :

$$\mathbf{Z}(W) = Z_{Re}(W) + jZ_{Im}(W) \quad \text{II.15}$$

Nous prouvons aussi démontrer que

$$|Z|^2 = (Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2 \quad \text{II.6}$$

Il existe deux modes de représentation de diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique  $Z(W)$ :

- **Le diagramme de Nyquist** est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation  $\omega$  ou en fréquence (figure III.6.b). Les électrochimistes à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{\text{Im}}(\omega)$  en fonction de sa partie réelle  $Z_{\text{Re}}(\omega)$ .
- **Les diagrammes de Bode** (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement  $\log Z(\omega)$  et la phase en fonction de  $\log(\omega)$  ou  $\log(f)$  (figure II.6.c) [87].

Les deux modes de représentation sont complémentaires, le diagramme de Nyquist donne la présentation de la résistance de polarisation sous forme d'une boucle. Cette représentation permet de déterminer la résistance de la solution ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et la capacité de double couche ( $C_d$ ) [87].

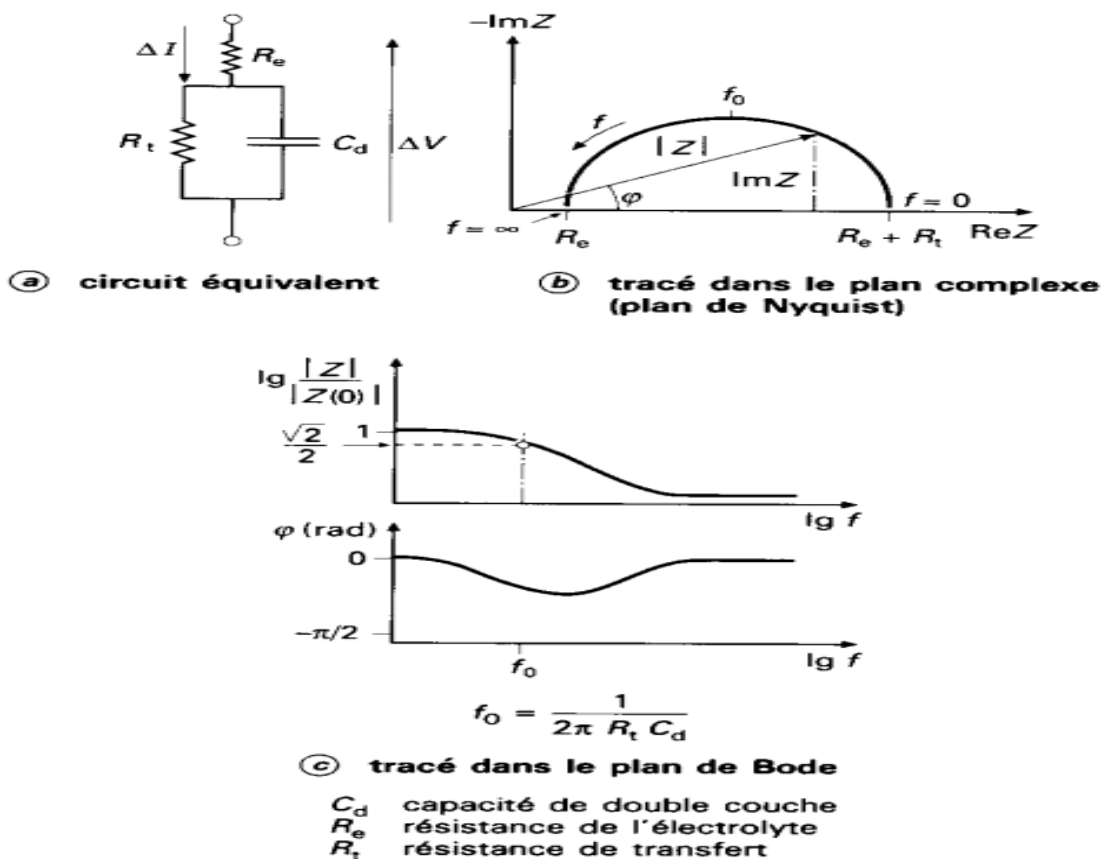


Figure II.6. Diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c) correspondant au circuit équivalent (a)[89].

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- La résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est la limite à hautes fréquences ;
- La résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) est obtenue par l'intersection du cercle haute fréquence avec l'axe des réels ( $R_e(Z)$ ) [90].

La présentation de Bode donne des informations sur les phénomènes qui se passent à haute fréquence comme les réactions de transfert de charge [86].

Un système électrochimique peut toujours, en première approximation, être représenté par un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Sous certaines conditions, le circuit équivalent composé d'une capacité  $C_d$  et d'une résistance  $R_t$  branchées en parallèle décrit le comportement électrique de l'interface électrode – solution. Lorsqu'un courant circule dans l'électrolyte, il faut ajouter la résistance de cet électrolyte  $R_e$  en série, qui, multipliée par le courant, permet de calculer la chute ohmique entre les électrodes de référence et de travail [89].

#### **II.1.2.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion**

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre, de déterminer le mode d'action du produit [82]. Il s'agit d'une simple adsorption sur un substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface métal/solution [62].

- **Adsorption simple**

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels [85].

- **Formation d'un film tridimensionnel**

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques  $\mu\text{m}$ ), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitatives plus ou moins découplées en fréquences [62].

### II.1.2.2. Lachronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à mesurer la variation du courant en fonction du temps à un potentiel imposé.

En chronoampérométrie, le suivi de l'évolution du courant en fonction de temps permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique, *le courant* deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissout, entraînera une baisse du courant de corrosion [91].



*Chapitre III :*  
*Matériel et méthodes*

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux, les solutions électrolytiques d'étude, les dispositifs expérimentaux, les techniques électrochimiques et d'analyse utilisés dans cette étude afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

### III.1. Matériau utilisé

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier au carbone de nuance API X65 qui est largement utilisé dans l'industrie de pétrole à cause de son faible coût (bon marché) et implique donc peu d'investissement, mais il présente habituellement les propriétés de faibles résistances à la corrosion [92]. La composition chimique de l'acier X65 est donnée dans le tableau III.1.

**Tableau III .1.** Composition chimique de matériau X65 (% massique)

Elément	C	Mn	NI	Nb	Mo	Si	V	P	S	Ti	Fe
%	0.15	1.42	0.09	0.054	0.17	0.22	0.06	0.025	0.002	0.012	97.81

## III. 2. Techniques expérimentales d'étude de corrosion

### III. 2.1. Dispositif expérimental et cellule électrochimique

Le dispositif expérimental (Figure IV.1) utilisé pour l'essai électrochimique est composé de:

*a. Equipement AUTOLABPG STAT 2.0.* Il fonctionne soit en potentiostat et soit en galvanostat et il est piloté par un micro-ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des données. Les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide de logiciel NOVA 2.0, qui pilote les séquences expérimentales et le traitement des données numériques ou des courbes obtenus.

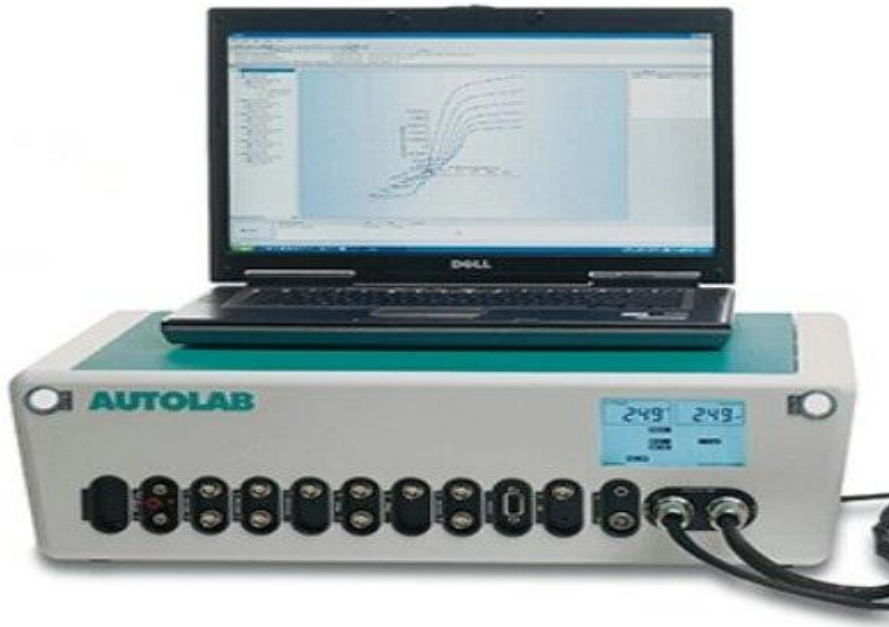


Figure V. 1. Equipement électrochimique AUTOLAB PG STAT2.0

***b. Cellule électrochimique***

C'est une cellule double-enveloppe en verre pyrex qui a un volume de 1000 ml (Figure III.2). La double-enveloppe permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices permettant de placer de façon fixe les différentes électrodes.

- L'orifice central est destiné au passage de l'électrode de travail .
- Deux orifices parallèles, qui sont destinés aux passages des électrodes auxiliaires en graphite.
- Un orifice pour le passage de l'électrode de référence.
- Un orifice pour le passage de l'évent du barboteur des gaz  $N_2$  ou  $CO_2$ .





**Figure III.2.** Cellule électrochimique

*L'électrode de référence* est d'Argent Chlorure d'Argent (figure IV.3) saturée en KCl, schématisée par la séquence électrochimique (Ag/AgCl / KCl<sub>sat</sub>). Celle-ci présente un potentiel de +0.21 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée près de l'électrode de travail ( $\approx 2\text{mm}$ ) dans le but de minimiser la chute ohmique provoquée par l'électrolyte.

- *Electrodes auxiliaires* (les contres électrodes) (Figure IV.4) permet le passage du courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elles sont des électrodes en graphite inattaquable, disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une distribution homogène du courant.

- *Electrode de travail* (Figure IV.5) est constituée du métal étudié, un acier au carbone de nuance API X65, enrobée par une résine époxy sauf la surface active. Le courant électrique est assuré par des fils électriques soudés à la surface du métal non exposée à l'électrolyte.



**Figure III.3.** Electrode de travail

*-Bouteille de dioxyde de carbone ( $CO_2$ )* munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 atm et à pression de sortie réglable entre 1 et 12 atm, utilisée pour le barbotage de  $CO_2$  dans le milieu électrolytique, afin de créer des conditions réelles de corrosion.

*Le générateur d'azote ( $N_2$ )* munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 atm et à pression de sortie réglable entre 1 et 12 atm, utilisée pour capter l'oxygène dans le milieu électrolytique.

### III.2.2. Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est réalisée au laboratoire à partir d'échantillon de canalisation en acier au carbone considéré.

L'électrode de travail utilisée est de l'acier API X65. Elle est découpée mécaniquement puis soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable. La surface active est de  $1,73 \text{ cm}^2$  (Figure IV.6).

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail doit subir un polissage de la surface à l'aide d'une polisseuse automatique avec une vitesse réglable (Minitech 233) (figure III.7), en utilisant de papier abrasif de granulométrie (600, 800, 1200) sous écoulement d'eau puis l'électrode est immergée dans l'acétone. Cette étape est délicate vu l'importance de l'état de la surface dans l'étude électrochimique.



**Figure. III.4.** Polisseuse mécanique (Minitex 233)

### III.2.3. Solutions utilisées

Dans ce travail, le comportement électrochimique de l'acier API X65 a été réalisé dans une solution eau Albien.

Plusieurs milieux ont été préparées à partir de cette solution. Ces milieux ont été choisis afin d'étudier le comportement de deux inhibiteurs A et B en absence et en présence de l'inhibiteur anti-dépôt. Ainsi plusieurs systèmes ont été mis en œuvre et étudiés afin d'approcher les phénomènes antagonistes ou synergiques entre les fonctions inhibiteurs testés.

- **Système 1** : constitué de 700 ml de l'eau Albien (échantillon à Blanc).
- **Système 2** : système 1 + inhibiteur de corrosion A. Son efficacité a été évaluée pour une gamme de concentration allant de 10 ppm à 30 ppm
- **Système 3** : système 1 + inhibiteur de corrosion B. Son efficacité a été évaluée pour une gamme de concentration allant de 10 ppm à 30 ppm.
- **Système 4** : système 1 + inhibiteur A (10 ppm à 30 ppm) + inhibiteur de dépôts (100 ppm).

- **Système 5** : système 1 + inhibiteur A (10 ppm à 30 ppm) + inhibiteur de dépôts (100 ppm).

### III.2.3.1. Composition chimique de l'eau Albien

La composition chimique de cette eau est représentée sur le tableau III.2.

**Tableau III. 2.** Composition chimique de l'eau Albien

Paramètres	Valeurs	
	mg/l	méq
pH à 20 °C	7,5	
<b>Cations et Anions</b>	<b>mg/l</b>	<b>méq</b>
Ca <sup>++</sup>	1132,26	56,61
Mg <sup>++</sup>	255,36	21,00
Na <sup>+</sup>	4223,00	183,60
K <sup>+</sup>	82,75	2,12
Ba <sup>++</sup>	0,00	0,00
Fe <sup>++</sup>	Tr	Tr
Sr <sup>++</sup>	12,41	0,28
Cl <sup>-</sup>	7623,25	215,00
CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	0,0	0,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	139,08	2,28
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	3469,93	72,29
<b>Conductivité en (mS/cm)</b>	28,60	
<b>Salinité mesurée exprimé en g/kg de NaCl</b>	13,19	
<b>Extrait sec mg/l</b>	17060	

### III.1.3. Les inhibiteurs de corrosion et l'anti-dépôt testés

Deux inhibiteurs de corrosion A et B et un anti dépôt ont été utilisé dans cette étude. Le tableau III.3 regroupe les propriétés physico-chimiques de ces produits.

**Tableau III.3.** Propriétés physico-chimiques d'inhibiteur de corrosion A et B [93].

Propriétés	Inhibiteur A	Inhibiteur B	Anti dépôt
Composition chimique	-Ethane -1,2-diol 2- butoxyéthanol -composes de l'ion ammoniom	-2- butoxyéthanol -Des dérivés des acides gras	Phosphonates
Etat physique	Liquide	Liquide	Liquide à 20 °C
Couleur	Clair, ambre	Ambre	Jaune
pH	Non disponible	6,4 -7,4	6-8
Masse volumique [Kg/m <sup>3</sup> ]	Non disponible	à 20 °C : 0,91 ± 0.02	1225-1275
Solubilité	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau
Viscosité	Cinématique (40°C): 9,8 cps	< 10 à 25 °C	Non disponible
Stabilité chimique	Stable	Stable	stable

### III.2.4.Méthode et protocole des mesures électrochimiques

Les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de corrosion et le comportement électrochimique des métaux. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts: les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires. Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouve dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

#### III.2.4.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans notre cas celui de l'électrode de l'Argent/Chlorure d'Argent. Le suivi du

potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation, d'une part il donne une idée sur le comportement d'un matériau 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'impédance. La répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte crée une différence de potentiel DDP entre la surface du métal et la solution. Le potentiel d'une électrode est mesuré par rapport à une électrode de référence.

C'est un 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  $E = f(t)$  [93].

#### **III.2.4.2. Courbe de polarisation**

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique à l'aide d'un potentiostat une différence du potentiel entre électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) et mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et la contre-électrode (C E). Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact avec un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion ( $V_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel anodique et cathodique ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) du métal. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [94].

##### **III. 2.4.1.1. Méthode de la résistance de polarisation linéaire (dite de Stern et Geary)**

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ( $\Delta E +20$  mV) autour du potentiel de corrosion et de détermination le courant  $\Delta I$

correspondant à une vitesse de balayage de  $0,16 \text{ mV.S}^{-1}$ . Cette vitesse a été choisie pour maintenir un balayage relativement faible de façon à avoir le régime quasi stationnaire.

La représentation graphique dans le domaine de 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. Méthode souvent utilisée pour des études comparatives entre plusieurs inhibiteurs de corrosion ou d'évaluer la vitesse de corrosion en supposant des coefficients de transfert cathodique et anodique.

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$  (inverse de la pente). Elle est définie par la formule classique de Stern et Geay (voir le chapitre III).

L'application de la technique de la résistance de polarisation est limitée principalement aux études comparatives. Néanmoins, elle a certains avantages, on cite :

- Permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe ;
- Ne nécessite qu'un balayage faible de  $\pm 10$  ou  $\pm 20$  mV autour du potentiel à courant nul ;
- Ne perturbe pas l'état de la surface de l'échantillon [94].

#### III.2.4.1.2. Mesures de Tafel

Les densités de courants et les potentiels de corrosion sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel cathodique (pente  $\beta_c$ ) et anodique (pente  $\beta_a$ ) dans le milieu considéré, avec un balayage de potentiel  $-250$  mV et  $+250$  mV par rapport au potentiel de circuit ouvert et une vitesse de  $1 \text{ mV/s}$ .

L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir de logiciel NOVA 2.0, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit du logiciel. Ce dernier calcul automatiquement les paramètres électrochimiques associés.

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'exploitation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire, mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $i_{\text{corr}}$  se produise pendant le tracé de ces courbes.
- Les courbes  $E = f(\log i)$  doivent être linéaire sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de diffusion ou passivation [94].

#### III.2.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est employée pour étudier le film d'inhibiteur et son comportement en présence d'autres produits chimiques de traitements.

Cette technique est basée sur la perturbation du système électrochimique au tour de son point de fonctionnement ( $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ ). L'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10 mV). Les fréquences balayées lors de ces mesures vont  $10^5$  à  $10^{-2}$  Hz [95].

#### III.2.4.4. Technique de la chronoampérométrie

Cette technique consiste à mesurer le courant de l'électrode de travail en fonction du temps à un potentiel imposé, par rapport à une électrode de référence.



Les paramètres expérimentaux pour les essais électrochimiques sont regroupés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4.** Paramètres expérimentaux appliqués pour chaque technique

Méthode utilisée	Paramètres fixes	Valeur
Mesure du potentiel en circuit ouvert OCP	Temps d'immersion	3600 sec
	Courant imposé	I= 0 A
Technique de la résistance de polarisation linéaire	Potentiel initial	- 0,03 V/ocp
	Potentiel final	+ 0,03 V/ocp
	Vitesse de balayage	0,16 mV /s
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	0,001 Hz – 100 KHz
	Amplitude du signal	10 mv
	Potentiel de travail	Ecorr
Tafel	Potentiel initial	- 0,250 V/ocp
	Potentiel final	+ 0,250 V/ocp
	Vitesse de balayage	0.16 mV/s
Chronoampérométrie	Potentiel impose	- 0,750

*Chapitre IV :*  
*Résultats et discussions*

Dans ce chapitre, nous allons mettre en évidence, dans un premier lieu l'effet de l'ajout des inhibiteurs de corrosion A, B, en milieu eau Albien sur la protection de l'acier au carbone APX65. Dans un deuxième lieu, nous allons présenter les différents résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques nécessaires pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion en présence d'un inhibiteur de dépôt: suivi de potentiel à circuit ouvert (OCP), mesure par la méthode de résistance de polarisation linéaire ( $R_p$ ), mesures de Tafel et mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). En dernier lieu, nous avons évaluer l'effet antagoniste ou l'effet synergique entre un inhibiteur de dépôt et celles d'inhibiteurs de corrosion A ou B.

## IV.1. Evaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion en fonction de concentration

### IV.1.1. Mesure de potentiel libre (OCP)

Les figure IV.1 et IV.2 représentent l'évolution du potentiel en fonction du temps, pour différentes concentrations en inhibiteurs A ou B de l'acier API X65 en milieu eau Albien.

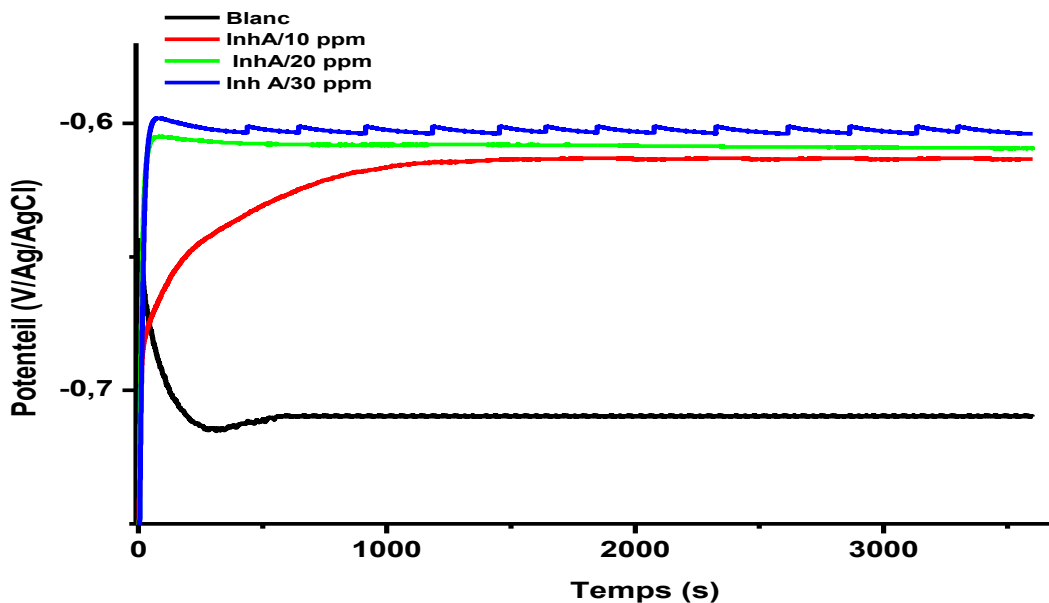
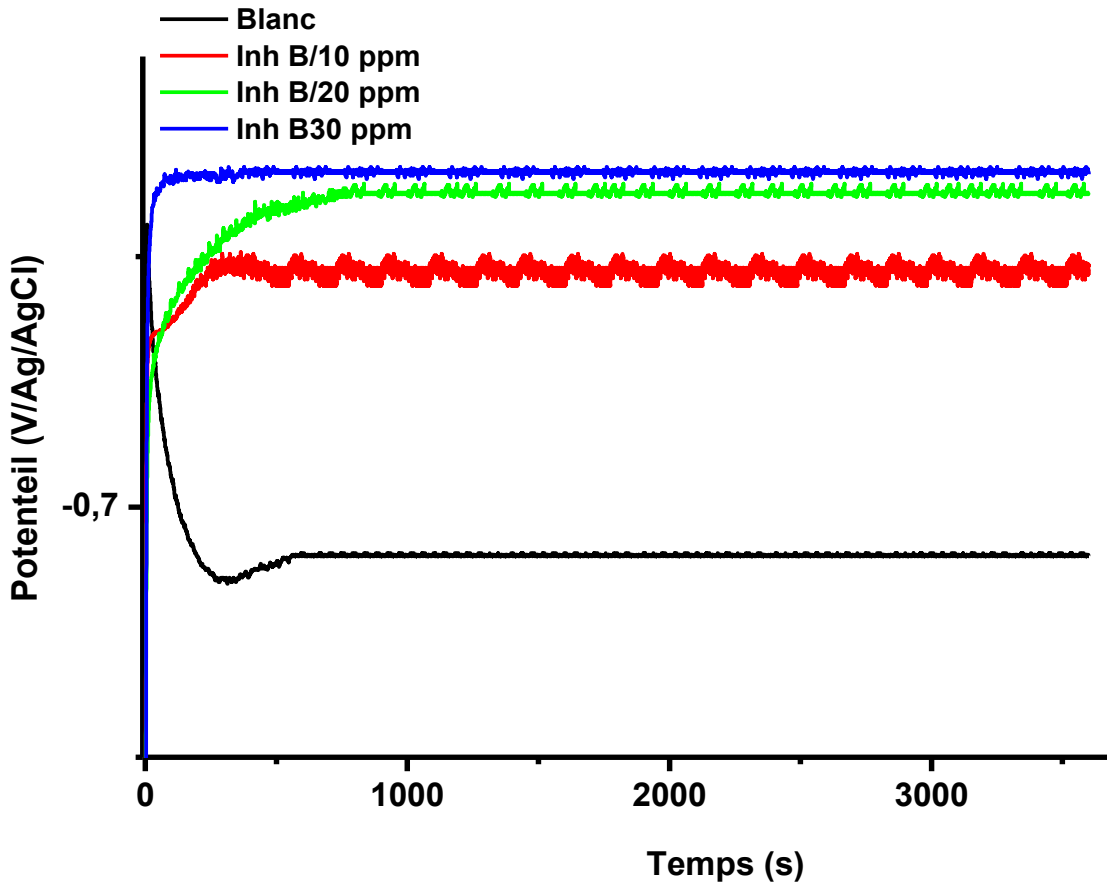


Figure IV.1. Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en présence de l'inhibiteur A aux différentes concentrations.



**Figure IV.2.** Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en présence de l'inhibiteur B aux différentes concentrations.

Le potentiel obtenu pour l'essai sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur, on observe un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. L'évolution du potentiel libre, dans ce cas, traduit la formation d'une couche protectrice. L'essai mené à 30 ppm d'inhibiteur A ou B présente des potentiels plus anodiques. Les films inhibiteurs formés dans ces conditions seraient de nature à protéger l'acier efficacement.

Les figures IV.1 et IV.2, montrent un déplacement de potentiel vers des valeurs anodique, en présence de l'inhibiteur A et B. Ce déplacement de potentiel indique que les inhibiteurs A et B sont de nature anodiques. Les valeurs de potentiel enregistrées sont regroupées dans le tableau IV.1

**Tableau IV.1.** Valeurs des potentiels libres de l'acier au carbone immergé dans l'eau Albien avec injection des différentes concentrations en inhibiteur A et B.

	Concentration (ppm)	Ecorr (mV/Ag/AgCl)
<b>Inhibiteur A</b>	Blanc	- 709
	10	- 613
	20	- 609
	30	- 607
<b>Inhibiteur B</b>	Blanc	- 709
	10	- 655
	20	- 635
	30	- 633

D'après les résultats de tableau IV.1 on observe un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs positives pour les deux inhibiteurs de corrosion A et B. En présence d'une concentration de 10 ppm on obtient un potentiel de  $-0.613\text{V/Ag/AgCl}$  pour l'inhibiteur A et de  $0.655\text{V/ Ag/AgCl}$  pour l'inhibiteur B et pour une concentration de 30 ppm on obtient un potentiel de  $-0.607\text{V/Ag/AgCl}$  pour l'inhibiteur A et de  $-0.633\text{V/ Ag/AgCl}$  pour l'inhibiteur B.

#### IV.1.2. Test de la résistance de polarisation linéaire ( $R_p$ )

Pour déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion nous avons réalisés des tests d'efficacités par la méthode de résistance de polarisation linéaire ( $R_p$ ) sur l'échantillon de l'acier API X65, immergé dans l'eau Albien en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteurs A ou B.

Concrètement pour effectuer un  $R_p$  nous avons appliqué un balayage de potentiel à l'électrode du travail entre  $\pm 30\text{mV}$  avec une vitesse de balayage de  $0.16\text{mV/sec}$ .

Les figures IV.3 et IV.4 représentent les courbes de polarisation linéaire obtenus par la méthode de  $R_p$  en absence et en présence de l'inhibiteur A et B respectivement.

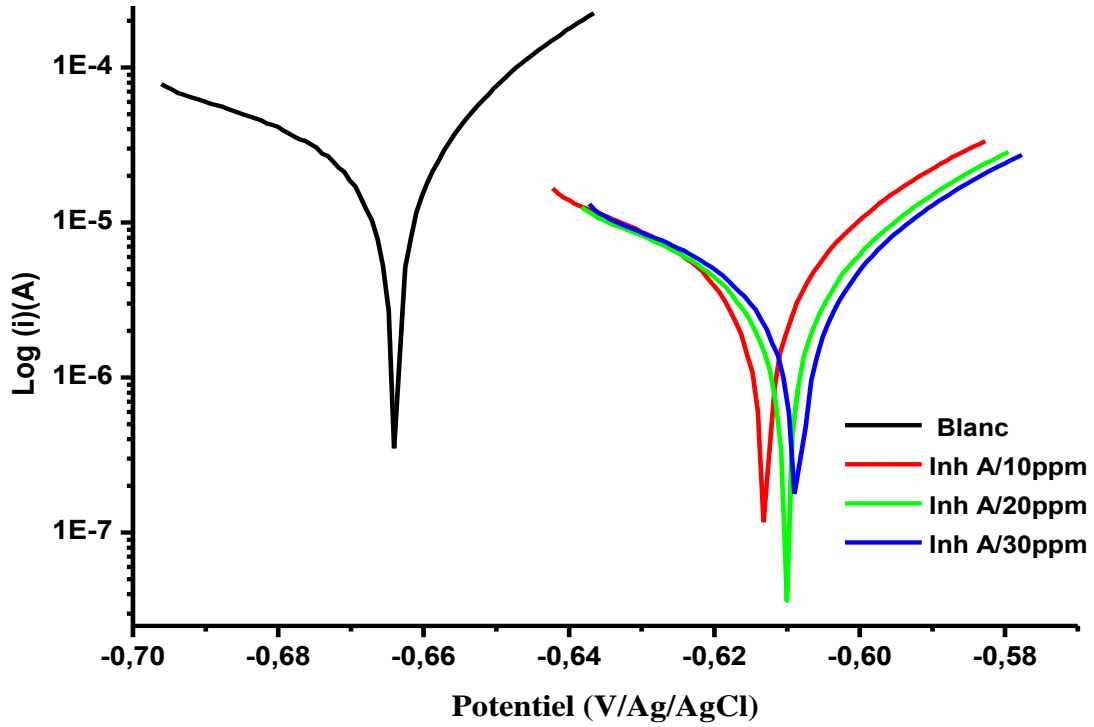


Figure IV.3. Courbes de polarisation de l'acier API X65 dans l'eau Albien en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur A.

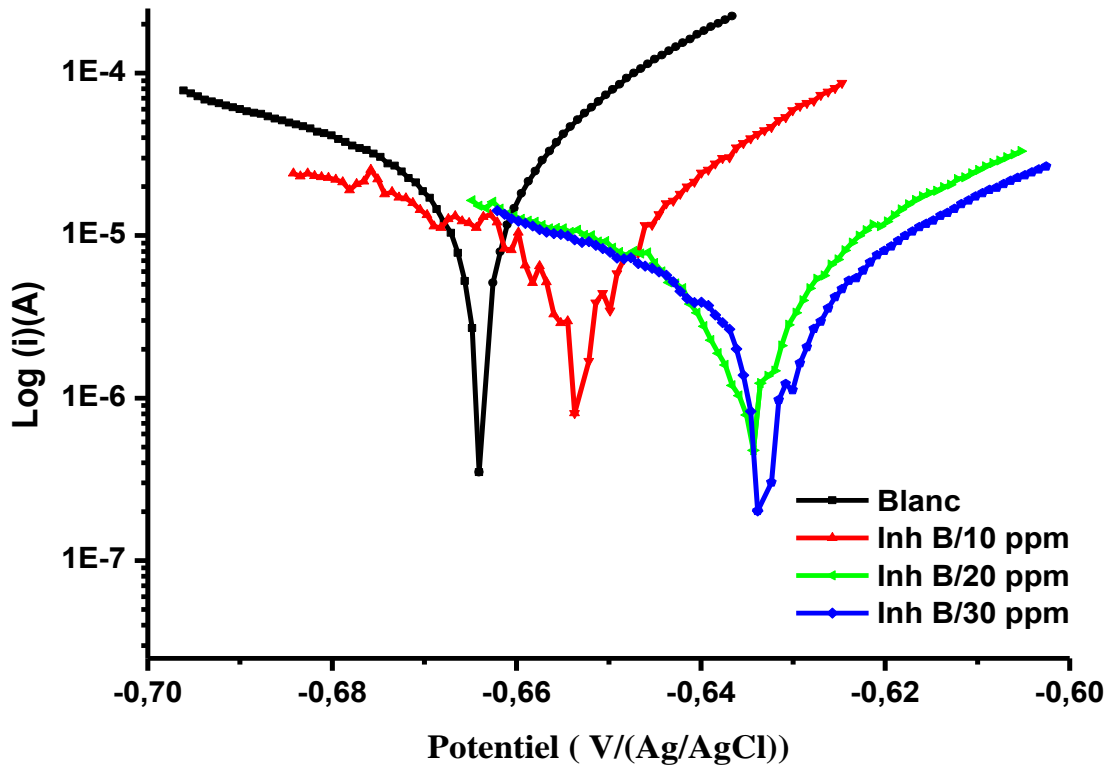


Figure IV.4. Courbes de polarisation de l'acier API X65 dans l'eau Albien en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur B.

Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes (figures IV.3 et IV.4) sont regroupés dans le tableau IV.2.

**Tableau. IV.2.** Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation linéaire (Rp) de l'acier API X65 dans l'eau albien en absence et en présence de l'inhibiteur A ou B.

Concentration (ppm)		$E_{corr}$ (mV/Ag/AgCL)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/an)	Rp ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	Eff %
<b>Inhibiteur A</b>	Blanc	-663,96	14,33	0,166	383,18	-
	10	-613,09	3,855	0,044	1933,2	80,17
	20	-610,12	3,175	0,036	2453,9	84,38
	30	-608,61	2,303	0,026	2498,5	84,66
<b>Inhibiteur B</b>	0	-663,96	14,33	0,166	383,18	-
	10	-653,31	6,263	0,072	1105,5	65,33
	20	-634,6	4,115	0,047	1890	79,72
	30	-633,46	3,694	0,042	2277,1	83,17

L'analyse des résultats présentés dans le tableau IV.2, montre que l'efficacité inhibitrice qui en découle augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre 2498,5  $\Omega$  .cm<sup>2</sup> et 84,66 % à 30 ppm en présence de l'inhibiteur A. En présence de l'inhibiteur B atteindre 2277,1  $\Omega$  .cm<sup>2</sup> et une efficacité de 83,17%, ce qui explique la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal.

Les vitesses de corrosion les plus faibles ont été enregistrées pour une concentration de 30 ppm en présence de l'inhibiteur A (0,026 mm/an) et en présence de l'inhibiteur B (0,042mm/an).

Un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques a été enregistré en présence de l'inhibiteur A ou B. Ces résultats confirment la nature anodique des inhibiteurs testés.

L'illustration graphique de l'évolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur A ou B est donnée par les figures 1 et 2 (voir annexe).

Ces résultats montrent que l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration de l'inhibiteur A ou B d'une manière proportionnelle, cela est justifié par la

formation d'un film protecteur.

Une saturation de la surface de l'acier par le film inhibiteur est obtenue à partir d'une concentration pratique de 30 ppm (84,66% pour l'inhibiteur A et 83,17% pour l'inhibiteur B). Une augmentation de la concentration au-delà de 30 ppm n'a pas d'intérêt pratique.

Il en ressort aussi de ces résultats que les inhibiteurs de corrosion choisis pour notre étude sont adaptés à l'inhibition de la corrosion de l'acier API X65 et permettent ainsi d'engager les études de sa compatibilité ou non avec les fonctions chimiques sélectionnées pour jouer le rôle d'inhibiteur de dépôt.

Afin de valider ces constats et comprendre mieux le mode d'action de ces inhibiteurs de corrosion, nous avons jugé utile de refaire cette évaluation par spectroscopie d'impédance électrochimique.

#### **IV.1.3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

Les figures IV.5 et IV.6 présentent les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'interface acier/solution sans et en présence de l'inhibiteur de corrosion A ou B, obtenus aux potentiels d'abandon. L'électrode du travail étant immerger dans une solution de l'inhibiteur A ou B à différentes concentrations dans l'eau Albien.

Les diagrammes de Nyquist obtenus sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle dont le centre est situé au-dessous de l'axe de réels. Ce type de diagramme indique généralement la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [87].

L'exploitation de ce diagramme permet d'extraire aux hautes fréquences, la résistance de l'électrolyte, cette résistance est la somme de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de référence et l'électrode du travail, de la résistance de transfert de charge ainsi que la résistance du matériau d'électrode.

La connaissance de  $R_e$  permet de corriger le terme de la chute ohmique. La valeur de la résistance de transfert de charge est extraite à la limite basse fréquence de diagramme de Nyquist.

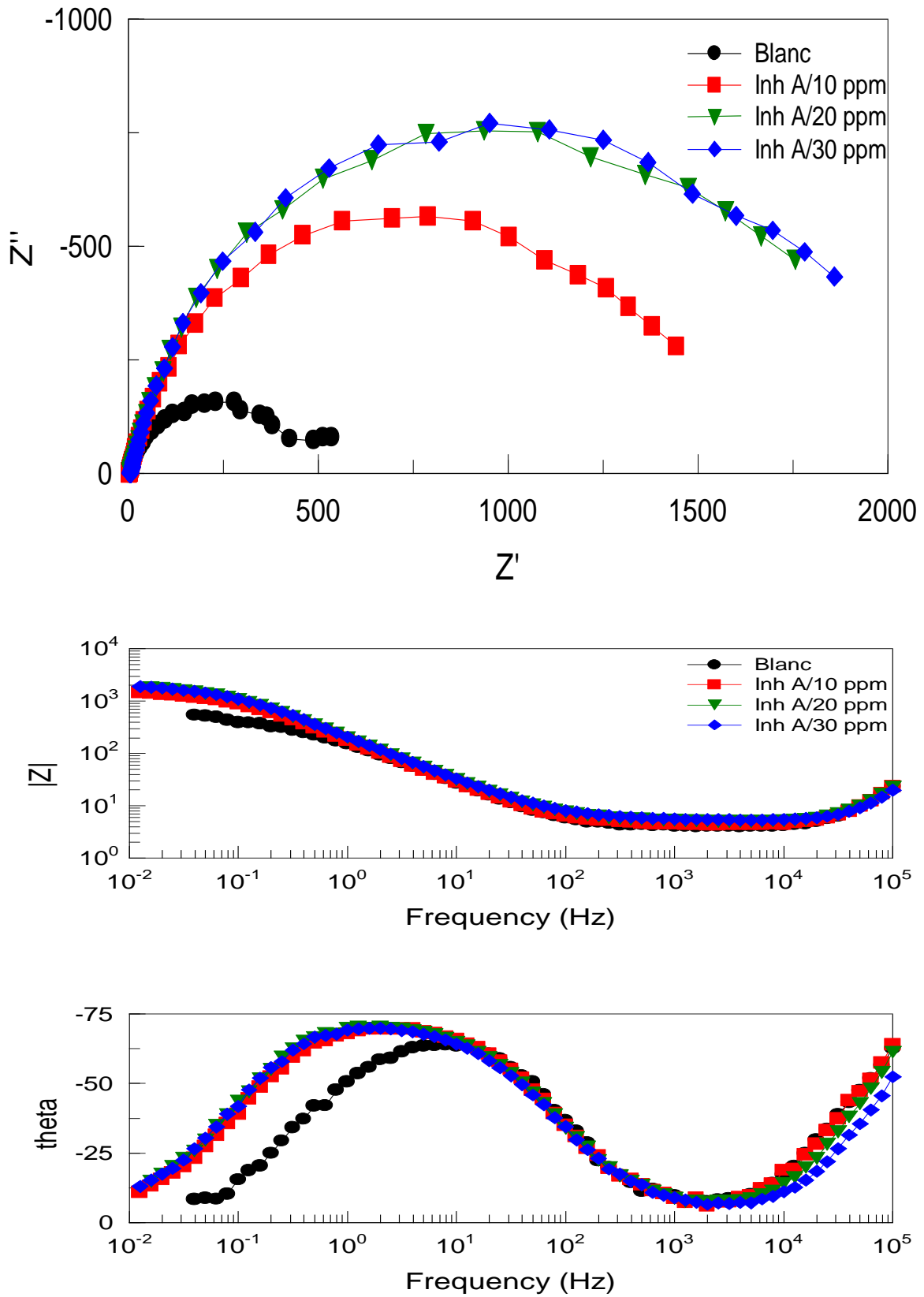
A partir des figures IV.5 et IV.6, nous observons que le diamètre de la boucle capacitive qui représente la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), est plus important avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion ce qui indique la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier. Le film ainsi formé protège efficacement l'acier grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive.



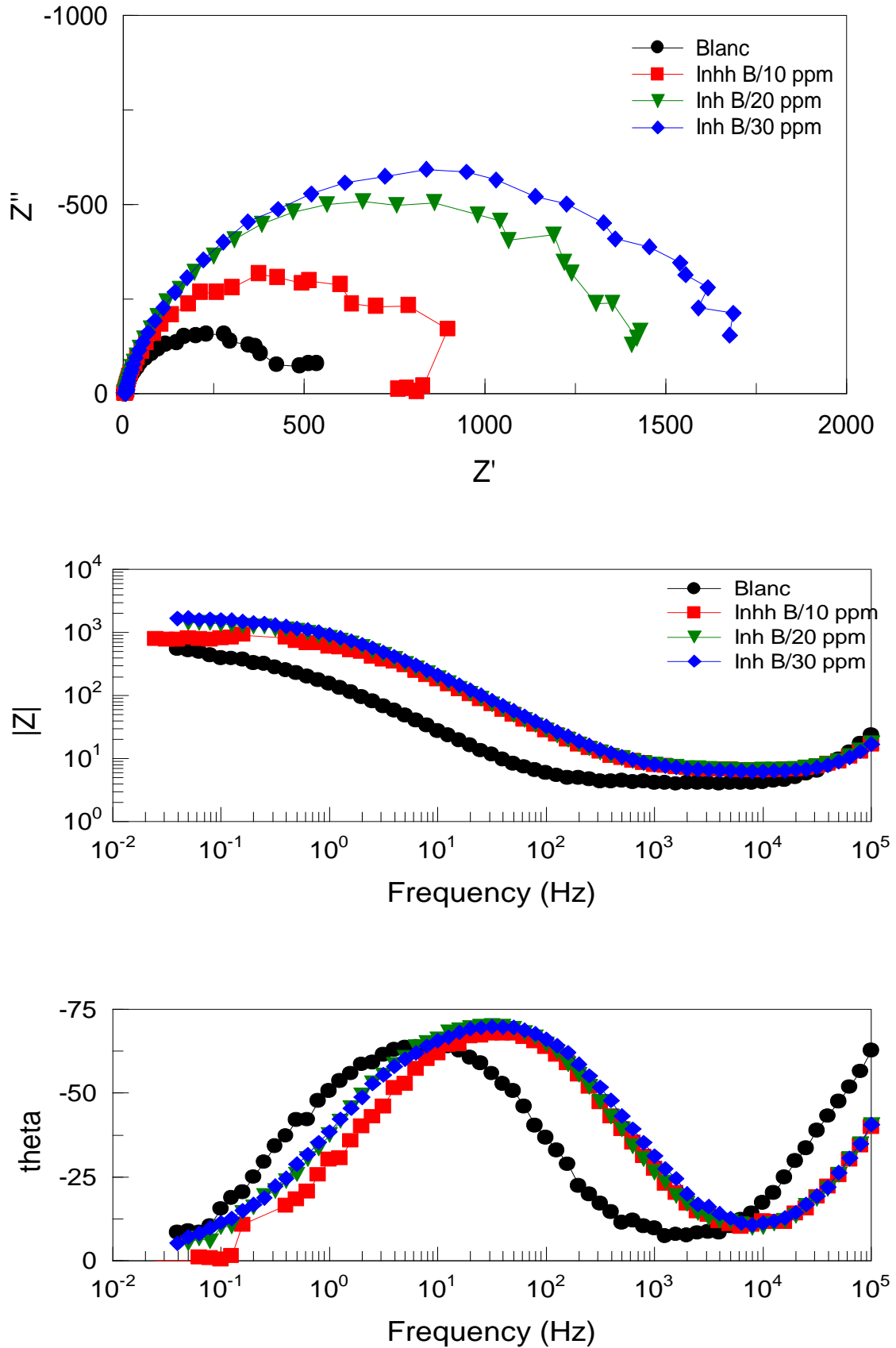
La taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration de l'inhibiteur A ou B et la valeur de  $R_{tc}$ , déterminée à partir de la différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance totale et atteint son maximum à 30 ppm pour l'inhibiteur de corrosion A ou B.

Les spectres d'impédance en représentation de Bode montrent la présence d'une seule constante de temps.

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus à partir des spectres d'impédance ainsi que l'efficacité inhibitrice pour les deux inhibiteurs testés A ou B.



**Figure IV.5.** Diagrammes d'SIE en représentation de Nyquist et de Bode de l'interface métal/solution en absence et en présence de l'inhibiteur A.



**Figure IV.6.** Représentation de Nyquist de l'interface métal / solution en absence et en présence de l'inhibiteur B.

**Tableau IV.3.** Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution en fonction de la concentration en inhibiteur A ou B.

	Concentrations (ppm)	Re ( $\Omega.cm^2$ )	Rtc ( $\Omega.cm^2$ )	Rp ( $\Omega.cm^2$ )	C (mF/cm <sup>2</sup> )	N	Eff %
<b>Inhibiteur A</b>	Blanc	12,143	421,907	434,05	1,099	0,996	-
	10	4,070	1437,83	1441,9	1,177	0,997	69,88
	20	7,781	1921,81	1929,6	1,095	0,997	77,51
	30	4,820	1950,98	1955,8	1,068	0,997	77,80
<b>Inhibiteur B</b>	10	- 12,63	932,95	920,32	0,118	0,995	52,83
	20	-12,129	1497,82	1467,7	0,225	0,996	70,24
	30	6,874	1583,63	1590,5	0,116	0,996	72,70

Les valeurs des paramètres électrochimiques présentés dans le tableau V.3 montrent des valeurs de résistance de polarisation allant 434,05  $\Omega.cm^2$  pour l'essai sans inhibiteur et une valeur de 1955,8  $\Omega.cm^2$  en présence de 30 ppm de l'inhibiteur A, et de 1590,5  $\Omega.cm^2$  30 ppm en présence d'inhibiteur B.

D'une manière générale, plus la concentration d'inhibiteur (A ou B) augmente, plus la résistance de polarisation augmente.

#### IV.1.4.Mesure par chronoampérométrie

Le test de chronoampérométrie en présence de l'inhibiteur de corrosion A ou B peut être évaluée dans le temps par la mesure du courant cathodique à potentiel imposé. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures IV.7 et IV.8.

Le test de chrono-ampérométrie des systèmes testés (figures IV.7 et figure IV.8) indique que le courant reste stable en fonction de temps d'immersion. Pour bien évaluer ce test il faut tester ces systèmes pour des longues périodes.

Les résultats de courants obtenus à partir des courbes de chronoampérométrie pour les inhibiteurs de corrosion A et B à différentes concentrations sont dressés dans les tableaux IV.4.

**Tableau IV.4.** Valeurs de courant en fonction de concentration d'inhibiteur A et B

Concentration en inhibiteur (ppm)		courant resudail $10^{-5}$ (A)
Inhibiteur A	10	- 2,5478
	20	- 2,43369
Inhibiteur B	10	- 3,14941
	20	- 2,3977

L'analyse des courbes de chronoampérométrie (figure IV.7, IV.8) montre que le courant qui circulant à travers l'électrode du travail augment de manière progressive dès les premiers instants d'immersion puis tend par la suite à se stabiliser. Ceci s'explique par la stabilité de film inhibiteur formé sur la surface de l'électrode pour cette durée d'immersion de l'électrode du travail en milieu eau Albien.

Les résultats représentent dans le tableau IV.4, montrent que le courant augmente et tendre vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de concentration en inhibiteur A ou B.

## **IV.2. L'effet de la présence de l'anti dépôts sur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion A ou B**

### **IV.2.1. Suivi de potentiel libre (OCP)**

Les figures IV.9 et IV.10 représentent les courbes de suivi de potentiel en fonction de temps de mélange : inhibiteur A ou B à différentes concentration / inhibiteur de dépôts (inhibiteur C) à 100 ppm dans l'eau Albien.

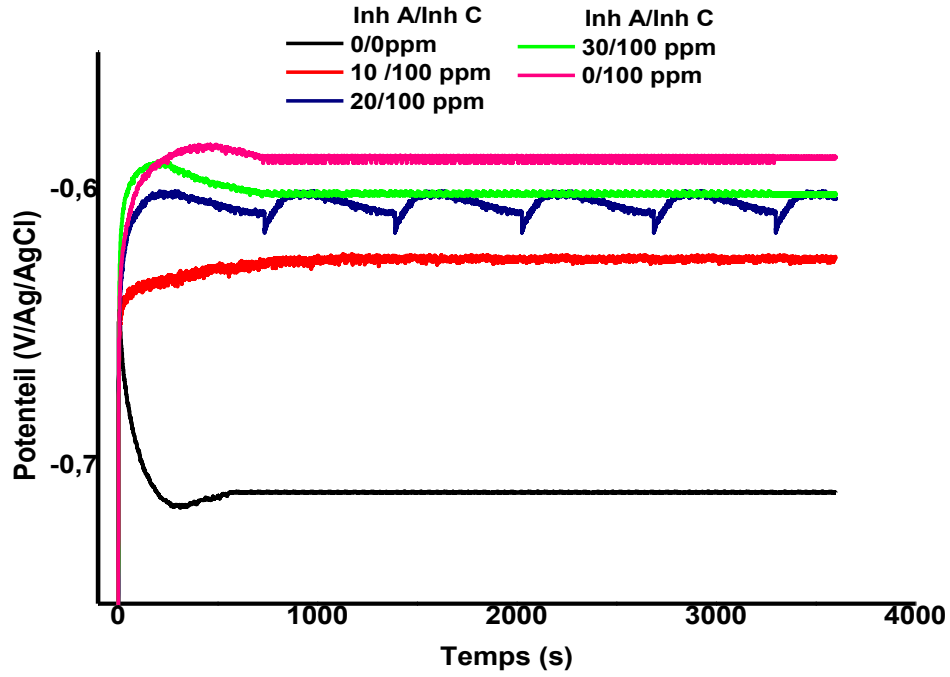


Figure IV.9. Suivi du potentiel libre du système électrode du travail inh A/anti dépôt dans l'eau Albien.

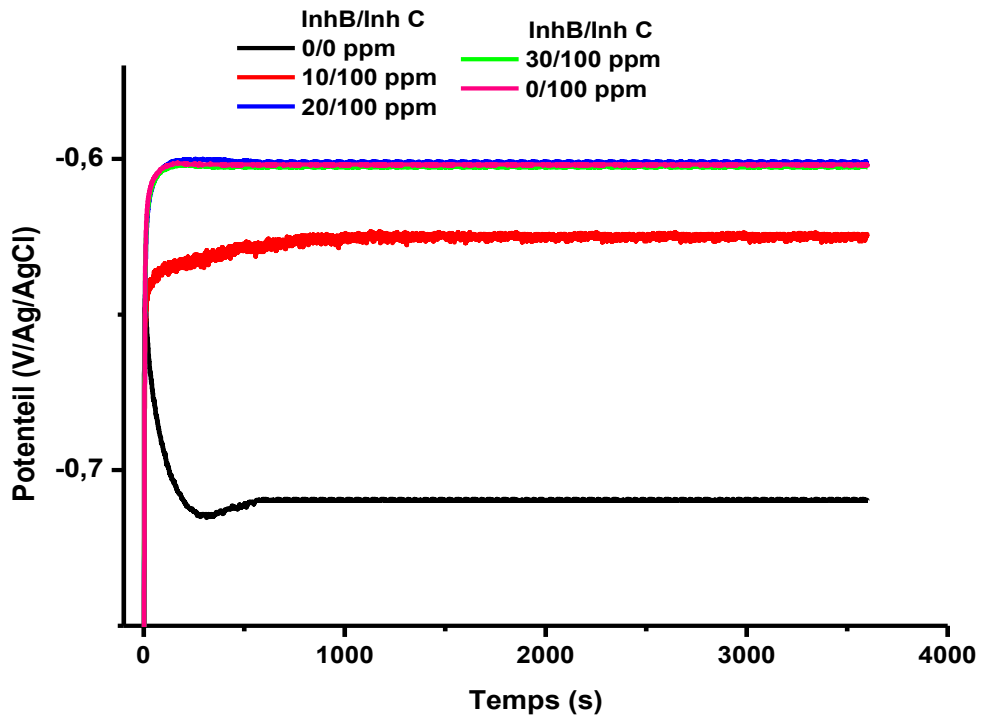


Figure IV.10. Suivi du potentiel libre du système électrode du travail inh A/anti dépôt dans l'eau Albien.

En présence de mélange inhibiteur de corrosion A ou B/ inhibiteur de dépôts (c), les courbes de potentiel en circuit ouvert (figures IV.9 et IV. 10) montrent un déplacement de potentiel vers des valeurs plus anodiques par rapport au système qui contient l’anti dépôt seul.

Les valeurs de potentiels obtenus à partir des courbes de potentiel en circuit ouvert pour différents systèmes étudiés (figures IV.9 à IV.10) sont dressés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5.** Valeurs de potentiel de l’acier X65 dans les différents mélanges étudiés.

Concentrations (ppm)		Ecorr (V/Ag/AgCl)
Sans inh	0	-709
Inh /InhC anti dépôts	100	-601
Inh A/Inh C	10/100	-608
	20/100	-601
	30/100	-588
Inh A/Inh C	10/100	-601
	20/100	-602
	30/100	-602

Les mesures des valeurs de potentiel de corrosion de l’électrode de travail dans le milieu eau Albien donnent une valeur de -709 mV pour l’essai sans inhibiteur et une valeur de -601 mV en présence de 100 ppm de l’anti dépôt et -588 mV en présence de mélange 30inh A/100inh C ppm et une valeur de -602 en présence de mélange 30inhB/100inh C ppm.

A la lumière de ces résultats enregistrés, on peut dire que le mélange étudié a un comportement anodique par rapport au blanc c’est-à- dire le potentiel tend vers des valeurs plus positives. Ces résultats confirment la nature anodique de deux inhibiteurs testés et aussi permet de mettre en évidence la nature de l’inhibiteur anti dépôts (C).

**IV.2.2.Mesure par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (Rp)**

Les figures IV.11 et IV.2 représentent les courbes obtenus par la méthode de la résistance de polarisation linéaire et le tableau V.6 représente les valeurs des paramètres

électrochimiques des différents systèmes étudiés extraits à partir de ces courbes

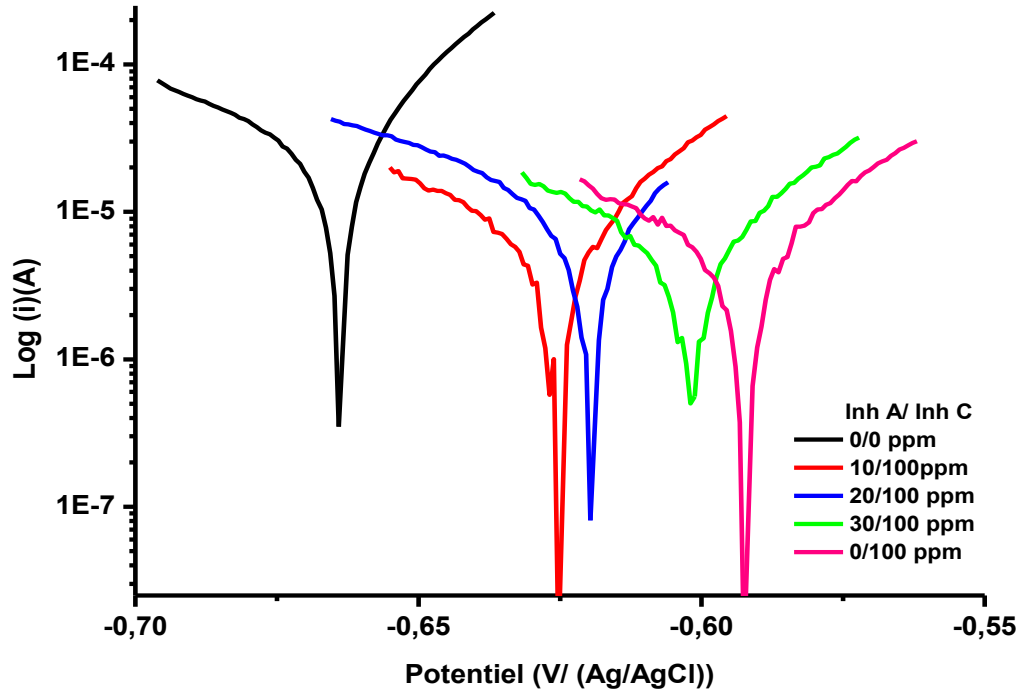


Figure IV.11. Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier au carbone X65 immergé dans l'eau Albien en présence de mélange Inh A/Inh C.

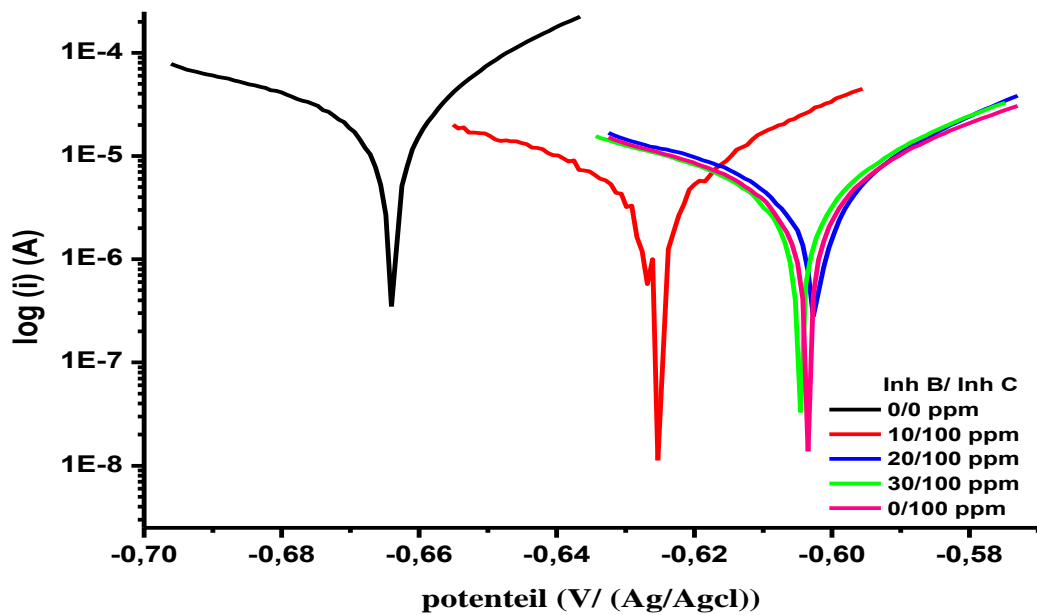


Figure IV.12. Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier au carbone X65 immergé dans l'eau Albien en présence de mélange InhB/ Inh C.



**Tableau IV.6.** Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de la polarisation linéaire de l'acier X65 immergé dans l'eau Albien en présence des différentes concentrations en inhibiteurs (inhA/inh C ; inhB/inh C).

Concentrations (ppm)		E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R <sub>p</sub> ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	Eff %
Sans inh	0	-663,96	14,339	0,1662	383,18	-
Inh /inhC anti dépôts	100	-600,85	3,2572	0,037848	1842	-
Inh A/inh C	10/100	-619,61	4,6039	0,053497	1228	68,79
	20/100	-619,61	4,6039	0,053497	1228	68,79
	30/100	-601,6	4,533	0,052673	1795,3	78,65
Inh A/inh C	10/100	-592,47	4,2928	0,049882	1991,4	80,75
	20/100	-637	5,6668	0,065848	1045,1	63,33
	30/100	-604,61	4,1137	0,047801	1880,6	79,62

L'analyse des résultats représentés dans le tableau IV.6, montrent que la résistance de polarisation de l'acier X65 ainsi que l'efficacité inhibitrice diminuent également avec l'ajout de l'anti dépôts et avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion B. Ceci s'explique par la présence d'une concentration stable de l'anti dépôts (comparaison avec le tableau IV.2). Par contre, en présence de l'inhibiteur de corrosion A et l'anti dépôt on remarque une augmentation de la résistance de polarisation suivi d'une légère augmentation et stabilisation de l'efficacité avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur A.

Comme le montre les figures IV.11 et IV.12, la présence de l'inhibiteur de dépôts à base de phosphonate influe sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion. On constate que l'efficacité augmente en fonction de la concentration en inhibiteur A ou B.

Ainsi les résultats obtenus révèlent que: la résistance de polarisation de l'acier à concentration 30 ppm de l'inhibiteur est plus élevée, elle est de 1991,4  $\Omega.\text{cm}^2$ , ce qui donne une densité de courant plus faible ( $4,29\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) ; en la comparant avec la densité de courant de corrosion obtenue pour l'acier immergé dans l'eau Albien. En présence

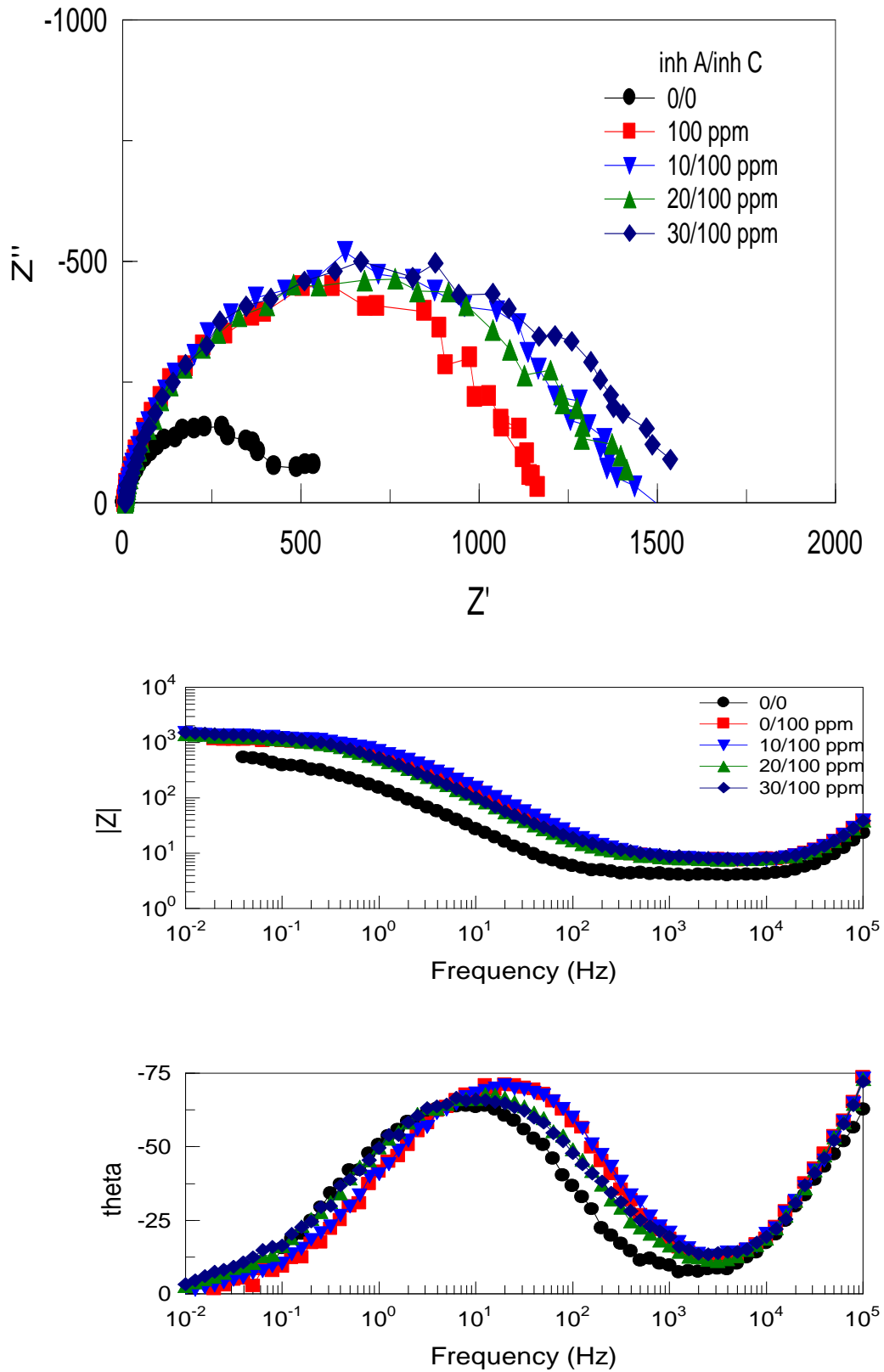
d'inhibiteur B on remarque qu'elle est égale à  $3,80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ce qui donne une résistance de  $1973,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à la même concentration (30 ppm).

D'une manière générale, plus la concentration de phosphonate est suffisante, plus le recouvrement du film protecteur sur la surface d'acier diminue à cause des interactions entre les ions de l'inhibiteur de corrosion et celle de phosphonate (effet antagoniste) et par conséquent la diminution de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion. Il est très intéressant de noter que l'effet antagoniste s'observe surtout en présence de l'inhibiteur de corrosion A. C'est dans ce cas que les effets de neutralisation mutuelle entre la fonction inhibitrice de corrosion et la fonction inhibitrice de dépôts s'observent et se traduisent par une chute dans l'efficacité de la corrosion apportée peut être par l'effet des phosphonates, composés qui peuvent manifester une adsorption via leur groupement polaire, même si cette légère augmentation de l'efficacité d'inhibition reste faible car les phosphonates n'ont pas été conçus pour inhiber la corrosion.

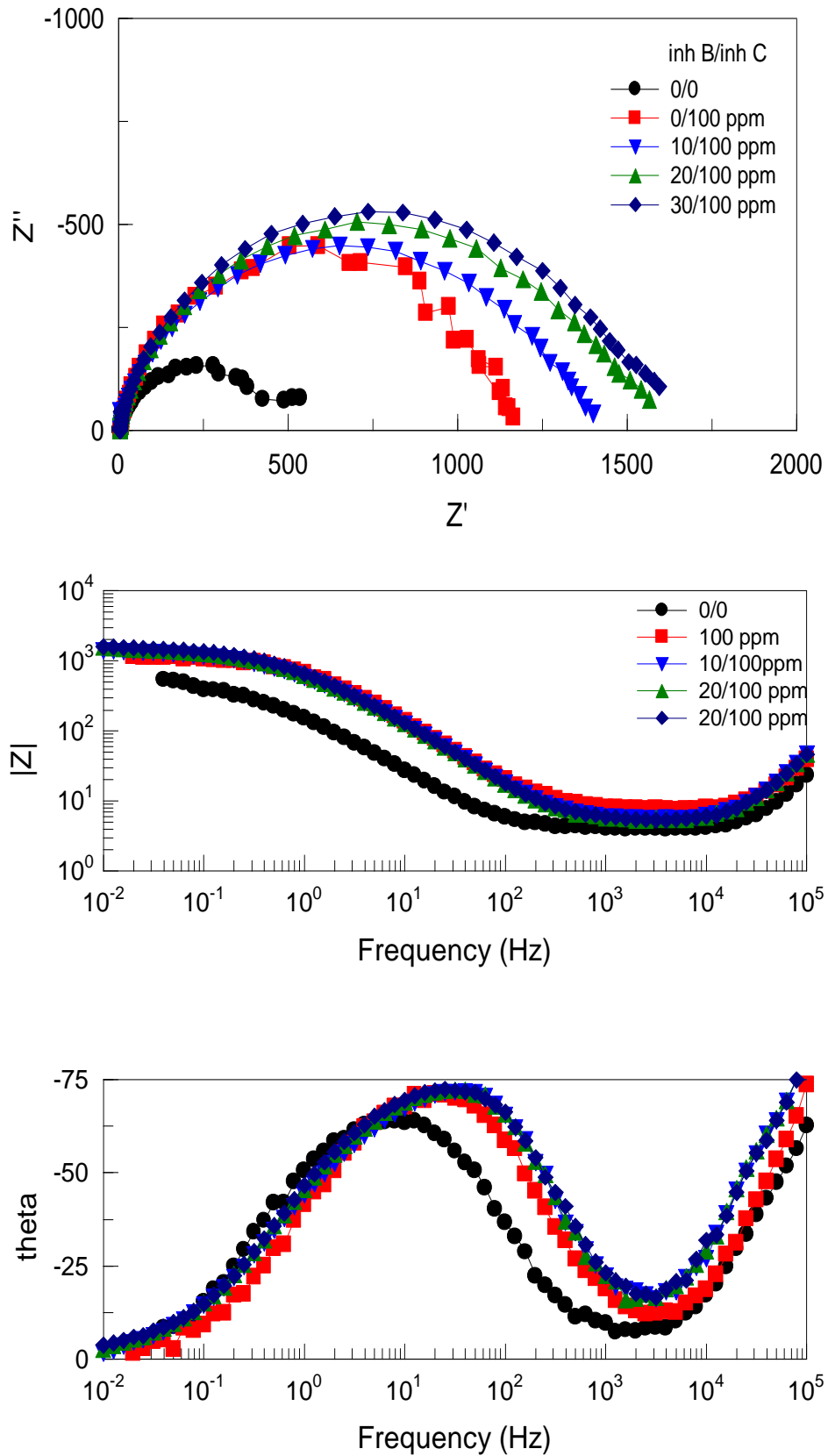
D'après les tableaux IV.2 et IV.6, on remarque que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration d'inhibiteur de corrosion A ou B. On constate que la vitesse de corrosion augmente avec l'ajout de l'anti dépôts figures 3 et 4 (Annexe).

### **IV.2.3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique**

Afin de bien évaluer l'efficacité des systèmes testés, nous avons procédé aux mesures par SIE. Les figures IV.13 et IV.14 représentent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode. Les paramètres électrochimiques extraits à partir des diagrammes de Nyquist sont regroupés dans le tableau IV.7.



**Figure IV.13.** Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode de l'interface métal/eau Albien en présence de mélange inh C(anti dépôt)/inhA aux différentes concentrations.



**Figure V.14.** Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode de l'interface métal/eau Albien en présence de mélange inh C(anti dépôt)/inhB aux différentes concentrations.

Les résultats obtenus à partir des diagrammes d'impédance présentés dans les figures IV.13 et IV.14 sont dressés dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7.** Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de l'impédance électrochimique des différents systèmes étudiés.

Concentrations (ppm)		Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rtc ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE.Y .10 <sup>-3</sup> (F/cm <sup>2</sup> )	N	Eff %
Sans inh	Blanc	12,143	421,907	434,05	1,099	0,996	-
anti dépôts (C)	0/100	4,36	1322,14	1326,5	0,27894	0,994	-
Inh A/inh C	10/100	4,88	1154,22	1159,1	1,5429	0,997	62,55
	20/100	7,22	1370,18	1377,4	0,30249	0,995	68,48
	30/100	-9,48	1500,38	1490,9	0,29629	0,995	70,88
InhB/inh C	10/100	2,35	1335,65	1338,0	0,24887	0,995	67,55
	20/100	7,02	1431,98	1439,0	0,12865	0,996	69,67
	30/100	-14,14	1589,34	1557,2	2,1606	0,995	72,12

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour les différents systèmes étudiés montrent la présence des boucles capacitives. Le diamètre de ces boucles augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et en présence de l'anti dépôts.

A partir des résultats de tableau V.7, on observe que l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion augmente légèrement en présence de l'inhibiteur anti dépôts et en présence de l'inhibiteur de corrosion A ou l'inhibiteur B. cette efficacité atteignant une valeur de 70,88% en présence de l'inhibiteur anti dépôt et 30 ppm de l'inhibiteur de corrosion A et 72,12 % en présence de l'inhibiteur B. Cet efficacité est plus stable en présence de l'inhibiteur B. Cette augmentation peut être justifié par le fait de l'adsorption des molécules de phosphonate sur la surface du métal et à l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur A ou B.

Par contre c'est en compare les résultats obtenus avec le tableau IV.3, on remarque

une diminution de l'efficacité en présence de l'inhibiteur anti dépôts. Cette diminution est justifiée par le fait de la présence des ions  $\text{PO}_3^-$  qui gênent l'adsorption de molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier par formation des liaisons de coordination avec les ions inhibiteur de corrosion ou par une compétition d'adsorption sur la surface du métal (Effet antagoniste), ce qui conduit à une diminution de pouvoir protecteur de l'inhibiteur de corrosion. L'effet antagoniste entre l'inhibiteur de corrosion et celle de l'anti dépôts se traduit par une chute dans l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

L'effet antagoniste entre les fonctions de l'inhibiteur A ou B et la fonction phosphonate (inhibiteur de dépôt) a été mis en évidence par deux méthodes électrochimiques principales, la résistance de polarisation linéaire et la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

#### IV.2.4. Mesures par la méthode de Tafel

Les figures IV.15 et IV.16 représentent les courbes de polarisation potentiodynamiques (Tafel) de l'acier au carbone immergé dans l'eau Albien en présence de l'inhibiteur anti dépôts à 100 ppm et l'inhibiteur de corrosion A ou B à 30 ppm.

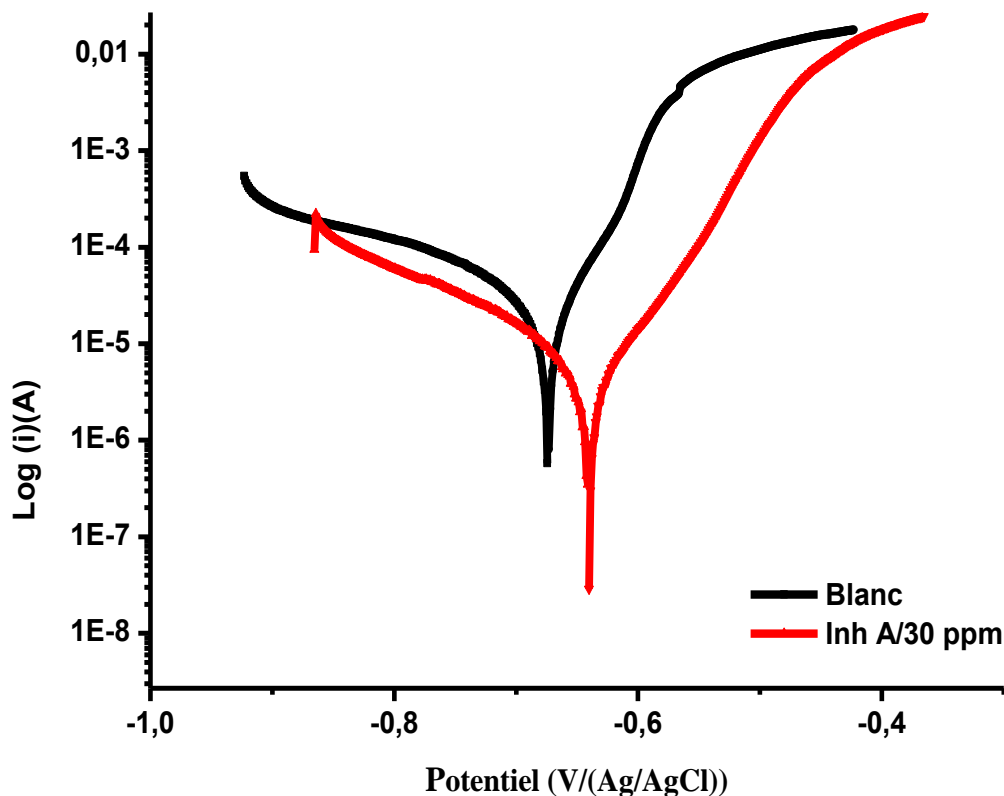


Figure V.15. Courbes de polarisation potentiodynamiques de deux systèmes étudiés.

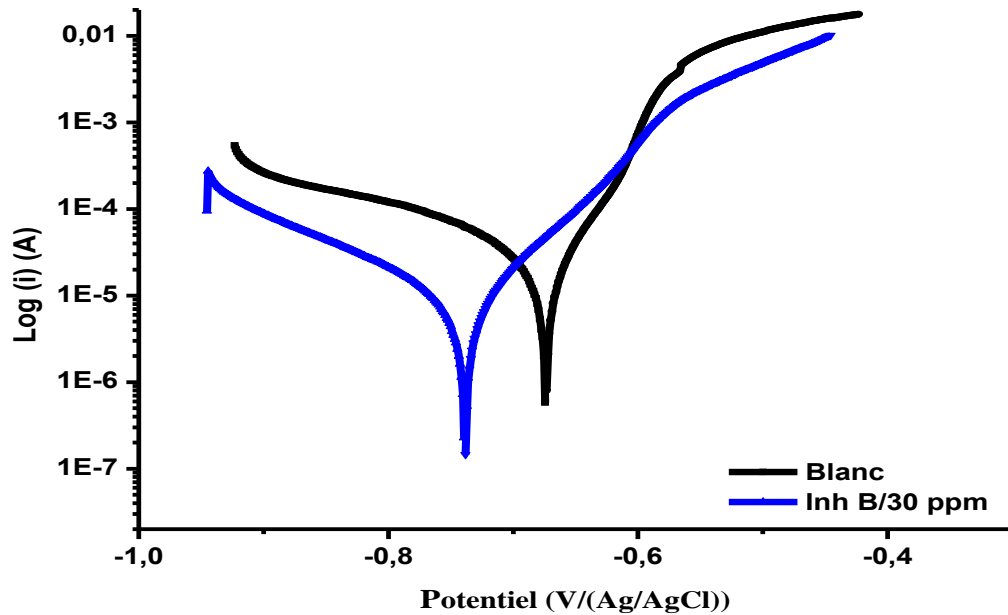


Figure IV.16. Courbes de polarisation potentiodynamiques de deux systèmes étudiés.

Les valeurs des paramètres électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation (Tafel) sont représentées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8. Paramètre électrochimique obtenus par la méthode de Tafel.

Concentration (ppm)	$E_{\text{corr}}$ (mV/Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-5}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{corr}}$ (mm/an)	$R_p$ ( $\Omega$ )	Eff %
0	- 673	12,82	1,4903	354,37	-
30inh A/100inh C	- 640	1,26	0,14647	1955,9	81,86
30inh B/100inh C	- 738	1,43	0,16676	1935,8	81,71

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques de Tafel pour les systèmes étudiés en présence de l'inhibiteur de dépôts à 100 ppm, montre qu'il y a une modification du potentiel de corrosion de l'acier au carbone X 65. La présence de l'inhibiteur A ou l'inhibiteur B déplace le potentiel de corrosion (potentiel mixte) vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique) et protège le métal par effet de passivation. Cet anoblissement est lié au film de l'inhibiteur formé sur la surface du métal.

Nous observons que les deux inhibiteurs A ou B présentent des résistances très proches (inh A :  $1955,9\Omega$  et inhB :  $1935,8\Omega$ ). Ces résultats conduits à un efficacité stable.

La densité de corrosion et la vitesse sont très voisines. Ceci s'explique par la formation d'une couche d'oxyde sur la surface de métal en compétition avec la présence des molécules d'inhibiteur A ou B et la présence de l'inhibiteur anti dépôts. Pour bien interprété bien les courbes de Tafel, il faut tester d'autres concentration des inhibiteurs A ou B.



# *Conclusion*

## **Conclusion générale et perspectives**

La récupération secondaire de pétrole par le biais de l'injection de l'eau, implique souvent plusieurs produits de traitement :

- Un inhibiteur de corrosion pour faire face à la corrosion électrochimique des différentes installations du champ pétrolier.
- Un inhibiteur de dépôts minéraux pour éviter les problèmes de bouchage à différents niveaux (réservoir, puits, équipements de surface...etc).
- Un biocide par un traitement choc à une fréquence hebdomadaire pour lutter contre la corrosion biologique.

La sélection d'un traitement efficace nécessite d'étudier l'efficacité de ce traitement dans sa globalité afin d'en révéler les effets synergiques ou antagoniste éventuelles une fois ces produits de traitement agissent dans le mélange. Ce type de traitement est principal ou capital pour définir un traitement efficace et d'apporter les corrections de traitements nécessaires.

Ce travail à été consacré à l'étude du comportement électrochimique de deux inhibiteurs de corrosion, pour une interface constituée d'un acier au carbone de nuance API X65 dans un milieu corrosif l'eau Albien, et d'évaluer l'efficacité de ces deux inhibiteurs sans et en présence d'inhibiteur de dépôts à différentes concentrations. Les mesures ont été réalisées par des tests électrochimiques stationnaires (OCP, polarisation linéaire) et transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique, chrono-ampérométrie) dont le but est d'évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion testés seules ou en présence de l'inhibiteur anti dépôts.

Les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques ont montré que :

En présences des inhibiteurs A ou B à différentes concentrations sans l'ajout de l'anti dépôts, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives de ce fait les deux inhibiteur ont une action de type anodique, et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) augmente suite à la formation du film protecteur sur la surface de l'acier.

En présence de mélange inhibiteur de dépôt/inhibiteur de corrosion (A ou B), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) diminue suite à l'effet compétitif de deux inhibiteurs (anti-dépôt/inhibiteur de corrosion).

Les résultats obtenus par la méthode de résistance de polarisation linéaire montrent que l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale d'ordre de 84,66% à 30 ppm en présence de l'inhibiteur A et 83,17% à 30 ppm en présence de l'inhibiteur B.

L'efficacité inhibitrice de corrosion diminue en présence de l'inhibiteurs de dépôts, initialement de 84,66 % à 30 ppm en présence de l'inhibiteur A et à 80,75 % (inhibiteur A/inhibiteur anti dépôts) et 83,17% à 80,58 (inhibiteur B/inhibiteur anti dépôts). Cette diminution est due au caractère anionique de ces produits qui conduit à la formation des interactions entre les molécules de l'inhibiteur de corrosion et celle d'anti dépôts testé. Cette diminution de l'efficacité de l'inhibiteur de dépôts testé en présence de l'inhibiteur de corrosion A ou B est le résultat d'un effet antagoniste entre les différents groupements fonctionnels de ces produits.

A la fin, on peut dire que l'inhibiteur de corrosion seul n'affecte pas le précipité des dépôts ( $\text{CaSO}_4$ .....etc), ce qui montre que la fonction inhibitrice des inhibiteurs de corrosion testés n'est pas destinée pour inhiber des précipitations comme le  $\text{CaSO}_4$  mais ses effets antagonistes sur le pouvoir inhibiteur de dépôts par les phosphonates sont dévastateurs.

A la lumière de ces résultats obtenus, on recommande de :

- ✓ Sélection des inhibiteurs de corrosion ou d'anti dépôts par des méthodes appropriés (mesures électrochimiques, conductimétriques, gravimétriques...etc).
- ✓ Etude et évaluation des inhibiteurs sélectionnées : cette étude est principale car elle permet d'évaluer les effets antagonistes, synergique pour les systèmes mélanges (anti dépôt/anticorrosion) construits sur la base des efficacités individuelles précédemment obtenus (inhibiteur de corrosion/inhibiteur de dépôts).
- ✓ Utilisation des produits de traitement sous forme de mélange : mélange de traitement incluant trois fonctions de traitement à la fois dans les mêmes produits (inhibiteur de dépôts, inhibiteur de corrosion et biocide). L'avantage de ce type de formulation, les effets antagonistes ont été déjà écartés via le même type d'étude que nous avons entrepris dans le cadre de ce travail.

L'importance de ce type d'investigation n'est pas seulement technique mais aussi d'ordre économique dans la mesure où un inhibiteur de corrosion efficace ayant un coût peut devenir

complètement inefficace si nous n'avons pas évalué ses performances en présence des autres produits de traitements.

*Référence bibliographique*

[01] **Thomas. S** «Enhanced oil recovery-an overview.Oil & Gas Science and Technology- Revue de l'IFP», 63(1), (2008), pp 9, 19.

[02] **Terry R. Enhanced oil recovery. In,Robert A Meyers, ed:** «Encyclopedia of Physical Science and Technology». Academic Press, 2000, 503, 18.

[03] **René Cossé :** «Méthodes d'exploitation des gisements pétroliers». Ed technip, 1988, Ch 8, pp 237.

[04] **Alioui .S:** «Modélisation et simulation à base de méthodes diphasiques alternatives en milieu poreux». Mémoire de magister université de boumerdes, 2011 pp 12.

[05] **M .LATIL :** «cours de production TOM6, récupération assisté». Édition technip.1975.

[06] **Jean Luc Duplan :** «L'eau dans la production de carburants», Ed IFP panorama, 2011, pp 02.

[07] **M. Latil :** «Techniques d'exploitation pétrolière », Ed Technip, 1975, pp 45.

[08] «<http://petroletpe1.e-monsite.com/pages/methode-pour-durabiliser-le-petrole.html>».

[9] **Rondon V.C :** « Etude des mécanismes de libération d'actifs nanodisperses. Application au traitement de puits, thèse de doctorat, université bordeauxi, décembre 2010.

[10] **MEDDAHI .KH :** «Etude du comportement d'un inhibiteur de corrosion filmant. Interface acier au carbone dans HCl / Inhibiteur de corrosion filmant –inhibiteur de dépôt minéraux à fonction phosphonate ou polycarboxylique». Mémoire de magister de université boumerdes, 2013 pp 8, 26, 29, 36.

[11] **Nadine Bret-Rouzaut et Jean-Pierre Favennec :** «Recherche et production du pétrole et du gaz, réserves, couts, contrats». Éditions technip, 2011.

[12] **BELAZZOUG .F:** «Étude des problèmes des venues d'eau dans les champs d'huile». Mémoire de magister, université Ouargla, 2012.

[13] **Sidrouhou Hadj Mehammed :** «Cours récupération assistée». Niveau : 2<sup>ème</sup> année master Géologie pétrolière, Université Kasdi Merbah Ouargla, pp 14.

[14] **ARBAOUI .N :** «Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien ».thèse magister Université Ouargla, Algérie, 2004.

[15] **P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET:** «Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism». 207th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).

[16] **R.D.KANI, 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)

[17] **P.OLAV GARTLAN:** «Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines», Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, 1998, p 83.

[18] **U. R. EVANS, J. Franclin,** Institut 208 (1929), p. 45 cité dans ROBIN J, Introduction aux méthodes électrochimiques. Edition Masson et Cie, 1967, pp 357.

[19] **C. Wagner, W. Traud:** Uber die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von electrochemischen Teil vorgängen und ubre die Potenzialbildung am Mischel Electroden, Z. F, Elektrochem. 44 No7 (1938).

[20] **C.M. Rangel, I.T. Fonseca and R.A. Leitão :** Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions», Electrochimica Acta ,vol 31 No 12, (1986) , pp1659-1662.

[21] **E. GUETTAF TEMAM** : « Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel et des ses composite Ni/Mo élaboré par voie electrolytiques en présence d'un inhibiteur de corrosion». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015 pp15.

[22] cefracor : Matériaux métalliques – phénomènes de corrosion troisième partie : aspects électrochimiques de la corrosion. Disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-03.pdf>, pp 48,49.

[23] **A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et al**, Effects of temperature on environmental-assisted failure on an Al-Zn-Mg-Cu alloy, Journal of Materials Processing Technology,1995, vol 53, pp 491- 498.

[24] **Fabien Bellenger** : «Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique».Thèse de doctorat,2002, pp21.

[25] **Christian Vargel** : «Corrosion de l'aluminium». 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.

[26] **G. DAUFIN, J. Talbot** : « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, La corrosion des métaux et alliages». INRA Editions (N° 507) 1971 pp 376,379.

[27] **J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot**: «Métallurgie générale». 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.

[28] **M. HÉLIE** : «Matériaux métalliques-Phénomène de corrosion: les différentes formes de corrosion aqueuse». Cours en ligne page 82. Disponible sur: <http://www.matériauxmétliques.com/corrosion.html>, 2007, pp 82.

[29] **L. JAUBERT** : « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques». L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004 pp 15.

[30] **J.J. Lamoureux** : «Précis de corrosion. Editions MASSON», Éditions technip , 1994.



[31] **D. Landolt** : «Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des Matériaux, Presses». Polytechniques et Universitaires Romande, 2003. pp 14.

[32] **F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux** : «Corrosion Localisée». Les Editions de Physique, 1994.

[33] **M. Joly, Y. Ballet** : Techniques de l'Ingénieur. Paris, 1984.

[34] **Sedriks, A. J.** Role of sulphide inclusions in pitting and crevice corrosion of stainless steels. International metals reviews, 28(1), 295-307, (1983).

[35] **O. Belahssen** : «corrosion cour et exercice». 2014, pp 5.

[36] **J. Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie** : « Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation». 5eme édition Nathan 1990.

[37] **H. Bensabra** : «Cours de Corrosion et Protection des Métaux». Option : Génie des Matériaux, Université de JIJEL, 2016, pp 5, 6, 82.

[38] **Nobel pujol-lesueur** : «Étude du mécanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton». Thèse Docteur de l'université de Paris 6, 2004 pp 22.

[39] **D. Landel** : «Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux». pp 11.

[40] **OULABASBAS .A** : «Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement». Mémoire magistère, l'université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, 2013 pp 7, 14,15.

[41] **BOUDIEB. N** : «Évaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques». Mémoire magistère, l'université M'Hamed Bougara boumerdes, 2007/2008 pp 8,12.

[42] **HAMADI .L** : « Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable ». Mémoire magistère, Université Batna, 13/02/2014, pp 6,9.

[43] **B. GROSGOGÉAT, P. COLON** : La Corrosion Support de Cours (Version PDF), Université Médicale Virtuelle Francophone, 2010 pp 7.

[44] **Mohamed Chaouki NEBBAR** : « Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion ». Mémoire magistère, l'université Mohamed Khider – Biskra, 2010 pp 7, 27.

[45] **I. HILT** : «Manuel corrosion». Octobre 2015 page 12.

[46] Matériaux Métalliques. Phénomènes de Corrosion, 4ième partie : Les différentes formes de corrosion aqueuse.

[47] **C.DEFONTAINE** : «Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré», Journée thématique du 24 mars 2011

[48] « corrosion et inhibition des puits et collectes ». éditions technip, paris 1981,page 3.

[49] **H. Uhlig** : « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris 1970.

[50] **P. Olav Gartland**: «Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines», Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, 1998.

[51] **R.D. Kane, S. Srinivasan**: «Experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production». CLI International, INC, HOUSTON, TX, <<http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96>>, 1996.

[52] **A. Ghamri** : « Etude de la protection par inhibiteur des ouvrages du gaz ». Mémoire magistère, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013

[53] **H. BENTRAH** : «Corrosion des ouvrages pétroliers : Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42». Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2015, pp 6.

[54] **E. GUETTAF TEMAM** : « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et des ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).

[55] **D. Landolt** : « corrosion et chimie de surface des métaux », presses polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne, 1993.

[56] **Mr PERRIN** : Cours, chapitre, « protection contre la corrosion».

[57] **H. Al Hajjar** : «Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte». Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2008, pp 33,34.

[58] «corrosion et traitement des métaux. Tome3, revêtements organiques, plastiques, émaux». AFNOR, 6 édition.

[59] **S. AUDISIO, G.BERANGER** : « anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le genie civil et les ouvrages industriels » .Presses Polytechniques et Universitaires Romande, pp 213.

[60] **F. Abdelali** : «synthèses caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides ». Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, 2007, pp 5.

[61] **Oly Miharisoa Vololonirina** : «Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé ». Thèse de doctorat, Université Toulouse 3, 2011, pp 30.

[62] **P. BOMMERSBACH** : «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques». Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005, pp 16.

[63] **H. HAMANI** : «Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff ». Université Ferhat Abbas –Setif-1,2015, pp 5.

[64] **O. GRARI** : «Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable 304».Thèse de doctorat, De l'Université de Tunis El-Manar et De l'Université de Franche-Comté, 2015, pp 40.

[65] **Z. DAOIYA** : «Comportement électrochimique de quelques inhibiteurs organiques vis-à-vis de la corrosion d'aciers aux carbones et de zinc». Thèse de doctorat, Université de Skikda, 2018 pp 15, 16,39.

[66] **B. MEZHOUD**: «Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers ». Mémoire de magister, université Mentouri Constantine, 2011, pp 14.

[67] **M. T. BOUREZG** : «Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone dans un milieu agressif par des composés à base de thiocyanates». Mémoire de magister, université Laghouat, pp 26.

[68] **Karman, F. H., Felhösi, I., Kalman, E., Cserny, I., & Kövér, L**: «The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media». *Electrochimica Acta*, 43 , 1998, pp 1, 2.

[69] **El Rehim, S. S. A., Hassan, H. H., & Amin, M. A**: « Corrosion inhibition study of pure Al and some of its alloys in 1.0 M HCl solution by impedance technique». *Corrosion Science*, 46(1) ,2004, pp 5,25.

[70] **C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In . G. Beranger, H. Mazille** : «Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle) », *Mécanique et ingénierie des Matériaux*.

[71] **A. KOUACHE** : «Ammonium quaternaire du plat format synthèse et application a l'inhibition de la corrosion acide d'acier. Mémoire magistère, université Saad Dahlab de Blida, 2011, pp 31.

[72] **S. Merah** : « Utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'étude de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par quelques indicateurs colorés. Mémoire magistère, université de Telemcen, 2007, pp 6.

[73] **J.G.N. Thomas**: 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1980, pp 453.

[74] **LABRAOUI- DJALLAL Karima** : « Étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de Sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique». Mémoire magistère, Université de Boumerdes, Algérie, 2017, pp 21,66.

[75] **Celine Rondon** : «Etude des mécanismes de libération d'actifs nonodisperses». Thèse de doctorat, application au puits, 2010.

[76] **Jones F ,Oliveira A., Rohl A.L., Parkinson G.M., Ogden M.I. and Reyhani M.M.**, investigation into the effect of phosphonate inhibitors on barium sulfate precipitation J. Cryst Growth, 237-239(2002) , pp 424-429.

[77] **Jones F Stanley A., Oliveira A., Rohl A.L., Reyhani M.M., Parkinson G.M. and Ogden M.I.**, The role of phosphonate speciation on the inhibition of barium sulfate precipitation, J. Cryst. Growth, 249 (2003) ,pp584-593.

[78] **L. Lavigne** : «Évaluation d'essais de corrosion réalisées en laboratoire et dans un épurateur humide». Thèse de Doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 1991, pp 14,15.

[79] **Amina YOUNSSI** : «Etude électrochimique du comportement de l'alliage cuivre-zinc (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique». Mémoire magistère, université 20 août 1955 Skikda, 2014, pp 57.

[80] **E .L. Liening**, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice, Process Industries Corrosion, NACE, Houston, 1986.

[81] **A.D.MERCER** : «Testing techniques in corrosion inhibition», 6e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1985.

[82] **M. BOUNOUGHAZ** : «Étude de la protection des fond de bacs pétroliers contre la corrosion par des anodes en zinc». Thèse de doctorat Université Laval (Québec – Canada), 2006 pp 56, 67.

[83] **H. Brinis**: «Synthèse et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduites en acier au carbone contre la corrosion : Application aux circuits de refroidissement». Thèse de doctorat, université d'Annaba, 2014 pp 69,70.

[84] **M. FAUSTIN** : «Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M». Thèse de doctorat, université des Antilles et de la Guyane, 18 Janvier 2013, pp 57, 68.

[85] **J. NTIENOUE** : «Étude caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens». Thèse de doctorat, université des Antilles et de la Guyane, 2013, pp52.

[86] **Magalz Henriquez Gonzaliez** : «Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub> ». Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2011, pp 36,40.

[87] **I. ICHCHOU** : «Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38». Mémoire magistère, Universitaire Tlemcen2011, pp 28.

[89] **Maud Barbalat** : «Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées». Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2012, pp 63.

[90] **H. MESSAOUDI** : «Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale». Mémoire magistère, université 20 août 1955 Skikda, 2014, pp 52.

**[91] Johanna Muller :** «Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate». Thèse de doctorat, l'Université Paris Est – Créteil ,2 avril 2010, pp 64.

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

**[93] F.Bentiss :** «Hétérocycles Penta atomiques: Synthèses Organiques, Etudes des propriétés Inhibitrice de la Corrosion et des Propriétés Complexantes».Univ.Sciences et Technologies de Lille, 2006.

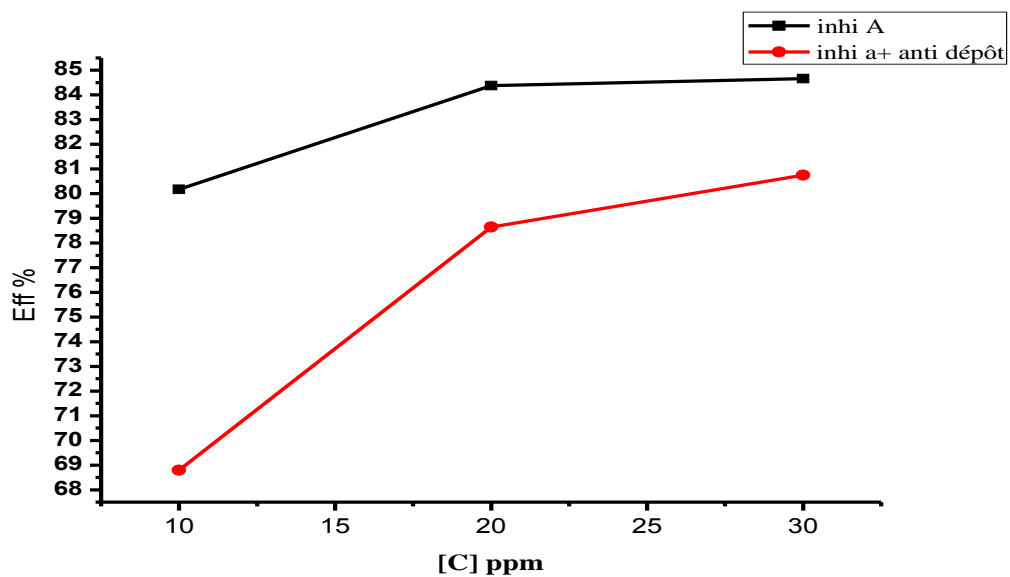
**[94] Y. Surme, A.A. Gurten, E.Bayol et E. Ersoy,** Journal of Alloys and Compounds, Vol. 485, 98-103, (2009).

**[95] H. Takenouti :** «Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques», Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes, 2004, pp.123-145.

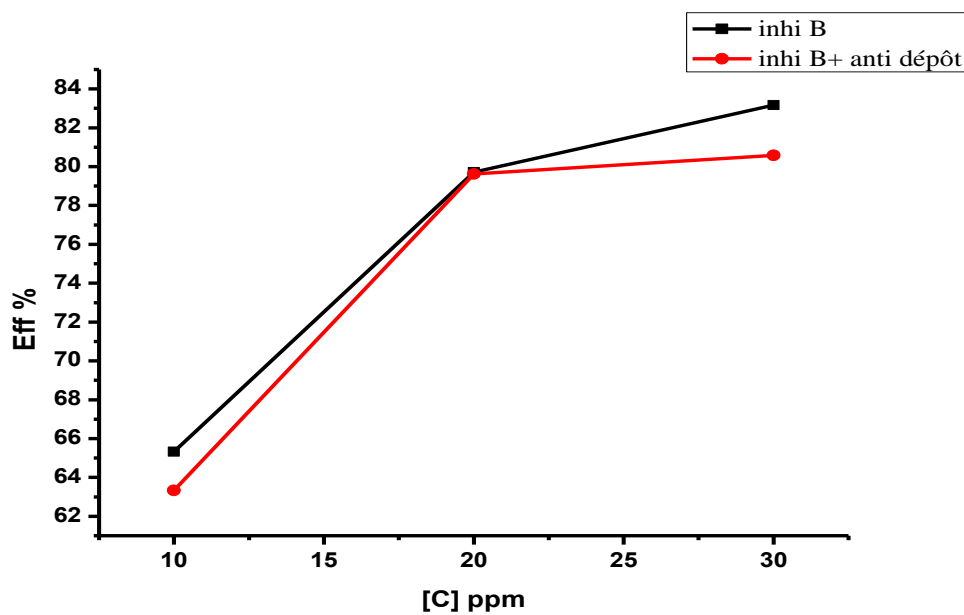
**[96] FICHE TECHNIQUE**

# *Annexes*

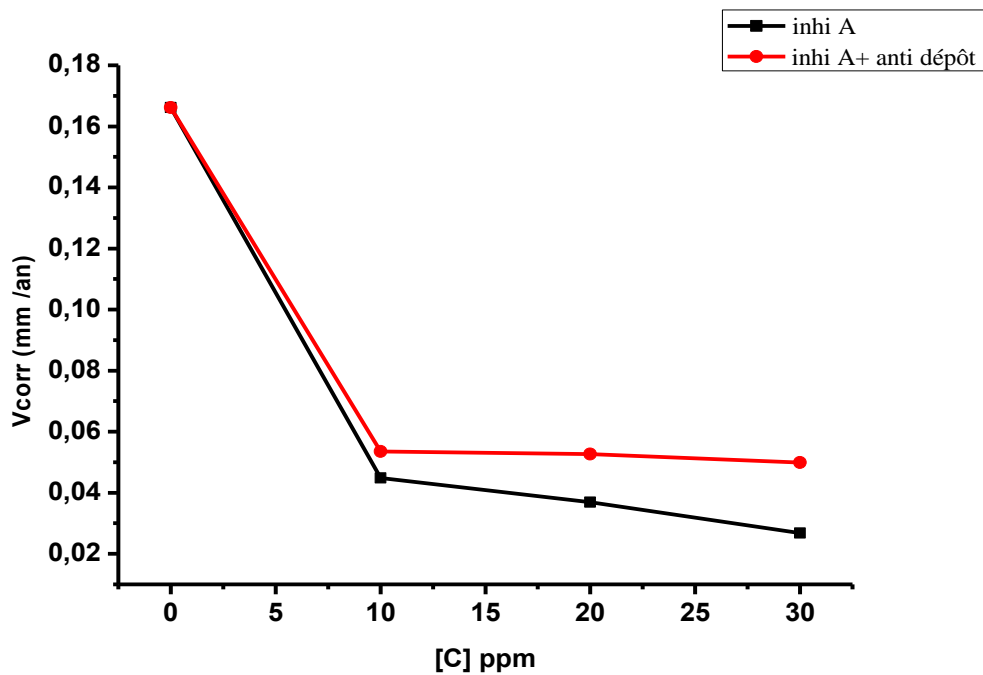




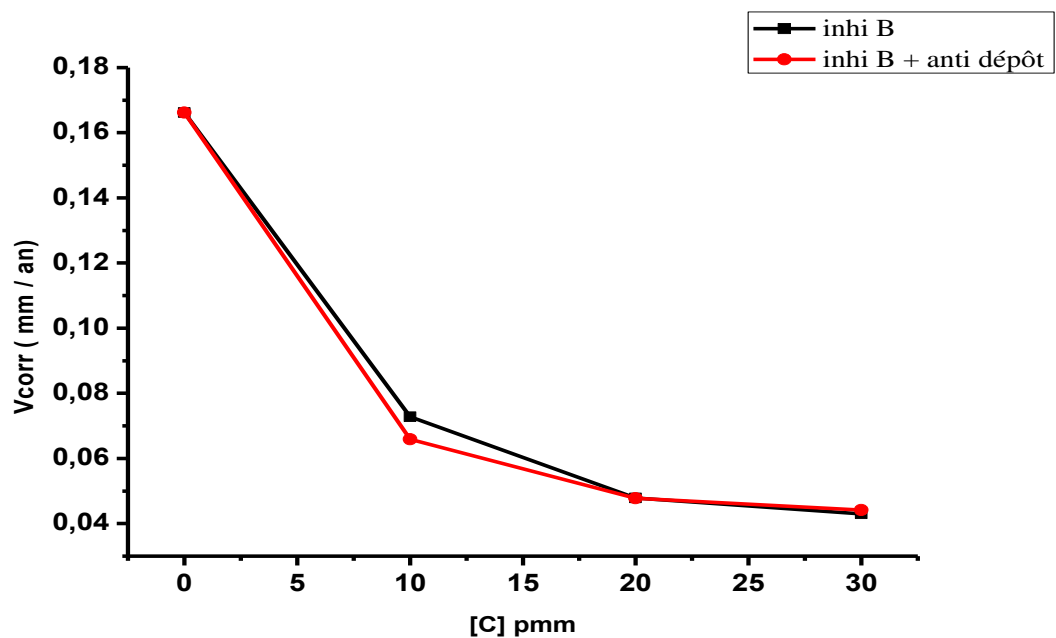
**Figure .01.** Evolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion d'inhibiteur A en présence et en absence l'anti dépôt [par la méthode de la résistance de polarisation].



**Figure.0 2.** Evolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion d'inhibiteur B en présence et en absence l'anti dépôt [par la méthode de la résistance de polarisation].



**Figure .3.** Evolution de la vitesse de corrosion a différent concentration d'inhibiteur A en présence et en absence anti dépôt (méthode de Rp).



**Figure .4.** Evolution de la vitesse de corrosion a différent concentration d'inhibiteur A en présence et en absence anti dépôt (méthode de Rp).

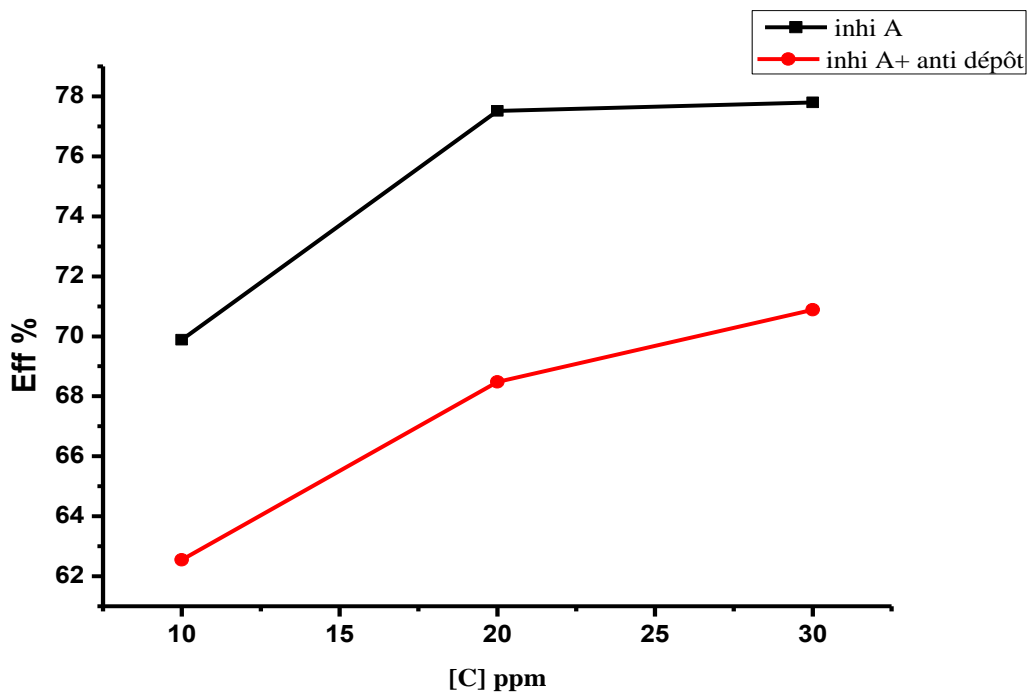


Figure 5. Évolution de l'efficacité à différentes concentrations d'inhibiteur A en présence et en absence anti dépôt (méthode spectroscopie d'impédance électrochimique).

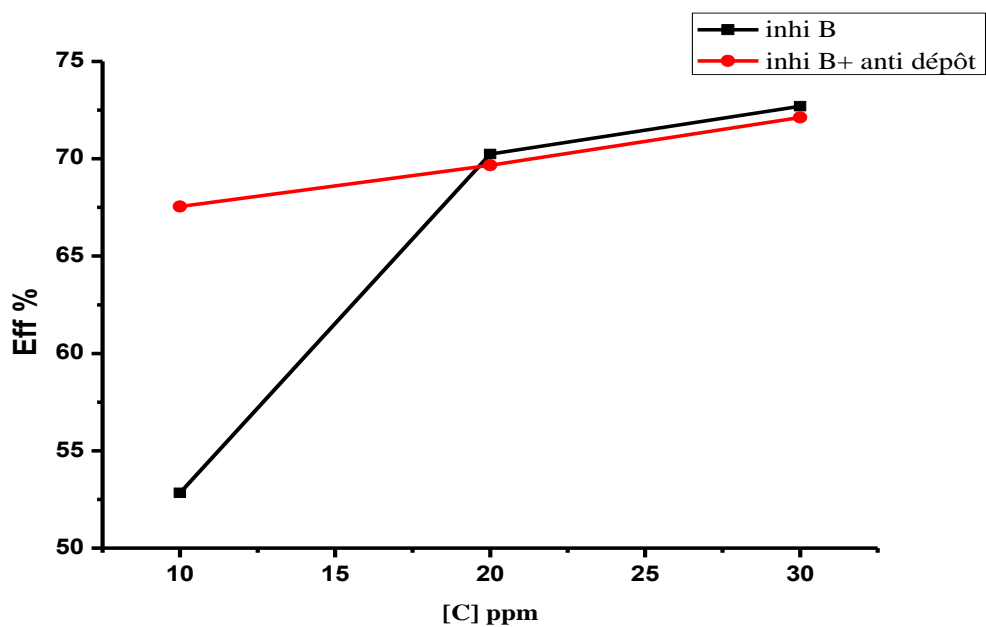


Figure 6. Évolution de l'efficacité à différentes concentrations d'inhibiteur A en présence et en absence anti dépôt (méthode spectroscopie d'impédance électrochimique).

## Résumé :

Le présent travail est consacré à l'étude, au moyen des techniques électrochimiques de spectroscopie d'impédance et de polarisation linéaire, du comportement d'un inhibiteur de corrosion vis à vis de la corrosion d'acier au carbone API X65 dans un milieu aqueux sans et en présence des inhibiteurs de dépôts minéraux. Les résultats obtenus indiquent que l'inhibiteur inhibe efficacement la corrosion de l'acier lorsque celui-ci est immergé directement dans une solution aqueuse contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. Le pouvoir inhibiteur augmente avec sa concentration et diminue considérablement en présence des anti-dépôts à base phosphonates. Cette diminution de l'efficacité a été justifiée par des réactions de combinaisons entre les molécules de l'inhibiteur de corrosion et l'anti-dépôt minéral, ce qui diminue le taux de recouvrement de la surface d'acier par les molécules inhibitrices de corrosion. La fonction des inhibiteurs de corrosion choisie est la fonction usuelle et son efficacité a été testée en présence d'inhibiteurs de dépôts usuellement utilisés dans l'industrie pétrolière (phosphonates).

**Les mots clés :** récupération assistée, eau gisement, dépôts, inhibiteur, étude électrochimique.

## Abstract

The present work is devoted to the study, using electrochemical techniques of impedance spectroscopy and linear polarization, of the behavior of a corrosion inhibitor with respect to the corrosion of carbon steel API X65 in an aqueous medium without and in the presence of inhibitors of mineral deposits. Results obtained indicate that the inhibitor effectively inhibits the corrosion of the steel when it is immersed directly in an aqueous solution containing the dissolved molecules of the inhibitor. Inhibitory increases with its concentration and decreases considerably in the presence of anti-phosphonate-based deposits. This decrease in efficiency has been justified by the combination reactions between the corrosion inhibitor molecules and the anti-mineral deposits, which reduces the rate of recovery of the steel surface by the corrosion inhibiting molecules.

The function of the corrosion inhibitors chosen is the usual function and its effectiveness has been tested in the presence of deposit inhibitors usually used in the petroleum industry (phosphonates).

**key words:** assisted recovery, water deposit, deposits, inhibitor, electrochemical study.

## ملخص:

يخص هذا العمل دراسة سلوك مثبط الصدأ المخصصة لحماية تآكل الكربون الصلب API X65 المغمور في محلول مائي في غياب وجود مثبطات الرواسب المعدنية وذلك باستخدام تقنيات التحليل الطيفي الكهروكيميائية والاستقطاب الخطي.

النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن هذا المثبط يمنع بشكل فعال تآكل الكربون الصلب المغمور بشكل مباشر في محلول مائي يحتوي على جزيئات مذابة من المانع. القوة المثبطة لهذا المركب تزيد مع زيادة تركيزه في المحلول كما أن وجود مثبطات الرواسب المعدنية الفوسفونات تقلل بشكل ملحوظ من كفاءة مثبط التآكل. بيرر هذا الانخفاض فالكفاءة إلى تفاعلات كيميائية بين جزيئات مثبط التآكل ومثبطات الرواسب المعدنية مما يقلل من معدل الاسترداد من السطح الصلب المغطاة بجزيئات مثبط الصدأ.

الوظيفة المثبطة للتآكل المختارة هي الوظيفة المعتاد استخدامها، وجرى اختبار فعاليته في وجود مثبطات الرواسب التي يشيع استخدامها في مصانع إنتاج المحروقات والنفط (فوسفونات).

**كلمات البحث:** المياه المعالجة، تآكل، المثبط، الصدأ، الالكتروكيمياة