THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytchnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Sciences et Génie des Matériaux*

Présentée et soutenue par *Magaly HENRIQUEZ GONZALEZ*
Le *13 mai 2011*

Titre : *Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO2*

JURY

François ROPITAL (Rapporteur) - Titulaire de l'HDR, IFP, Solaize
Eliane SUTTER (Rapporteur) - Professeure, LISE, Paris
Régine BASSEGUY (Examinateur) - Directrice de recherche, LGC, Toulouse
Nadine PEBERE (Directrice de thèsis) - Directrice de recherche, CIRIMAT, Toulouse
Nathalie OCHOA (Examinateur) - Professeure, USB, Caracas (Vénézuela)
José BIOMORGI (Examinateur) - Docteur ingénieur à PDVSA, Caracas (Vénézuela)

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *CIRIMAT UMR 5085*
Directeur(s) de Thèse : *Nadine PEBERE*

A mis amados padres

A mí querido esposo

A lo más grande y bello que tengo, Alejandro

Vous êtes ma plus grande source d'inspiration et motivation

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie l'INPT pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse de doctorat dans cette prestigieuse institution, ainsi que PDVSA-Intevep, spécialement l'équipe du Département de Gaz. Je lui suis reconnaissante de m'avoir accordé sa confiance pour la réalisation de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement :

- Nadine Pébère pour avoir guidé ma thèse, pour m'avoir transmis ses connaissances et les valeurs du travail en équipe et surtout pour avoir été rigoureuse pendant tout mon séjour au laboratoire. Merci beaucoup pour l'appui, la coopération et pour les progrès que j'ai pu faire tant du point de vue professionnel que personnel.
- Alfredo Viloria, mon tuteur industriel, qui m'a poussé à faire le doctorat à Toulouse et qui m'a énormément aidé pendant mes dernières années de travail à l'Intevep et pendant mon séjour en France.
- Nathalie Ochoa, pour avoir participé et consacré une partie de son temps à la lecture approfondie du manuscrit. Je la remercie pour les commentaires pertinents, tant sur le fond que sur la forme, et pour les discussions que nous avons eues autour des résultats présentés dans ce manuscrit.
- Tous mes collègues du laboratoire et surtout ceux qui ont partagé le bureau avec moi et qui ont écouté patiemment mes plaintes et mes satisfactions : Sylvain, Paul, Wolfgang et Koenraad. Ensemble, nous avons pu franchir bien des obstacles, les moments difficiles, nous avons fêté les succès personnels et professionnels, nous avons mûri ensemble personnellement et professionnellement et surtout, nous avons échangé nos cultures différentes. Vous me manquerez énormément et j'espère vous voir au Vénézuela. Je voudrais remercier tout particulièrement mon ami el gatito (Sylvain), qui m'a aidé inconditionnellement au cours de cette grande expérience. J'ai apprécié toute l'aide qu'il m'a apportée et j'espère rester toujours en contact avec lui.
- José, Rawad et Dayana, qui sont comme mes frères et ma sœur et qui m'ont toujours tendu la main chaque fois que nécessaire et qui ont été à mes côtés jusqu'au doctorat. Daya et « punta de diamante », vous me manquerez infiniment, je vous attends au Vénézuela très bientôt. Los quiero muchisimo.

- La famille Porras Casteñeda, qui a été notre famille en France. Merci beaucoup de nous avoir ouvert les portes de votre maison et de nous avoir accueillis aussi chaleureusement. Malgré la distance qui désormais nous séparera je sais que ce lien profond perdurera.
- Toutes les personnes du laboratoire : secrétaires, techniciens, thésards, permanents, personnel d'entretien, pour leur contribution à une ambiance de travail agréable.

Finalement, le plus fort de mes remerciements est pour mon mari Gerardo et ma Famille. Merci de m'avoir accompagnée et soutenue jusqu'aux dernières lignes de ce mémoire. Sans votre soutien cette réalisation n'aurait pas été possible. Je vous aime infiniment et vous êtes ma vie.

Titre : Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO_2

Résumé : L'objectif de ce travail de thèse a été d'évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion d'un traitement multifonctionnel utilisé dans l'industrie pétrolière. Dans la première partie de la thèse, l'influence des conditions hydrodynamiques, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion de l'acier API 5L-X65 en milieu CO_2 en l'absence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques (courbes de polarisation, courbes de Levich et spectroscopie d'impédance électrochimique) avec une électrode à disque tournant. A partir de ces essais, la vitesse de corrosion a été calculée pour les différentes conditions expérimentales. L'analyse couplée des résultats électrochimiques et des analyses de surface suggèrent la formation d'une couche de produits de corrosion, principalement de carbonate de fer qui recouvre la surface du métal et conduit à la diminution de la vitesse de corrosion quand le temps d'immersion, la vitesse de rotation et la température augmentent. La deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'évaluation d'un traitement multifonctionnel contre la corrosion. Ce traitement est composé principalement de produits extraits de l'Aloe Vera (gel de l'Aloe Vera et « acibar »). Ces produits ont été choisis car ils empêchent la formation simultanée d'hydrates et de carbonate de calcium. Ces composés « verts », ainsi que la dodécylamine, qui est un inhibiteur de corrosion commercial, ont été testés à l'aide des mesures électrochimiques et par perte de masse afin de comparer leur efficacité et d'évaluer un possible effet de synergie lorsqu'ils sont utilisés en mélange. Les produits testés séparément ont un pouvoir protecteur comparable et il n'a pas été mis en évidence d'effet de synergie. En revanche, il a été montré que les composés sont compatibles entre eux. Ceci constitue un point très important pour l'utilisation de ces traitements qui permettent d'augmenter la fiabilité et la rentabilité pour la production du pétrole et du gaz.
Mots clés : corrosion en milieu CO_2, inhibiteurs de corrosion verts, mesures électrochimiques, carbonate de fer.

Title: Study of a multifunctional green treatment for corrosion protection against of carbon steel API 5L-X65 in CO_2 medium

Abstract: The objective of this work was to evaluate the corrosion inhibitive properties of a multifunctional treatment used in the petroleum industry. In the first part of the thesis, the influence of hydrodynamic conditions, immersion time and temperature on the corrosion process of API 5L-X65 steel in CO_2 medium in absence of inhibitor was studied by electrochemical measurements (polarization curves, Levich curves and electrochemical impedance spectroscopy) with a rotating disk electrode. From these tests, the corrosion rate was calculated for different experimental conditions. The analysis of the electrochemical results and surface analyses suggest the formation of a layer of corrosion products, mainly iron carbonate which covers the metal surface and leads to the decrease of the corrosion rate when the immersion time, the rotation speed and temperature increase. The second part of this work was devoted to the evaluation of a multifunctional treatment against corrosion. The treatment is mainly composed Aloe Vera extracts (Aloe Vera gel and "acibar"). These products were chosen because they prevent the simultaneous formation of hydrates and calcium carbonate. These "green" compounds and dodecylamine, which is a commercial corrosion inhibitor, were tested using electrochemical measurements and by mass loss in order to compare their efficiency and to evaluate a possible synergistic effect when they are used as a mixture. The products tested separately have a similar efficiency and did not reveal any synergistic effect. However, it was shown that the compounds are compatible. This is an important point for the use of these treatments which can increase the reliability and profitability for the production of oil and gas.
Key words: CO_2 corrosion, green corrosion inhibitors, electrochemical measurements, iron carbonate.

Table des matières

Introduction……1

Chapitre I. Synthèse bibliographique……5

I.1. La corrosion aqueuse par le CO_2 dans l'industrie pétrolière 5

I.1.1. Nature des solutions aqueuses d'acide carbonique : génération des agents corrosifs 6

I.1.2. Mécanismes réactionnels 7

I.1.2.1. Réaction cathodique 7

I.1.2.2. Réaction anodique 9

I.1.3. Produits de corrosion 10

I.1.3.1. La sidérite 10

I.1.3.2. La cémentite 12

I.1.4. Paramètres majeurs agissant sur la corrosion par CO_2 13

I.1.4.1. Domaine de stabilité thermodynamique du carbonate de fer 13

I.1.4.2. Influence de la température 15

I.1.4.3. Influence de la pression partielle en CO_2 16

I.1.4.4. Influence du pH 16

I.1.4.5. Effets de la teneur en fer 17

I.1.4.6. Effets du flux 17

I.1.4.7. Influence de l'oxygène dissous 18

I.1.4.8. Effet de la microstructure de l'acier au carbone 18

I.2. L'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu CO_2 19

I.2.1. Nature des molécules inhibitrices 20

I.2.1.1. Les inhibiteurs organiques 20

I.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux 23

I.2.2. Mécanismes d'action électrochimique 23

I.2.3. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat 24

I.2.4. Efficacité des films formés 24

I.2.5. Formules commerciales et principes actifs 25

I.2.5.1. Types d'inhibiteurs filmants utilisés dans l'amont de l'industrie pétrolière et leurs modes d'utilisation. 25

I.2.5.2. Interaction entre les molécules d'inhibiteurs, la microstructure et les produits de corrosion……26

I.3. Conclusions 26

I.4. Références bibliographiques 27

Chapitre II. Techniques d'étude et conditions expérimentales.....32

II.1. Techniques d'étude 30

II.1.1. Techniques électrochimiques 30

II.1.1.1.Méthodes stationnaires 30

II.1.1.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 32

II.1.2. Analyses de surface 40

II.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) 41

II.1.4. Perte de masse 41

II.2. Conditions expérimentales 41

II.2.1. L'acier API 5L-X65 41

II.2.2. Milieu électrolytique 42

II.2.3. Formulations inhibitrices 42

II.2.4. Dispositif et protocoles expérimentaux pour les mesures électrochimiques 45

II.2.4.1.Cellule électrochimique 45

II.2.4.2.Electrode de travail 46

II.2.4.3.Electrode de référence et contre-électrode 46

II.2.4.4.Protocole des mesures électrochimiques 47

II.2.5. Dispositif et protocoles expérimentaux pour les analyses de pertes de masse 48

II.3. Références bibliographiques 49

Chapitre III. Etude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L-X65 en milieu CO_2 - Evaluation de différents variables opérationnelles.....51

III.1. Effet de la vitesse de rotation et du temps d'immersion 52

III.1.1. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps 52

III.1.2. Courbes de polarisation 52

III.1.3. Courbes de Levich 56

III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) 58

III.1.4.1.Mesures indépendantes 58

III.1.4.2.Mesures consécutives 62

III.2. Effet de la température 65

III.3. Vitesses de corrosion obtenues à partir des résultats électrochimiques......69

III.4. Caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage 73

III.5. Conclusions 77
III.6. Références bibliographiques 78

Chapitre IV : Evaluation d'un traitement inhibiteur contre la corrosion en milieu CO_2……..……..……80

IV.1. Caractérisation de l'action inhibitrice des composés issus de l'Aloe Vera et de la dodécylamine 82
IV.1.1. Effet du Gel de l'Aloe Vera (GAV) 82
IV.1.2. Effet de l'Acibar (A) 85
IV.1.3. Effet de la dodécylamine 88
IV.1.4. Calcul de l'efficacité de chaque composé. 91
IV.1.5. Observation de la surface par microscopie optique 92
IV.1.6. Effet du temps d'immersion 93
IV.2. Mise au point d'une formulation multifonctionnelle à base de gel d'Aloe vera et d'Acibar + dodécylamine 95
IV.2.1. Comportement électrochimique de l'acier au carbone en présence des mélanges de GAV + dodécylamine et d'Acibar + dodécylamine 95
IV.2.2. Observation de la surface par microscopie optique 100
IV.2.3. Effet du temps d'immersion 101
IV.2.4. Effet de la température 103
IV.2.5. Perte de masse de l'acier au carbone 108
IV.2.6. Interférométrie optique 112
IV.3. Conclusions 113
IV.4. Références bibliographiques 114

Conclusions et perspectives……..……..……..……115

Annexe……..……..……..……..……..……119

Les équipements métalliques sont soumis à diverses formes de dégradation dans chacune des trois branches de l'industrie pétrolière : amont (exploration et production), aval (raffinage et distribution) et chimie. Parmi ces dégradations, certaines sont liées, en service, au phénomène de dissolution du métal : il s'agit de la corrosion. Les environnements agressifs rencontrés sont constitués par des espèces acides et comprennent le dioxyde de carbone (CO_2) l'hydrogène sulfuré (H_2S) et des acides organiques.

Les moyens de lutte contre la corrosion sont de deux types : (a) soit **utiliser des alliages spéciaux plus résistants ;** il s'agit de remplacer les aciers au carbone par des aciers alliés, principalement des aciers inoxydables à base de chrome et de nickel. Ces aciers sont notablement plus chers, leur mise en œuvre est souvent délicate et leurs caractéristiques mécaniques peuvent être différentes de celles des aciers au carbone ; (b) soit **conserver les aciers au carbone ou les aciers faiblement alliés et les protéger,** par des revêtements anticorrosion ou bien par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion au sein du milieu.

Les compagnies pétrolières ont des politiques différentes quant au choix entre ces deux moyens de lutte contre la corrosion. Cependant, la plupart des compagnies utilisent systématiquement l'acier au carbone partout où cela est possible. Cela signifie que les installations doivent être protégées à chaque étape de la production par des formulations inhibitrices. Les produits chimiques utilisés peuvent être des composés simples ou des mélanges de différentes substances chimiques applicables à des fins multiples, qui sont appelés traitements multifonctionnels. Dans ce contexte, il est devenu nécessaire de proposer des traitements à base de produits non toxiques et économiquement viables.

Motivée par le développement de produits verts, l'entreprise *Petroleos de Venezuela* (PDVSA) a proposé l'utilisation de deux produits extraits de l'Aloe Vera (le gel et l'acibar) pour limiter la formation de plaques de carbonate de calcium ($CaCO_3$) dans la production de pétrole [1, 2]. D'autre part, PDVSA a exploré la possibilité d'utiliser ces mêmes formulations dans la prévention de la formation d'hydrates de gaz naturel. Les hydrates de gaz naturel ont l'apparence et la consistance de la glace. Ce sont des molécules de gaz (comme le méthane) entourées par un réseau de molécules d'eau disposées en cage, qui peuvent conduire à l'obstruction des canalisations de pétrole ou de gaz d'où la nécessité de limiter leur formation. Dans les deux cas, les produits formulés à partir d'Aloe Vera présentent une action bifonctionnelle pour empêcher la formation simultanée d'hydrates et de carbonate de calcium.

Il est donc intéressant d'évaluer l'efficacité de ces produits en termes de protection contre la corrosion en milieu CO_2.

De manière générale, les connaissances sur les mécanismes d'inhibition de la corrosion ne permettent pas de comprendre tous les paramètres expliquant l'efficacité des molécules qui sont au cœur de formulations empiriques. Pour cette raison, le but du présent travail est tout d'abord de mieux connaître le mécanisme de corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO_2, pour ensuite évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion de ces nouvelles formulations multifonctionnelles. Ainsi, la structure de ce mémoire traduit cette démarche :

Le **chapitre 1** est consacré à la synthèse bibliographique sur le processus de corrosion par CO_2 et sur l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu CO_2.

Le **chapitre 2** expose succinctement l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

L'ensemble des résultats est regroupé dans deux chapitres :

Le **chapitre 3** est relatif à l'étude de l'effet du temps d'immersion, de la vitesse de rotation et de la température sur la corrosion de l'acier API 5L-X65 en milieu CO_2. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et des analyses de surface ont été réalisés. A partir des résultats électrochimiques, la vitesse de corrosion pour les différentes conditions expérimentales a été déterminée afin de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres sur le phénomène de corrosion par le CO_2.

Le **chapitre 4** est consacré à l'optimisation des concentrations de chacun des composés dans les mélanges multifonctionnels pour lutter contre la corrosion en milieu CO_2. Il débute par l'analyse du mode d'action de chaque composé. Pour cela, l'influence de leur concentration a été étudiée. L'effet du temps d'immersion et de la température a été également étudié pour différents mélanges, en utilisant des mesures électrochimiques. Pour confirmer les résultats électrochimiques, des mesures de perte de masse et une analyse par interférométrie optique ont été effectuée.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous commencerons par positionner le problème de la corrosion aqueuse provoquée par le CO_2 dans l'industrie pétrolière. Nous ferons ensuite le point sur les différentes théories proposées pour expliquer le mécanisme de la corrosion par le CO_2. Puis nous décrirons les connaissances actuelles sur les inhibiteurs de corrosion et leur mode d'action.

Sommaire

I.1. La corrosion aqueuse par le CO_2 dans l'industrie pétrolière 5
I.1.1. Nature des solutions aqueuses d'acide carbonique : génération des agents corrosifs 6
I.1.2. Mécanismes réactionnels 7
I.1.2.1. Réaction cathodique 7
I.1.2.2. Réaction anodique 9
I.1.3. Produits de corrosion 10
I.1.3.1. La sidérite 10
I.1.3.2. La cémentite 12
I.1.4. Paramètres majeurs agissant sur la corrosion par CO_2 13
I.1.4.1. Domaine de stabilité thermodynamique du carbonate de fer 13
I.1.4.2. Influence de la température 15
I.1.4.3. Influence de la pression partielle en CO_2 16
I.1.4.4. Influence du pH 16
I.1.4.5. Effets de la teneur en fer 17
I.1.4.6. Effets du flux 17
I.1.4.7. Influence de l'oxygène dissous 18
I.1.4.8. Effet de la microstructure de l'acier au carbone 18

I.2. L'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu CO_2 19
I.2.1. Nature des molécules inhibitrices 20
I.2.1.1. Les inhibiteurs organiques 20
I.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux 23
I.2.2. Mécanismes d'action électrochimique 23

I.2.3. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat..... 24
I.2.4. Efficacité des films formés..... 24
I.2.5. Formules commerciales et principes actifs 25
I.2.5.1. Types d'inhibiteurs filmants utilisés dans l'amont de l'industrie pétrolière et leurs modes d'utilisation. 25
I.2.5.2. Interaction entre les molécules d'inhibiteurs, la microstructure et les produits de corrosion……...26

I.3. Conclusions 26

I.4. Références bibliographiques 27

De nombreuses études ont été et continuent d'être menées dans l'industrie pétrolière afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des aciers afin de mieux les protéger. Les enjeux de ce problème sont à la fois économiques et humains. D'une part, les phénomènes de corrosion engendrent des coûts énormes, puisqu'ils occasionnent à la fois des pertes directes (remplacement des matériaux et des équipements) et des pertes indirectes (arrêt de la production) [3]. D'autre part, ils touchent à la sécurité du personnel et à l'environnement dans la mesure où la corrosion a déjà été à l'origine de graves accidents.

Comme nous le verrons plus tard, de nouvelles molécules inhibitrices de corrosion font leur apparition avec des applications spécifiques : certaines sont efficaces en présence de sulfure d'hydrogène, d'autres de dioxyde de carbone [4-6]. Leurs effets ont été démontrés, mais leur mode d'action n'est pourtant pas totalement élucidé car il est difficile de caractériser des couches très minces adsorbées à la surface d'un substrat métallique sans avoir recours à un test destructif. Aujourd'hui, les recherches s'orientent vers de nouvelles molécules organiques moins toxiques pour l'environnement mais néanmoins efficaces, ce que nécessite une connaissance plus approfondie des mécanismes d'action des inhibiteurs de corrosion.

I.1. La corrosion aqueuse par le CO_2 dans l'industrie pétrolière

Les installations de l'industrie pétrolière sont exposées à des milieux corrosifs très divers. On est cependant amené à faire une distinction entre corrosion externe et corrosion interne [7]. D'autre part, on différencie la corrosion à basse température (< 260°C), appelée corrosion humide ou aqueuse, et la corrosion à haute température, appelée corrosion sèche ou non aqueuse. Le dioxyde de carbone contenu dans les effluents de brut (pétrole) et gaz provoque une forme particulière de corrosion aqueuse à basse température. Cette corrosion peut toucher *a priori* toutes les installations de production en contact avec les effluents pétroliers bruts [7] :

- les équipements des puits pétroliers,
- les équipements de surface,
- les réseaux de collecte,
- les lignes de transport.

La condition essentielle pour donner lieu à la corrosion par CO_2 est la présence simultanée, au contact de la surface métallique, d'eau et de gaz carbonique. Ces deux constituants sont présents au sein des effluents pétroliers. Ils proviennent essentiellement du gisement, où ils sont présents naturellement, mais ils peuvent également être injectés au cours du procédé d'extraction. Nous nous intéresserons essentiellement à la corrosion aqueuse des aciers au carbone par le CO_2 qui est la principale forme de corrosion dans les installations de transport des effluents. Nous ne prendrons pas en compte les phénomènes de corrosion sous contrainte, caverneuse, par piqûres, ou les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. La corrosion des aciers au carbone par le gaz carbonique est un problème connu en production et transport de brut et de gaz depuis les années 40, et a été étudiée de manière intensive [7]. Néanmoins, en dépit de tous les travaux menés pour mieux comprendre ce phénomène et développer des modèles prédictifs, le mécanisme de corrosion par le CO_2 n'est pas encore totalement élucidé. Dans cette partie, nous présentons quelques résultats importants issus des études sur la corrosion par le CO_2.

I.1.1. Nature des solutions aqueuses d'acide carbonique : génération des agents corrosifs

Le gaz CO_2 sec n'est pas corrosif par lui-même aux températures courantes dans les installations de production d'hydrocarbures liquides ou gazeux. En revanche, le gaz CO_2 dissous dans l'eau devient corrosif de par son hydratation en acide carbonique H_2CO_3 et sa dissociation en ions bicarbonate et carbonate. L'acidification d'une solution aqueuse par du gaz carbonique fait appel à trois réactions successives [8] :

Dissolution du CO_2 : $CO_2\,(gaz) \leftrightarrow CO_2\,(dissous)$ (Eq. I-1)

Hydratation du CO_2 : $CO_2\,(dissous) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ (Eq. I-2)

Dissociation de l'acide carbonique : $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ (Eq. I-3)

$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ (Eq. I-4)

Le caractère acide des solutions saturées en CO_2 provient directement de la réaction de dissociation de l'acide carbonique qui libère des protons.

I.1.2. Mécanismes réactionnels

La corrosion par le CO_2 est un phénomène électrochimique et, à ce titre, fait intervenir au moins deux réactions simultanées :

- l'une, cathodique, correspond à la réduction des espèces oxydantes de la solution.
- l'autre, anodique, est la réaction de dissolution ou d'oxydation du fer ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$).

Ces deux réactions sont caractérisées par un transfert d'électrons donc par un courant, respectivement cathodique et anodique. La corrosion par CO_2 dépend à la fois du pouvoir oxydant du milieu corrosif et de la cinétique de la dissolution anodique. Dans le cas d'une corrosion généralisée, les deux réactions seront uniformément réparties sur toute la surface métallique.

I.1.2.1. Réaction cathodique

Le gaz carbonique dissous dans l'eau conduit à la formation d'acide carbonique H_2CO_3. L'acidité peut varier entre pH = 3 et pH = 6 suivant les conditions de pression et la nature de la solution [7]. Le pouvoir oxydant des solutions de CO_2 s'apparente donc, dans une première approche, à celui de solutions acides habituelles, et la réaction de réduction mise en jeu correspond à celle de réduction des protons (Eq. I-5).

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(Eq. I-5)}$$

Néanmoins, dans le cas de l'acide carbonique, la réaction de réduction peut s'écrire de différentes manières en fonction du pH de la solution et des espèces en présence [Eq. I-6 - Eq. I-7) :

- réduction directe d'acide carbonique en ion bicarbonate :

$$2\,H_2CO_3 + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,HCO_3^- \qquad \text{(Eq. I-6)}$$

- réduction des ions bicarbonate en ions carbonate :

$$2\,HCO_3^- + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,CO_3^{2-} \qquad \text{(Eq. I-7)}$$

Plusieurs études ont été consacrées à la compréhension des mécanismes réactionnels et différentes hypothèses ont été formulées [9-11]. Le mécanisme proposé par de Waard et Milliams [9] est le plus connu et explique la forte corrosivité du CO_2 par le rôle catalytique joué par l'acide carbonique. Ils supposent que la réduction de l'acide carbonique se produit sur l'acier par un mécanisme purement électrochimique selon la séquence suivante :

$$H_2CO_3\,(ads) + e^- \rightarrow H\,(ads) + HCO_3^-\,(ads) \qquad \text{(Eq. I-8)}$$

$$HCO_3^-\,(ads) + H^+ \rightarrow H_2CO_3\,(ads) \qquad \text{(Eq. I-9)}$$

$$2\,H\,(ads) \rightarrow H_2 \qquad \text{(Eq. I-10)}$$

A partir de ce modèle, d'autres auteurs ont proposé des mécanismes alternatifs, pour lesquels l'ion carbonate, l'ion bicarbonate ou les deux, peuvent être réduits sur la surface métallique en fonction des conditions expérimentales. Parmi ces modèles, le plus communément utilisé est celui de Schmitt *et al.* [12], qui proposent que l'évolution de l'hydrogène se produise par un mécanisme électrochimique (Eq. I-8) précédé d'une réaction chimique (Eq. I-11) qui contrôle la vitesse de la réaction, correspondant à l'hydratation du CO_2.

$$CO_2\,(ads) + H_2O \rightarrow H_2CO_3\,(ads) \qquad \text{(Eq. I-11)}$$

Dans des recherches plus récentes sur l'effet de la cinétique cathodique sur le mécanisme de corrosion, Linter *et al.* [13] ont proposé que les réactions cathodiques précédentes soient thermodynamiquement moins favorables que la réduction directe du proton dans des solutions acides (Eq. I-5). Sur cette base, ces auteurs proposent que le CO_2 dissous constitue un réservoir additionnel de protons, lesquels sont disponibles pour la réaction de réduction d'hydrogène en prenant en compte la capacité qu'à ce gaz de se dissocier (Eq. I-1 - Eq. 1-4).

Récemment, Rémita *et al.* [14] ont quantitativement démontré le modèle qualitatif proposé par Linter *et al*. [13]. Pour cela, ils ont étudié la cinétique cathodique de réduction d'hydrogène sur un acier au carbone pour des conditions hydrodynamiques définies en utilisant une électrode à disque tournant et un modèle physique du processus cathodique développé sur la base des réactions chimiques de dissociation du CO_2 déjà mentionnées. Pour cela ils ont modélisé le système décrit sur la figure I-1.

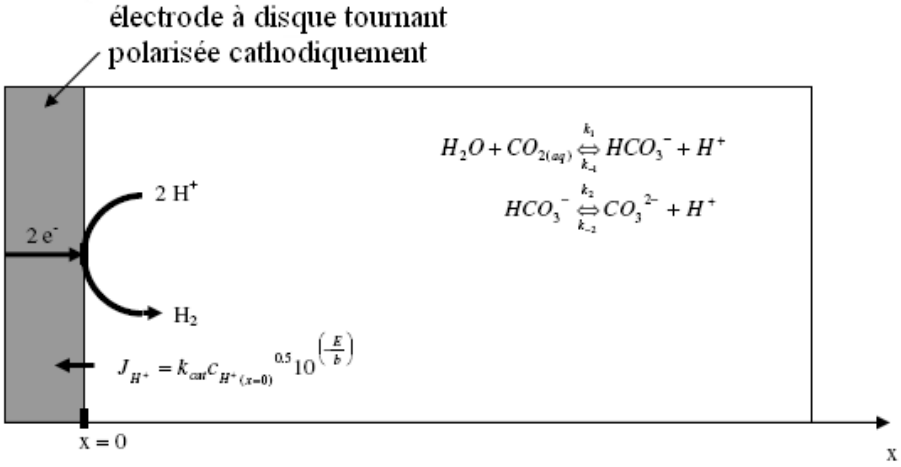


Figure I-1. *Schéma du modèle proposé par Rémita et al. [14]*

Cette étude a permis de démontrer que l'augmentation du courant de dégagement de l'hydrogène observée sur les aciers en présence de CO_2 dissous pouvait être totalement expliquée par la production homogène de protons induite par la présence de ce gaz en solution (effet tampon).

I.1.2.2. Réaction anodique

La réaction anodique correspond à l'oxydation du métal en ions Fe^{2+} :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \qquad \text{(Eq. I-12)}$$

Dans les solutions salines acides, deux mécanismes possibles de la dissolution anodique du fer ont été envisagés : le mécanisme de Bockris [15] et le mécanisme de Hausler [3]. Cependant, le mécanisme sur lequel la majorité s'accorde est celui proposé par Bockris, selon les réactions :

$$Fe + H_2O \leftrightarrow FeOH + H^+ + e^- \quad \text{(Eq. I-13)}$$

$$FeOH \rightarrow FeOH^+ + e^- \quad \text{(Eq. I-14)}$$

$$FeOH^+ + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O \quad \text{(Eq. I-15)}$$

I.1.3. Produits de corrosion

La plupart des modèles existant ne parviennent pas à décrire de façon réaliste les phénomènes de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous [16-18]. Cette situation, qui aboutit à une surestimation fréquente des vitesses de corrosion, est souvent imputée à une mauvaise prise en compte du rôle des dépôts de corrosion [16-20]. Ce rôle est pourtant primordial selon Crolet [16, 19, 20] pour qui c'est principalement la nature de ces dépôts qui détermine la vitesse de corrosion de l'acier sous-jacent dans bon nombre de cas pratiques. Crolet [16, 19, 20] insiste sur le fait que les dépôts ne sont pas des revêtements de surface idéaux et que, possédant une certaine porosité, ils ne suppriment jamais totalement la corrosion, mais ralentissent seulement le processus de corrosion. La nature physique et la stabilité des couches des produits de corrosion influencent fortement la vitesse de corrosion.

I.1.3.1. La sidérite

Dans le cas de la corrosion par CO_2, un seul type de dépôt protecteur est susceptible de se former, le carbonate de fer ou sidérite $FeCO_3$. De façon générale, la sidérite peut précipiter dans une solution corrosive contenant du CO_2 dissous selon la réaction :

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow FeCO_3 \quad \text{(Eq. I-16)}$$

Si cette réaction peut se dérouler dans tout le volume de solution, elle a lieu en réalité préférentiellement à la surface de l'acier qui se corrode, du fait de l'élévation locale du pH et de la concentration en Fe^{2+} au voisinage de cette surface [21]. La cinétique de cette réaction est souvent supposée contrôlée par la précipitation du solide et non par sa nucléation [22]. Quoi qu'il en soit, la cinétique globale de cette réaction est lente [17, 18]. De ce fait, de larges

écarts à l'équilibre de précipitation peuvent être observés durant la corrosion des aciers en présence de CO_2. De par l'intérêt que suscitent ses propriétés protectrices, le carbonate de fer est au centre de nombreuses études menées en matière de corrosion dans l'industrie pétrolière et plusieurs auteurs se sont notamment intéressés à ses conditions de formation [10, 11, 17, 19, 20, 23-30].

Le produit de solubilité du carbonate de fer s'exprime de la façon suivante :

$$K_s = [Fe^{2+}] [CO_3^{2-}] \qquad \text{(Eq. I-17)}$$

et vaut = $3{,}2 \times 10^{-11}$ à 25 °C.

Le carbonate de fer se forme donc dès que le produit des concentrations atteint la valeur du produit de solubilité. Dans les conditions expérimentales que nous allons utiliser, à des pH acides, il s'avère que la concentration en CO_3^{2-} est très faible par rapport à celles des autres espèces, à savoir H_2CO_3 et HCO_3^-. C'est pourquoi, les réactions de formation du carbonate de fer qui sont considérées mettent en jeu l'acide carbonique et l'ion hydrogénocarbonate [11] :

$$Fe^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + FeCO_3 \qquad \text{(Eq. I-18)}$$

$$Fe^{2+} + H_2CO_3 \leftrightarrow 2\,H^+ + FeCO_3 \qquad \text{(Eq. I-19)}$$

Les dépôts de sidérite sont souvent qualifiés de protecteurs vis-à-vis de la corrosion [22, 28, 29]. Cet effet protecteur serait lié à la fois au blocage partiel de la surface métallique par les dépôts et à l'inhibition du transport de matière induit par la présence de ces films [22, 31, 32]. Il est néanmoins fréquemment rapporté que la protection apportée par les films de sidérite peut être extrêmement variable selon les caractéristiques physiques du dépôt (épaisseur, ténacité, porosité, adhérence…) [32]. Les conditions hydrodynamiques et la microstructure de l'acier influence la morphologie et la protection apportée par les dépôts de sidérite. Ainsi, la vitesse de corrosion sous dépôt de sidérite augmente généralement avec la vitesse d'écoulement au voisinage de l'électrode [28, 33]. Par ailleurs, Heuer et Stubbins [34] ont observé que la rugosité des dépôts augmentait avec cette vitesse. En outre, Lopez *et al.* [35] ont démontré que la microstructure des aciers influençait sensiblement la morphologie, la

porosité et l'homogénéité des films de sidérite formés durant les phénomènes de corrosion. Ces auteurs rapportent notamment que la présence de cémentite non dissoute peut renfoncer le dépôt et lui procurer une meilleure adhérence. Selon Palacios et Shadley [36], la présence d'un réseau de cémentite non dissoute favoriserait effectivement le développement de zones de stagnation propices à la précipitation de sidérite.

Crolet *et al.* [32] ont montré qu'après avoir été formé dans des conditions propices (pH, sursaturation et température élevés), un dépôt protecteur pouvait subsister dans une solution dans laquelle il ne se serait pas formé spontanément. Selon ces auteurs, cette stabilité des dépôts de sidérite dans des milieux défavorables (pH et sursaturation faibles) dépend des conditions dans lesquelles ces dépôts ont été initialement formés et en particulier de la durée de croissance de ces derniers. Heuer et Stubbins [33] démontrent quant à eux que la stabilité à l'air de la sidérite peut être accrue de façon significative en chauffant simplement ce précipité dans l'eau (48 h à 75°C dans leur cas). Ces auteurs suggèrent également que la stabilité chimique et donc la protection apportée par les films de corrosion qui se développent à la surface des aciers s'accroît lorsque les durées d'immersion s'allongent et que la température augmente. Cette hypothèse semble avoir été validée par la suite par Wu *et al.* [37] qui ont caractérisé (DRX, XPS, EDS) un dépôt de corrosion formé sur un acier N80 immergé dans une eau calcaire (80 °C ; P_{CO2} = 0,5 bar). Ces auteurs ont effectivement déduit de la comparaison de leurs résultats (72 h d'immersion) à ceux de Heuer et Stubbins (6 h d'immersion) que la stabilité chimique des films de corrosion augmentait avec le temps d'immersion.

I.1.3.2. La cémentite

La cémentite (Fe_3C) n'est pas un produit de corrosion au sens strict puisqu'elle est un constituant de base de l'acier et n'est produite par aucune des réactions intervenant lors des phénomènes de corrosion. Cependant, ce composé est souvent observé dans les films de corrosion obtenus en milieu CO_2 [19]. En effet, lors de la dissolution anodique de la ferrite, un réseau de cémentite non dissous peut subsister à la surface des aciers. Les caractéristiques de ce réseau résiduel de cémentite vont largement dépendre de la microstructure de l'acier concerné. Pour bon nombre d'auteurs, la présence de ce conducteur électronique dans les

films de corrosion est susceptible d'influencer sensiblement la protection apportée par ces derniers.

Le rôle important de la cémentite vis-à-vis du rôle protecteur des dépôts de corrosion avait auparavant été largement souligné par Crolet [19, 32]. D'un point de vue expérimental, Crolet a mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la morphologie des dépôts et le caractère protecteur des films. Selon lui, les dépôts non protecteurs se caractérisent par la présence d'un réseau de cémentite exempt de sidérite au contact de l'acier. Les dépôts protecteurs se composent quant à eux d'une couche de sidérite compacte ou d'une couche de cémentite remplie de sidérite au contact de l'acier. L'explication que l'auteur apporte à ce constant est que la présence de cémentite non dissoute à la surface d'un acier entraîne un phénomène de couplage galvanique associé à une acidification interne des dépôts de corrosion.

Il apparaît finalement que le rôle des dépôts de corrosion se développant à la surface des aciers peut être déterminant vis-à-vis des vitesses de corrosion de ces derniers en présence de CO_2 dissous.

I.1.4. Paramètres majeurs agissant sur la corrosion par CO_2

La corrosion de l'acier par le CO_2 est influencée par des facteurs environnementaux (T, pH, pression partielle en CO_2), métallurgiques et hydrodynamiques. La plupart de ces paramètres ont une influence sur la formation du film de carbonate de fer. Ils ont été discutés dans différents travaux [10-11, 24-30].

I.1.4.1. Domaine de stabilité thermodynamique du carbonate de fer

Ikeda *et al.* [25] ont établi les diagrammes potentiel-pH du système fer-H_2O-CO_2 pour des pressions partielles en CO_2 de 0,1 MPa et 3 MPa et pour des concentrations en substances dissoutes de 10^{-6} mol.L^{-1}. Les diagrammes obtenus sont présentés sur la figure I-2.

On remarque que le pH et la température jouent des rôles importants sur la stabilisation du carbonate de fer. On peut aussi noter que l'augmentation de la pression partielle en CO_2 augmente le domaine de stabilisation de $FeCO_3$.

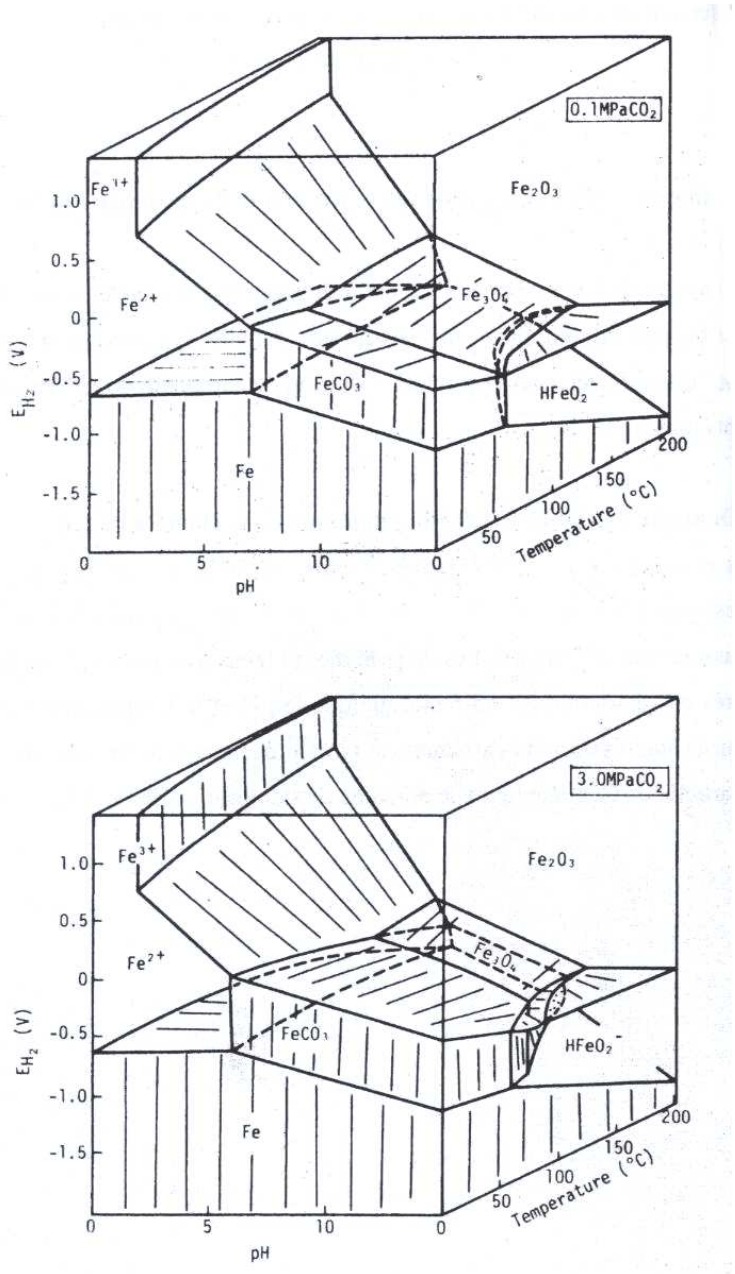


Figure I-2. *Diagrammes potentiel-pH établis par Ikeda et al. [25] pour le système fer-eau-CO_2 pour des pressions partielles en CO_2 de 0,1 MPa et 3 MPa et des concentrations en espèces dissoutes de 10^{-6} mol.L^{-1}*

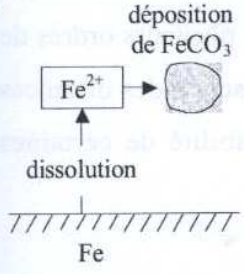
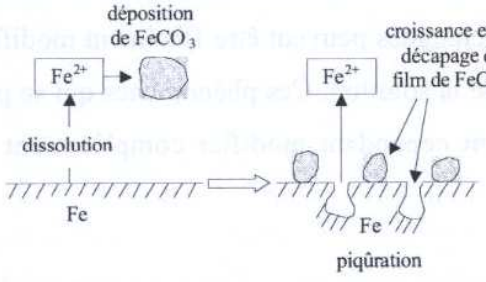
I.1.4.2. Influence de la température

L'effet de la température est difficile à quantifier puisqu'elle agit non seulement sur la solubilité du dioxyde de carbone, sur le type de produit de corrosion susceptible de se former et également sur les conditions de formation de ce film. Néanmoins, son influence a été décrite par Ikeda *et al*. [25] qui classifient en trois types les dépôts de carbonate de fer qui peuvent se former en fonction de la température :

- En dessous de 60 °C, le carbonate de fer est difficile à former. Même dans le cas où le film se forme, il est peu adhérent et poreux.
- Au-dessus de 120-150 °C, les conditions de formation du carbonate de fer sont favorisées : celui-ci se forme uniformément à la surface et crée un film épais, homogène, adhérent, et donc protecteur.
- Entre ces deux gammes de température, les conditions de formation de $FeCO_3$ sont également satisfaites, mais le film formé est trop peu adhérent et peu cohésif pour assurer une protection parfaite de la surface.

Ces trois types de dépôts sont présentés schématiquement dans le tableau I-1.

Tableau I-1. *Mécanisme de corrosion de l'acier par CO_2 et types de carbonate de fer formés (d'après Ikeda et al. [25])*

Type 1	Type 2	Type 3
Basses températures (~ 40°C)	Températures intermédiaires (~ 100°C)	Hautes températures (~ 150°C)
Corrosion généralisée	Piqûration profonde	Anti-corrosion
		formation d'un film de $FeCO_3$ fin et étanche dû à l'accroissement du taux initial de dissolution des Fe^{2+} 

Dunlop [26] a suggéré que le produit de corrosion stable au-dessus de 120 °C n'était plus la sidérite mais la magnétite Fe_3O_4. Ce point est controversé car d'autres auteurs pensent que la température de transition vers la magnétite ne se situe qu'à 250 °C [38].

Ces observations sont en accord avec celles de Videm et Dugstad [28, 29]. En effet, d'après leurs travaux, les films de carbonate de fer deviennent de plus en plus durs et adhérents avec l'augmentation de la température. Plus précisément, ils indiquent qu'une température d'au moins 50 °C est nécessaire pour obtenir un film de $FeCO_3$ qui diminue la vitesse de corrosion de manière significative.

Cet effet de la température sur la croissance du carbonate de fer a également été étudié par Johnson et Tomson [17]. Ils ont pu relier les résultats obtenus par Ikeda *et al*. [25] à la cinétique de croissance de $FeCO_3$. Leurs résultats montrent que la cinétique de précipitation de la sidérite est très lente, en comparaison notamment avec celle de la calcite ($CaCO_3$), et par ailleurs, que l'effet de la température est très important. A des températures inférieures à 75 °C, la croissance du carbonate est très lente et la vitesse de corrosion est plus élevée que la vitesse de précipitation. En revanche, à hautes températures (> 110 °C), la précipitation de $FeCO_3$ est rapide et un film compact et adhérent peut se former.

I.1.4.3. Influence de la pression partielle en CO_2

S'il l'on se réfère à la réaction de dissolution du CO_2 en solution aqueuse (Eq. I-1), il apparaît que lorsque la pression partielle en CO_2 augmente, la quantité de CO_2 dissous augmente également. De la même manière, les concentrations en acide carbonique, hydrogénocarbonate et carbonate dans la solution augmentent, ce qui favorise la formation du carbonate de fer $FeCO_3$.

I.1.4.4. Influence du pH

Le pH agit sur la solubilité de $FeCO_3$. Une forte acidité (pH < 3-3,5) a tendance à déplacer les équilibres dans le sens de la dissolution du carbonate et départ du CO_2. Il est à noter que l'influence du pH sur la corrosion peut être plus subtile que ce que l'on peut déduire

directement des diagrammes potentiel-pH. En effet, il est connu que les pH interfaciaux peuvent être fortement modifiés de plusieurs ordres de grandeur par rapport au pH de la solution. Ces phénomènes qui se produisent à des distances n'excédant pas 20 Å peuvent cependant modifier la stabilité de certaines espèces près de la surface. Récemment, Rémita *et al.* [14] ont démontré une décroissance du pH interfacial en présence de CO_2 dissous en comparaison de celui mesuré en l'absence de ce gaz (dans une solution saturée en N_2). Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet tampon induit par la présence de CO_2 en solution.

I.1.4.5. Effets de la teneur en fer

Comme l'ont montré Dugstad [27] et Videm et Dugstad [28, 29], la quantité de cations ferreux (Fe^{+2}) dans la solution est un paramètre important pour la stabilisation du carbonate de fer. La teneur en Fe^{+2} dans une solution détermine si la formation de $FeCO_3$ est possible, puisque cette quantité doit dépasser sa limite de solubilité pour qu'il puisse précipiter. La formation et la vitesse de croissance du $FeCO_3$ dépendra de la température et du niveau de super saturation [3]. Davies et Burnstein [23] proposent que quand les conditions opératoires ne permettent pas la précipitation d'un produit solide de corrosion sur la surface métallique, il se forme un complexe soluble de $Fe(CO_3)_2^{2-}$ qui contrôle la cinétique de dissolution du fer.

I.1.4.6. Effets du flux

Des paramètres tels que la section de la conduite, la nature et le débit de l'effluent vont déterminer la vitesse et le régime d'écoulement et affecter les mécanismes de transfert de masse et l'arrachement des produits de corrosion solides. De façon générale, l'augmentation de la vitesse du fluide tend à augmenter la vitesse de corrosion. Au-delà d'une vitesse critique, les contraintes de cisaillement à la paroi seront telles que le film ne pourra plus se maintenir. Palacios et Shadley [30] ont montré que le carbonate de fer ne pouvait se former qu'à des vitesses de flux relativement faibles.

I.1.4.7. Influence de l'oxygène dissous

Le carbonate de fer est instable en présence d'oxygène, c'est pour cela que les films protecteurs de $FeCO_3$ se forment normalement dans des conditions anaérobies. La concentration d'oxygène doit être en dessous de 40 ppb pour supprimer l'oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}) en ions ferriques (Fe^{3+}). En plus de la modification de la stabilité du film, une concentration élevée d'oxygène contribue au développement de la vitesse de réaction cathodique par réduction de l'oxygène.

I.1.4.8. Effet de la microstructure de l'acier au carbone

Parmi les recherches qui expliquent le mécanisme de corrosion par CO_2, la majorité d'entre elles prennent en compte l'influence de l'environnement, cependant une minorité prend en compte l'effet des variables métallurgiques. Parmi ces variables, on rencontre la composition chimique du matériau, la microstructure, la proportion de phases, la taille de grains, et la présence d'inclusions [27, 33, 35, 39]. L'effet des variables métallurgiques a été relativement peu étudié ; néanmoins, des travaux récents montrent qu'elles ont une influence directe sur la résistance intrinsèque des aciers à la corrosion par le CO_2 [27, 33, 35]. Elles affectent la morphologie et la cinétique de formation des produits de corrosion, qui constituent le principal moyen de protection, par exemple l'adhésion d'un film et son pouvoir protecteur ont été reliés à la présence de carbure de fer, spécifiquement à sa distribution, grandeur et morphologie [27, 33, 35, 39].

Les phénomènes de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous restent relativement mal compris d'un point de vue fondamental. L'analyse bibliographique qui a été menée révèle que la multiplicité et l'interdépendance des paramètres de la corrosion rendent compte de la complexité du phénomène. Par ailleurs, l'impact considérable que peuvent avoir les caractéristiques des films de corrosion sur les vitesses de corrosion des aciers en présence de CO_2 dissous a été souligné.

I.2. L'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu CO_2

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [40].

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier,
- être stable en présence d'autres constituants,
- être stable dans le domaine de températures utilisé,
- être efficace à faible concentration,
- être efficace dans les conditions d'utilisation,
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser,
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement. Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique, qui comportent un ou plusieurs groupes polaires qui agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux. Ces molécules organiques à action filmante seront au centre de nos investigations. Elles s'organisent *a priori* en formant une monocouche ou une bicouche à la surface de l'acier. Les propriétés protectrices de la couche inhibitrice dépendent de son adhésion à la surface et de sa compacité. Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

I.2.1. Nature des molécules inhibitrices

I.2.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [40] et ils sont constitués des molécules amphiphiles, c'est-à-dire des molécules possédant à la fois un caractère hydrophobe et un caractère hydrophile. La partie hydrophile est constituée d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels, tels que :

- le radical amine (-NH2),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

La partie hydrophobe est essentiellement composée d'une ou plusieurs longues chaînes alcanes saturées ou non. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie hydrophobe, plus volumineuse, permet de réaliser une couche imperméable à l'approche des molécules corrosives [3], comme décrit sur la figure I-3.

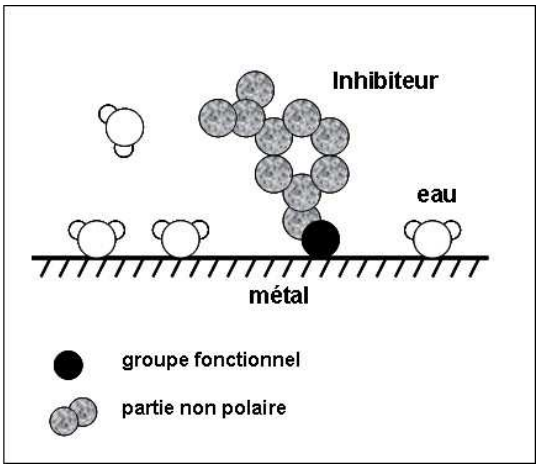


Figure I-3. *Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique : molécules amphiphiles : parties hydrophile et hydrophobe [3]*

La formation du film résulte de l'adsorption de la partie hydrophile de l'inhibiteur sur la surface métallique à protéger. Les paramètres qui conditionnent l'efficacité de la molécule inhibitrice sont, d'une part la force de la liaison établie entre la molécule et la surface et d'autre part, le recouvrement de la surface par l'inhibiteur. On distingue plusieurs modes d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique en fonction des propriétés physico-chimiques des principes actifs. Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce adsorbée et la surface métallique : l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit et le type d'électrolyte. Par ailleurs, dans certains cas, des liaisons hydrogène peuvent également se former.

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. Une caractéristique importante de cette adsorption est sa « quasi-réversibilité ». Elle dépend de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre un inhibiteur et un métal. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison covalente s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule inhibitrice. Par son doublet électronique libre, ce centre actif de la molécule se comporte comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O.

La liaison π est générée en présence de composés organiques insaturés, à double ou triple liaison, porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec des atomes métalliques. Une fois réalisée, elle ne sera pas différente de la liaison covalente.

La liaison hydrogène contribue à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Lorsqu'elle n'est pas trop forte, la liaison hydrogène est considérée comme une liaison électrostatique.

Dans le cas où la molécule inhibitrice peut réaliser des liaisons multiples avec la surface métallique, des complexes de surface peuvent se former. Il s'agit de composés organiques qui possèdent plusieurs groupes fonctionnels s'adsorbant simultanément sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface avec cyclisation de la molécule. On appelle ces mécanismes particuliers chélation ou pontage. L'ensemble des modes d'adsorption possibles sont représentés sur la figure I-4.

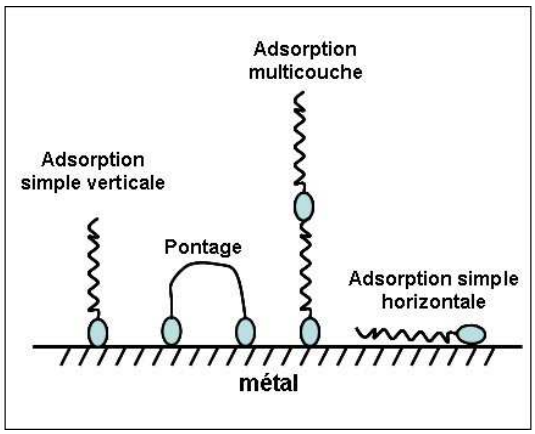


Figure I-4. *Schéma récapitulatif des modes d'adsorption*

I.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates. Les cations sont essentiellement Ca^{+2} et Zn^{+2} qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^-. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.2.2. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (figure I-5).

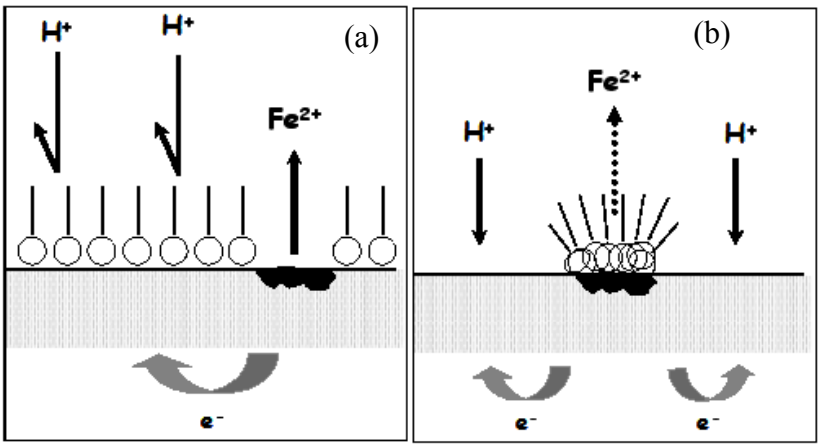


Figure I-5. *Formation de couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide (d'après E. Schaschl [41])*

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des zones, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

I.2.3. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

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 [42, 43, 44]. 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) ; ainsi, ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I.2.4. Efficacité des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, l'efficacité de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). L'efficacité d'un inhibiteur s'exprime par l'équation I-20.

$$Efficacité \quad (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \qquad \text{(Eq. I-20)}$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.

I.2.5. Formules commerciales et principes actifs

Les inhibiteurs commerciaux ne sont pas des produits purs mais des mélanges contenant des additifs variés. Même si pour les fabricants d'inhibiteurs, la formulation est un domaine stratégique, il est possible d'établir une constitution type de ces formulations :

- un principe actif (molécules inhibitrices en mélange ou non), qui représente environ 20 % en masse de la formulation,
- un solvant, qui permet de garder le principe actif en solution. Le solvant constitue 30 à 60 % en masse du mélange,
- des détergents, qui ont pour rôle de disperser les molécules,
- des agents neutralisants (ajustement du pH)
- éventuellement, des biocides.

La plupart des principes actifs actuellement utilisés appartiennent aux classes suivantes de composés organiques [4] :

- dérivés d'imidazolines,
- dérivés aliphatiques des acides gras,
- différents dérivés des amines.

I.2.5.1. Types d'inhibiteurs filmants utilisés dans l'amont de l'industrie pétrolière et leurs modes d'utilisation.

Il existe de nombreuses molécules potentielles pouvant être des inhibiteurs organiques de corrosion. Cependant, pour des raisons d'efficacité mais également des raisons économiques, l'industrie pétrolière privilégie un certain nombre d'entre elles. Il existe deux modes d'utilisation des inhibiteurs de corrosion filmant dans l'industrie pétrolière : le traitement continu et le traitement par batch. Dans le cas du traitement continu, l'inhibiteur est injecté en faible quantité et de manière continue au sein du fluide. Dans le cas de traitement par batch en revanche, un « bouchon » de plusieurs dizaines de m^3 composé d'inhibiteur concentré est injecté de façon à recouvrir toute la surface de la conduite d'une couche

hydrophobe épaisse. Ce traitement est réalisé avec une fréquence pouvant varier de 1 ou 2 mois à 6 ou 7 mois.

I.2.5.2. Interaction entre les molécules d'inhibiteurs, la microstructure et les produits de corrosion

L'interaction entre les molécules d'inhibiteurs et l'influence de la microstructure des aciers au carbone a été peu étudiée, même si elle est de grande importance dans les applications pétrolières. Selon Rosenfeld *et al.* [45], les molécules d'inhibiteurs s'incorporent dans la couche de produits de corrosion et forment une barrière protectrice entre le matériau de base et les milieux corrosifs. French *et al.* [46] ont présenté des résultats MEB montrant que la structure de la couche de produits de corrosion est modifiée par les inhibiteurs. Ils ont suggéré que la structure des inhibiteurs doit être celle qui convient à interagir avec les produits de corrosion et que ceux-ci peuvent être efficaces sur les carbonates de fer ou les sulfures, mais ne sont pas efficaces sur les oxydes. Oblonsky *et al.* [47] ont étudié l'adsorption de chlorure d'octadécyldiméthylbenzylammonium (ODBAC) sur un acier au carbone avec deux microstructures différentes. Ils ont constaté que l'ODBAC s'absorbe fortement sur les zones ferrito-perlitique et faiblement sur la martensite. Ils ont attribué ces différences à la persistance des films passifs sur les deux microstructures.

I.3. Conclusions

Cette synthèse bibliographie nous a permis de nous familiariser avec quelques-uns des concepts de la corrosion par le CO_2. La multiplicité et l'interdépendance des paramètres de la corrosion rendent compte de la complexité du phénomène. Par ailleurs, l'importance des dépôts de corrosion et leur effet protecteur ont été mis en avant. Nous avons également décrit dans ce chapitre un certain nombre de connaissances établies sur les inhibiteurs de corrosion.

Une étude des variables qui affectent le processus de corrosion en milieu CO_2 est un axe primordial dans les études menées actuellement qui nous permettra de proposer des nouvelles formulations multifonctionnelles plus respectueuses de l'environnement.

I.4. Références bibliographiques

[1] L. Castillo, E. Torin, J. Garcia, M. Carrasquero, M. Navas, A. Vitoria, "*New Product for Inhibition of Calcium Carbonate Scale in Natural Gas and Oil Facilities Based on Aloe Vera: Application in Venezuelan Oilfields*". SPE 123007 (2009).

[2] A. Viloria, L. Castillo, J. García, M. Carrasqueño, E. Torín. US Patent Application 20100075870 - *Process using aloe for inhibiting scale* (2010).

[3] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux – Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).

[4] A.J. Szyprowski, Corrosion Inhibitors Journal, European Federation of Corrosion Publications, 11 (1994) 121.

[5] S.W. Dean, R. Derby, G.T. Von Dem Bussche, Materials Performance, (1981) 47.

[6] O. Lahodny-Sarc, Corrosion ,11 (1994) 104.

[7] M. Bonis, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1982).

[8] P. Pascal, J. Amiel, Nouveau traité de chimie minérale, Masson, VIII (1968) 737.

[9] C. de Waard, D.E. Milliams, Corrosion, 31 (1975) 177.

[10] G. Schmitt. Corrosion 83, (1983) 43.

[11] G.I. Ogundele, W.E. White, Corrosion, 42 (1986) 71.

[12] G. Schmitt, B. Rothmann. Werkstoffe und Korrosion, 28 (1977) 154.

[13] B. Linter, G. Burstein, Corros. Sci. 41 (1999) 117.

[14] E. Remita, B. Tribollet, E. Sutter, V. Vivier, F. Ropital, J. Kittel, Corros. Sci. 50 (2008) 1433.

[15] J. Bockris, D. Matthews, J. Electroanal. Chem. 9 (1965) 325.

[16] J. L. Crolet, Métaux, corrosion, industrie 63, (1988) 279.

[17] M.L. Johnson, M.B. Tomson, Corrosion, 91 (1983) 268.

[18] E.W.J. Van Hunnik, B.F.M. Pots, E.L.J.A. Hendriksen, Nace Corrosion, 96 (1996) 6.

[19] J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nesic. Corrosion, 96 (1996) 4.

[20] J.L. Crolet, La revue de Métallurgie – CIT/ SGM, 91 (1994) 833.

[21] W. Sun, S. Nesic, Nace corrosion, paper 06365 (2006).

[22] M. Nordsveen, S. Nesic, R. Nyborg, A. Stangeland, Corrosion, 59 (2003) 443.

[23] D.H. Davies, G.T. Burstein, Corrosion, 36 (1980) 416.

[24] B. Mishra, D.L. Olson, S. Al-Hassan. Corrosion, 92 (1992) 13.

[25] A. Ikeda, M. Ueda, S. Mukai. Corrosion, 83 (1983) 45.

[26] A.K. Dunlop, H. L. Hassel, P.R. Rhodes. Corrosion, 83 (1983) 46.

[27] A. Dugstad. Corrosion, 92 (1992) 14.

[28] K. Videm, A. Dugstad. Materials Performance, 28 (4) (1989) 46.

[29] K. Videm, A. Dugstad. Materials Performance, 28 (3) (1989) 63

[30] C.A. Palacios, J.R. Shadley, Corrosion, 49 (1993) 686.

[31] Z.Q. Bai, C.F. Chen, M.X. Lu, J.B. Li, Applied surface Science, 252 (2006) 7578.

[32] J.L. Crolet, S. Olsen, W. Wilhelmsem. Métaux corrosion industrie, 92 (1995) 1053.

[33] D.A. Lopez, T. Perez, S.N. Simison. Materials and Design, 24 (2003) 561.

[34] J.K. Heuer, J.F. Stubbins, Corros. Sci,. 41 (1999) 1231.

[35] D.A. Lopez, W.H. Schreiner, S.R. De Sanchez, S.N. Simison, Appl. Surface Sci. 236, (2004) 77.

[36] C.A. Palacios, J.R. Shadley, Corrosion, 47 (1991) 122.

[37] S.L. Wu, Z.D. Cui, F. He, Z.Q. Zhu, X.J. Yang, Material Letters, 58 (2004) 1076.

[38] D.W. Shannon, Corrosion, 78 (1978) 57.

[39] J.L. Mora-Mendoza, S. Turgoose. Corros. Sci. 44 (2002) 1223.

[40] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermés Science Publications, (2002) 245.

[41] E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.

[42] P. Lorbeer, W.J. Lorenz. Electrochim. Acta, 25 (1980) 375.

[43] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz. J. Electrochem. Soc., 32 (1985) 290.

[44] F.H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover. Electrochim. Acta, 43 (1998) 69.

[45] I.L. Rosenfeld, D.B. Bogomolov, A.E. Gorodetskii, L.P. Kazanskii, L.V. Frolova, L.I. Shamova, Z. Met. 18 (2) (1982) 163.

[46] E.C. French, R.L. Martin, J.A. Dougherty, MP. 28 (8) (1989) 46.

[47] L.J. Oblonsky, G.R. Chesnut, T.M. Devine, Corrosion, 51 (1995) 891.

Chapitre II. Techniques d'étude et conditions expérimentales

Ce chapitre donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude. Ainsi, un minimum de renseignements indispensables à la compréhension de la démarche expérimentale est présenté. Des ouvrages spécialisés, relatif à ces techniques sont donnés dans les références bibliographiques.

Sommaire

II.1. Techniques d'étude 30
II.1.1. Techniques électrochimiques 30
II.1.1.1.Méthodes stationnaires 30
II.1.1.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 32
II.1.2. Analyses de surface 40
II.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) 41
II.1.4. Perte de masse 41

II.2. Conditions expérimentales 41
II.2.1. L'acier API 5L-X65 41
II.2.2. Milieu électrolytique 42
II.2.3. Formulations inhibitrices 42
II.2.4. Dispositif et protocoles expérimentaux pour les mesures électrochimiques 45
II.2.4.1.Cellule électrochimique 45
II.2.4.2.Electrode de travail 46
II.2.4.3.Electrode de référence et contre-électrode 46
II.2.4.4.Protocole des mesures électrochimiques 47
II.2.5. Dispositif et protocoles expérimentaux pour les analyses de pertes de masse 48

II.3. Références bibliographiques 49

II.1. Techniques d'étude

Pour étudier les phénomènes de corrosion en milieu CO_2 et les propriétés des inhibiteurs, quatre types de méthode ont été retenus :

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de corrosion en milieu CO_2, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs.
- Les analyses de surface ont été utilisées pour déterminer l'état de l'électrode et la formation ou non d'une couche à sa surface.
- Des mesures de perte de masse ont été effectuées pour confirmer les résultats électrochimiques en particulier sur l'évaluation de l'efficacité des composés testés.
- La stabilité thermique des produits testés comme inhibiteurs de corrosion a été évaluée en utilisant l'analyse thermo-gravimétrique (ATG).

II.1.1. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption de composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé de courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge).

II.1.1.1. Méthodes stationnaires

a) **Suivi du potentiel en circuit ouvert**

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long

pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). E_{corr} 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 diagrammes d'impédance électrochimique.

b) Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs. Cet effet peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Le courant de corrosion (i_{corr}) peut être calculé à partir de l'équation de Stern et Geary [1] :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \,.\, \beta_c}{2{,}3\, R_p\, (\beta_a + \beta_c)} \qquad \text{Eq. II-1}$$

Dans cette expression, β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique et R_p est la résistance de polarisation. Dans le cas particulier où le système est contrôlé par la diffusion, le courant de corrosion peut être calculé en utilisant la pente de Tafel de la partie contrôlée par l'activation, selon l'équation [1] :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a}{2{,}3\, R_p} \qquad \text{Eq. II-2}$$

c) Tracé des courbes de Levich

Les graphes de type Levich sont obtenus en se plaçant sur un point de coordonnées (E, I) appartenant au palier de diffusion d'une courbe courant-tension. Puis, pour chaque vitesse de rotation de l'électrode, on révèle une valeur quasi-stationnaire du courant. En présence d'un contrôle purement duffusionnel, ce graphe est une droite passant par l'origine (figure II-1). La pente de cette droite permet d'accéder au coefficient de diffusion de l'espèce *via* l'expression de Levich (équation II-3) [2, 3].

$$I_L = 0{,}62\, n\, F\, S\, C_x\, D_x^{2/3}\, v^{-1/6}\, \Omega^{1/2} \qquad \text{Eq. II-3}$$

Dans cette expression, I_L est la densité de courant limite en $A.cm^{-2}$, Ω représente la vitesse de rotation de l'électrode en $rad.s^{-1}$, v la viscosité cinématique du milieu en $cm^2.s^{-1}$, D_x le coefficient de diffusion de l'espèce X en $cm^2.s^{-1}$, C_x la concentration de l'espèce X au sein de la solution en $mol.cm^{-3}$, S la surface de l'électrode en cm^2, F la constante de Faraday (F = 96500 $C.mol^{-1}$) et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

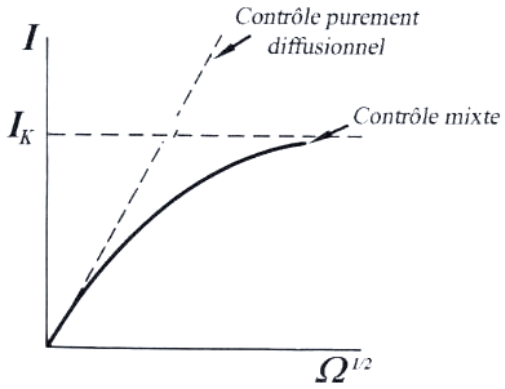


Figure II-1. *Représentation de Levich : $I = f(\Omega^{1/2})$*

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus

électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Ø par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure II-2).

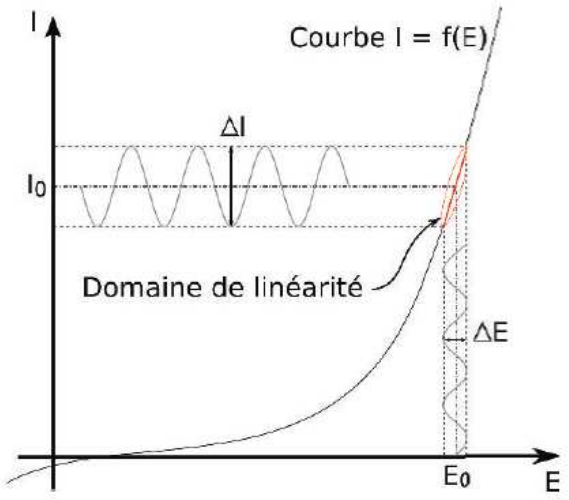


Figure II-2. *Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale*

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension [4]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation II-4 :

$$E(t) = Es + \Delta E \sin(\omega t) \qquad \text{Eq. II-4}$$

avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = Is + \Delta I \sin(\omega t + Ø) \qquad \text{Eq. II-5}$$

En calculant la fonction de transfert H (ω) du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique Z (ω) qui est un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta E| \exp(j\omega t + \emptyset)} = |Z| \exp(j\,\emptyset) \qquad \text{Eq. II-6}$$

Dans l'équation II-4, $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$, $|Z|$ représente le module de l'impédance et $\emptyset$ l'angle de déphasage.

a) Utilisation de schémas électriques équivalents

A la lumière des paragraphes précédents, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en séries ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduire par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R, la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L(\omega) = j\,L\,\omega \qquad \text{Eq. II-7}$$

qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes. D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg ou le CPE (constant phase élément).

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte, R_e, branchée en série avec une capacité

interfaciale, C_0 ou un CPE (Q_0, α) si le comportement est non idéal (figure II-3a et b). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde.

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure II-3c. C'est une évolution de modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la figure II-3d. Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier [9], il est présenté sur la figure II-3e. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment).

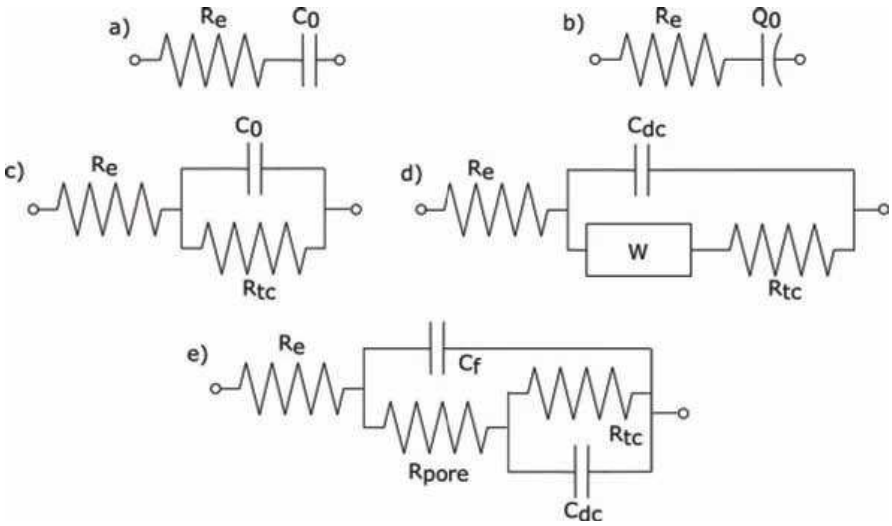


Figure II-3. *Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture [9].*

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

b) Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Zr(\omega)$ en abscisse et $-Zj(\omega)$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque les résultats haute fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus dans cette étude seront généralement présentés en coordonnées de Nyquist, sauf cas particulier avec la dodécylamine.

Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique tirés d'un article de Orazem *et al.* [10] sont donnés sur la figure II-4 dans le plan complexe de Nyquist et sur la figure II-5 selon la représentation de Bode.

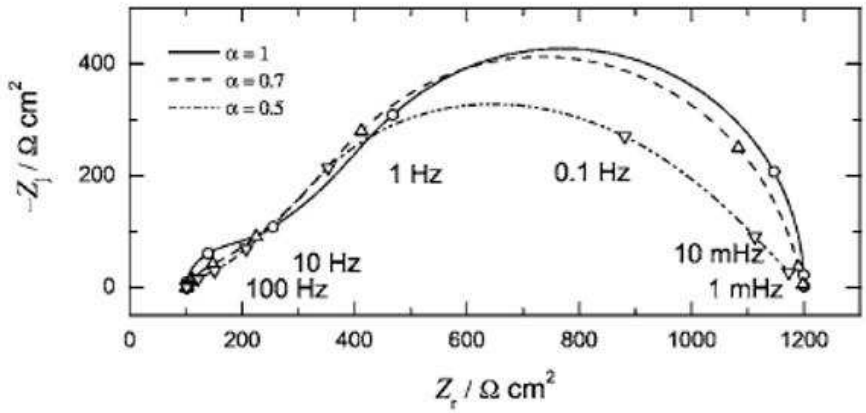


Figure II-4. *Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist [10]*

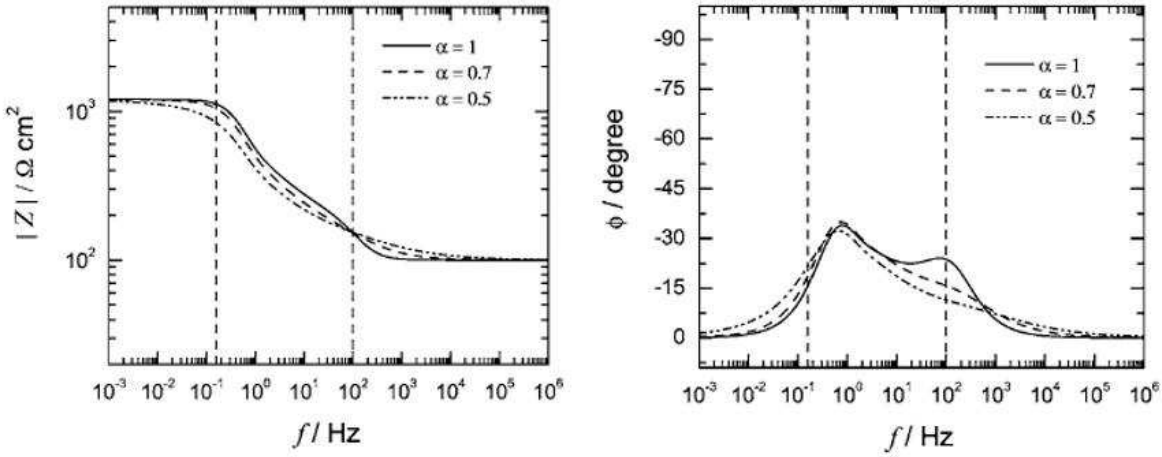


Figure II-5. *Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode [10]*

c) **Autres types de représentation**

Orazem *et al*. [10] ont proposé d'autres possibilités pour tracer les diagrammes d'impédance. Ces représentations ont pour but d'extraire facilement certains paramètres sans avoir recours à l'ajustement des spectres par des circuits électriques équivalents. Toutefois, quand l'utilisation des circuits équivalents s'avère utile, cela permet de fixer un certain nombre de paramètres, ce qui limite le nombre d'inconnus et facilite par là-même l'ajustement des spectres. Pour illustrer chacune de ces formes de représentation, les diagrammes présentés sur les figures II-4 et II-5 ont été repris et traités en conséquence. Dans le cas où le système étudié présente une chute ohmique importante, c'est-à-dire un R_e élevé, la partie haute fréquence du spectre est fortement masquée par l'influence de la résistance d'électrolyte. Pour avoir une meilleure lisibilité des phénomènes se déroulant dans ce

domaine de fréquence, il est possible de tracer une représentation de Bode modifiée en utilisant les relations suivantes :

$$\phi_{corr} = \tan^{-1}\left[Z_j / (Z_r - Z_e)\right] \quad \text{et} \quad |Z|_{corr} = \left[(Z_r - Z_e)^2 + Z_j^2\right]^{1/2} \qquad \text{Eq. II-8}$$

Ici, Z_r et Z_j représentent respectivement les parties réelles et imaginaires du spectre, R_e est la résistance d'électrolyte estimée en lisant Zr quand $\omega \rightarrow \infty$. La détermination de R_e doit être la plus précise possible. L'amélioration obtenue par cette opération est visualisée sur la figure II-6.

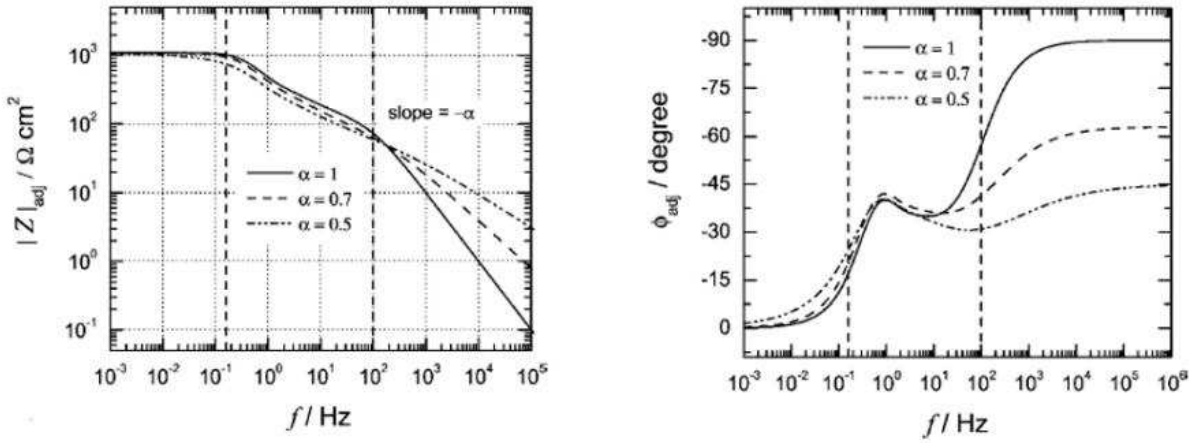


Figure II-6. *Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation de Bode [10], à comparer à la figure II-5*

Souvent, l'utilisation d'un CPE, s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : *Q* le coefficient, et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité. La figure II-7 montre un exemple de ce type de représentation.

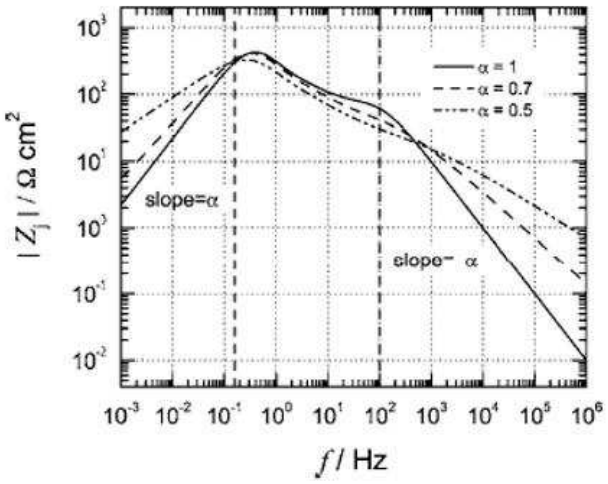


Figure II-7. *Détermination du paramètre α à partir de la pente de la courbe dans la représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques [10]*

Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante : le tracé du logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence (figure II-8). Q_{eff} s'obtient de la manière suivante :

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\frac{-1}{Z_j (2\pi f)^{\alpha}} \qquad \text{Eq. II-9}$$

α représente l'intensité du comportement CPE, *f* la fréquence et Z_j la partie imaginaire du spectre. L'asymptote à la courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient CPE Q_{eff} avec une erreur de 1 % dans les conditions décrites pour l'équation (II-9).

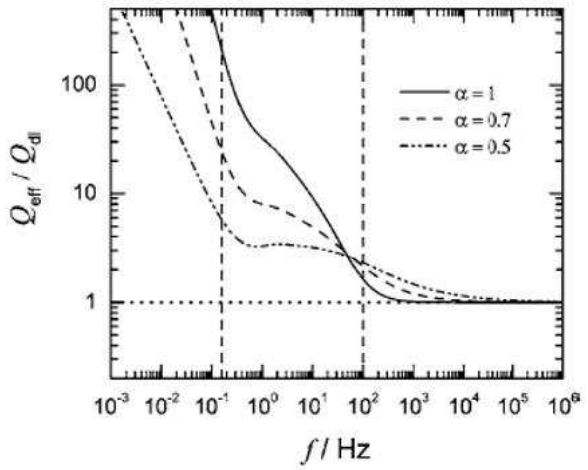


Figure II-8. *Tracé du rapport Q_{eff}/Q_{dl} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques [10]*

II.1.2. Analyses de surface

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque Olympus PMG3. Les micrographies ont été acquises par l'intermédiaire du logiciel d'analyses d'images Aphélion avec un grossissement de 0,4.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type LEO 435VP. L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'obtenir une image en contraste chimique. Ce microscope est doté d'un système d'analyse chimique élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS). Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier.

L'interférométrie optique (IO) est utilisée pour visualiser la topographie et la morphologie de la surface métallique en présence des produits inhibiteurs de corrosion testés. Cette technique permet la caractérisation de la surface directement par l'observation. Elle est employée largement en tribologie, études de la corrosion et de revêtements [11, 12]. Les profils 2D et 3D générés par cette technique permettent la détermination précise de la profondeur des piqûres et la caractérisation morphologiques de celles-ci.

II.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de la mesure consiste à enregistrer l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une augmentation linéaire de température. Cette technique a été utilisée dans notre cas, pour déterminer la température de dégradation des produits testés comme inhibiteurs de corrosion. L'appareillage utilisé est un Perkin-Elmer (TGA 4000). Les mesures ont été réalisées sous flux d'azote gazeux continu, à une vitesse de 5 °C/min entre 25 °C et 300 °C.

II.1.4. Perte de masse

L'essai de perte de masse permet d'évaluer les vitesses de corrosion moyennes en l'absence et en présence d'inhibiteurs dans un environnement corrosif qui simule les conditions de fonctionnement sur le terrain.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. L'acier API 5L-X65

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone API 5L-X65 dont la composition chimique est donnée dans le tableau II-1.

Tableau II-1. *Composition chimique de l'acier API 5L-X65 en % massique*

C (maximum)	Mn (maximum)	P (maximum)	S (maximum)	Ti (maximum)	Fe
0,28	1,45	0,030	0,030	0,06	Bal.

Après attaque métallographique de la surface de l'acier, les différentes phases constitutives du matériau ont pu être mises en évidence. L'attaque a été effectuée en plongeant quelques secondes l'acier préalablement poli dans une solution de « nital » (mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport de 3/100). Une analyse au microscope optique révèle que cet acier présente une microstructure caractéristique d'un acier ferrito-perlitique (figure II-9). Les zones blanchâtres correspondent à la phase α (ferrite

proeutectoïde) et les zones foncées correspondent au mélange eutectoïde (perlite) composé de lamelles intercalées de phase α et de cémentite (Fe_3C). Le pourcentage des deux phases a été quantifié, en utilisant un logiciel Aphelion, qui a abouti à 22 % de perlite et 78 % de ferrite.

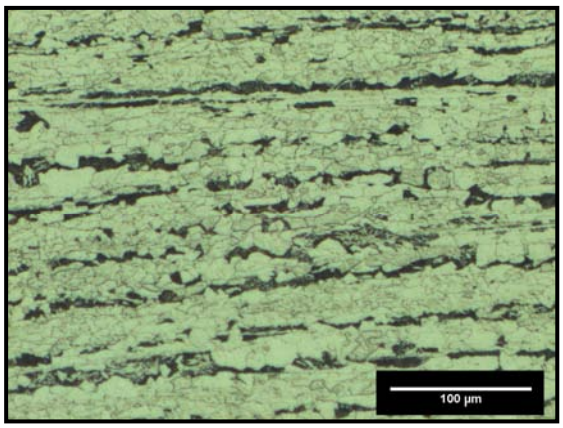


Figure II-9. *Photomicrographie de l'acier au carbone API 5L-X65 réalisée après une attaque au nital*

II.2.2. Milieu électrolytique

La solution agressive est constituée d'une solution de chlorure de sodium (0,5 mol L^{-1}) préparée avec de l'eau permutée. Cette solution a été choisie car sa conductivité est assez proche de celle rencontrée dans les eaux dans lesquelles ce matériau sera exposé.

II.2.3. Formulations inhibitrices

Les formulations testées sont constituées de composés extraits de la plante Aloe Vera. L'Aloe Vera est une plante qui est utilisée pour des applications variées en raison des nombreuses variétés de produits que l'on peut extraire. L'Aloe fait partie des organismes extrêmophiles qui permettent de résister aux conditions sévères de température et de pH. La structure de la feuille est constituée principalement d'une substance transparente gélatineuse (gel) recouverte d'une mince couche de liquide jaune (Acibar). Le tout est protégé pour une écorce externe verte [13]. La composition de l'Aloe Vera est schématisée sur la figure II-10.

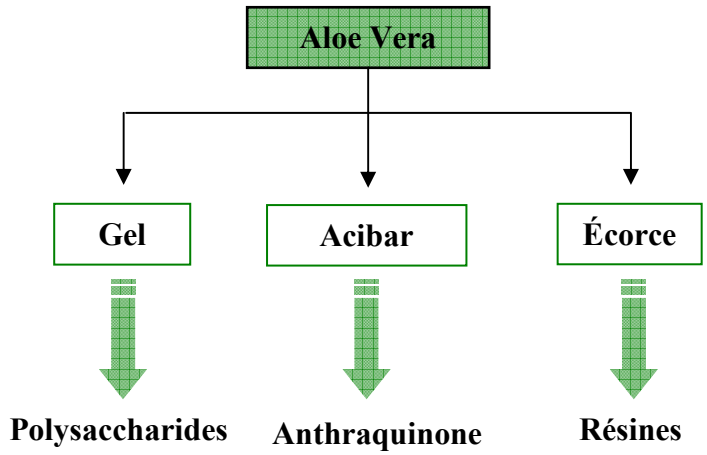


Figure II-10. *Composition principale de l'Aloe Vera*

Les parties les plus utilisés industriellement sont : le gel d'Aloe Vera et l'Acibar. Le gel représente la plus grande partie de la feuille après l'enlèvement de l'écorce. Il est utilisé dans de nombreux domaines, comme par exemple dans l'industrie cosmétique et alimentaire [14]. Sur la figure II-11, le processus d'obtention du gel d'Aloe Vera et de l'Acibar est présenté schématiquement.

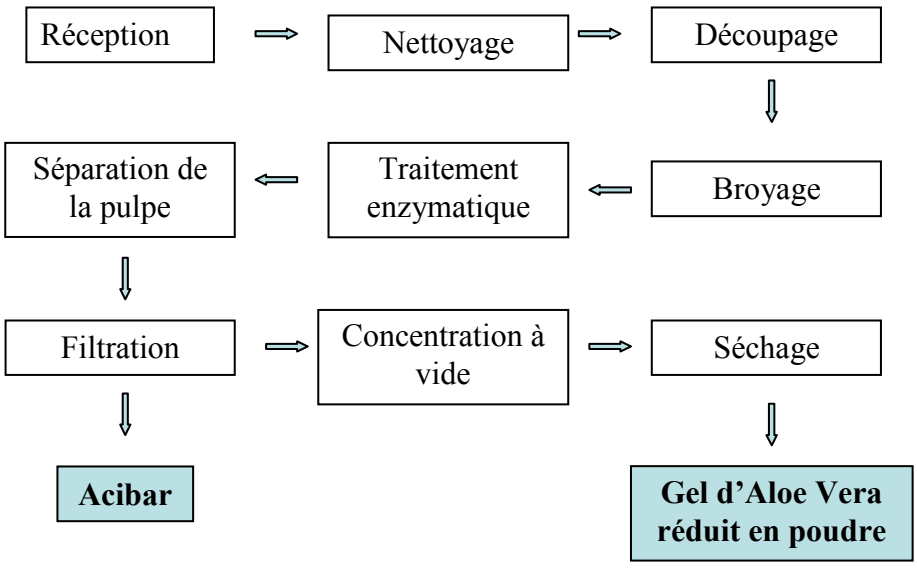
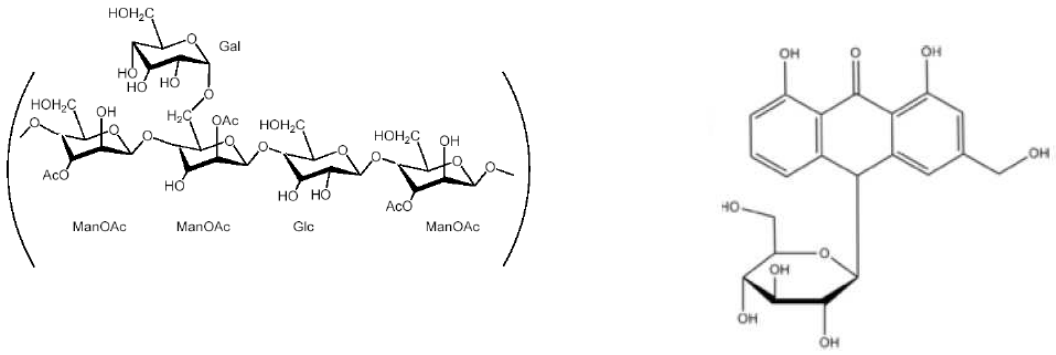


Figure II-11. *Processus d'obtention du gel de l'Aloe Vera et de l'Acibar*

L'analyse de ces composés a montré que le gel est un biopolymère composé de polysaccharides. Ceux-ci sont des hydrocarbures organiques avec des groupements

fonctionnels hydroxyles et carboxyliques. De plus, il a été constaté la présence (traces) d'éléments comme l'azote, le soufre et le phosphore. L'Acibar est constitué par des anthraquinones, formés de (poly) composés aromatiques, qui peuvent être remplacés par un certain nombre de groupes méthyle. Les caractéristiques de ces composés justifient leur utilisation comme traitement multifonctionnel possible, puisque certains produits commerciaux utilisés contre la corrosion, la formation de carbonates et l'apparition d'hydrates de gaz naturel ont ces éléments dans leurs formulations. Les structures proposées pour ces molécules sont présentées sur la figure II-12 [15].



(a) (b)

Figure II-12. *Structures proposées pour les composants principaux de : a) Gel et b) Acibar d'après Taii-Nin et al. [15]*

Récemment, il a été démontré que les produits extraits de l'Aloe Vera présentent une action bifonctionnelle pour empêcher la formation simultanée d'hydrates de gaz naturel et de carbonate de calcium, donc il est intéressant d'évaluer l'efficacité de ces produits en termes de protection contre la corrosion en milieu CO_2. Pour cela, différentes concentrations de chaque composé ont été testées dans une fourchette comprise entre 2000 ppm et 20000 ppm.

Compte tenu du fait que la dodécylamine est recommandée comme inhibiteur de corrosion pour les aciers exposés à un milieu CO_2 [16], ce composé a été aussi testé seul ou en mélange avec les produits extraits de l'Aloe Vera afin d'évaluer un possible effet de synergie entre eux.

La dodécylamine, possède un caractère hydrophobe et un caractère hydrophile. La partie hydrophile est constituée du radical amine et la partie hydrophobe est composée par la chaîne carbonée à 12 atomes (figure II-13).

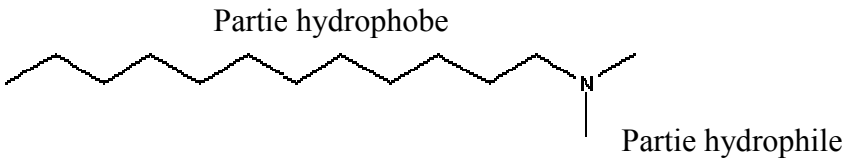


Figure II-13. *Structure de la dodécylamine*

Ce produit a été testé pour deux concentrations : 50 ppm et 500 ppm. Des concentrations plus élevées n'ont pas pu être évaluées parce que ce produit est peu soluble.

II.2.4. Dispositif et protocoles expérimentaux pour les mesures électrochimiques

II.2.4.1. Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés avec une cellule classique en verre pyrex d'une contenance de 250 ml (figure II-14). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

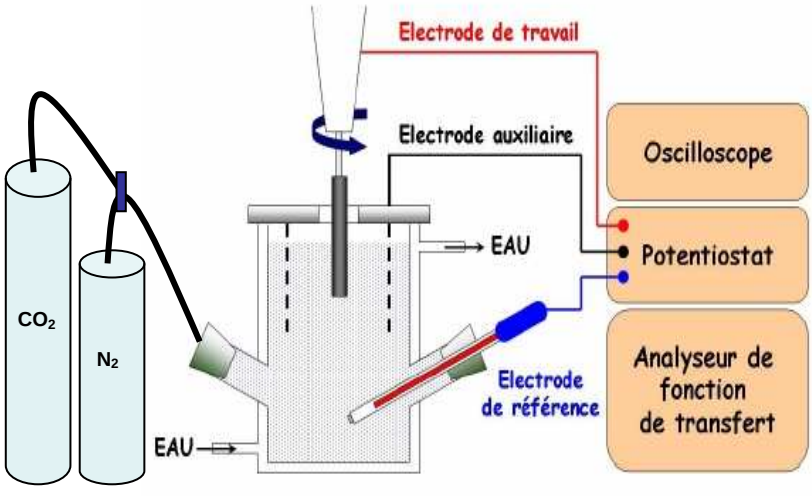


Figure II-14. *Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques*

II.2.4.2. Electrode de travail

L'électrode de travail est constituée d'un barreau cylindrique en acier API 5L-X65 de 1 cm^2 de section droite prélevé sur un tube pour le transport du pétrole, vissé sur un axe de rotation constituant l'électrode à disque tournant. La surface latérale du cylindre a été revêtue d'une gaine thermo-rétractable étanche afin d'exposer à la solution agressive seulement la section droite de l'électrode. Avant chaque manipulation, l'électrode a été polie à l'aide de papiers de carbure de silicium du grade 320 au grade 1600.

L'électrode à disque tournant (EDT) a été choisie car elle constitue un dispositif bien adapté pour l'étude des phénomènes de transport de matière. Ceci garantit le renouvellement de la solution vers l'interface métallique tout en créant une agitation constante et homogène. L'électrode à disque tournant permet ainsi de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle.

II.2.4.3. Electrode de référence et contre-électrode

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) Radiometer-Tacussel, schématisée par la séquence électrochimique Hg / Hg_2Cl_2 / KCl_{sat}. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. La contre-électrode est constituée d'une grille de platine de grande surface.

Les trois électrodes de la cellule électrochimique sont reliées à l'ensemble Solartron qui constitue la chaîne de mesure. Celle-ci est composée d'une interface électrochimique modèle 1286 et d'un analyseur de fonction de transfert modèle 1250. L'ensemble est piloté par un ordinateur. Le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail le potentiel ou le courant selon le type de contrôle choisi (potentiostatique ou galvanostatique) et l'analyseur de fréquence permet de calculer l'impédance électrochimique. Ce dernier est composé d'un générateur et d'un analyseur. Le premier envoie le signal de perturbation au potentiostat et le deuxième calcule la fonction de transfert $\Delta E / \Delta I$ du système. Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées au moins deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.

II.2.4.4. Protocole des mesures électrochimiques

Avant chaque mesure électrochimique, le protocole suivant à été utilisé :

a) Bullage d'azote gazeux (N_2) de haute pureté pendant 30 minutes dans la solution de NaCl afin d'éliminer l'oxygène.
b) Saturation de la solution de NaCl avec CO_2 gazeux (une heure de bullage avec un flux de 10 mm Hg).
c) Mesure du pH de la solution.
d) et débit de CO_2 maintenu constant (10 mm Hg) tout au long de l'expérience.

- **Suivi de potentiel de corrosion**

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) a été suivi pour chacune des conditions évaluées. Toutes les valeurs de E_{corr} sont référencées par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

- **Impédance électrochimique**

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, après différents temps d'immersion, pour différentes températures et pour différentes vitesses de rotation. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 65 kHz - 30 mHz avec huit points par décade et une amplitude de 15 mV. Le paramètre d'amplitude de perturbation a été préalablement optimisé.

- **Courbes courant-tension**

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différents temps d'immersion, pour différentes températures et pour différentes vitesses de rotation de l'électrode d'acier API 5L-X65. Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -1 V/ECS à -0,4 V/ECS à la vitesse de balayage de 0,1667 mV/sec.

- **Courbes de Levich : I vs $\Omega^{1/2}$**

Pour obtenir les courbes de type Levich, un potentiel cathodique de -0,8 V/ECS a été imposé à l'électrode de travail, après avoir maintenu l'électrode pendant différents temps d'immersion au potentiel de corrosion. Puis, la vitesse de rotation de l'électrode a été modifiée et la valeur de la densité du courant a été relevée après 5 minutes de stabilisation.

II.2.5. Dispositif et protocoles expérimentaux pour les analyses de pertes de masse

Les échantillons ont été préparé avec l'acier API 5L-X65 en suivant la norme ASTM G1 (voir annexe 1) [17]. Les tests ont été effectués deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais en utilisant une solution 0,5 M de NaCl, une température de 25 °C, 120 heures d'immersion et une pression de CO_2 de 1,03 bar. De l'azote a été ensuit ajouté au système pour obtenir une pression finale de 103 bars. Après la durée de l'essai, l'autoclave est dépressurisé et les échantillons sont enlevés, pour ensuite éliminer les produits de corrosion et déterminer le poids final en utilisant la technique décrite dans la norme ASTM G1 [17]. Enfin, la vitesse de corrosion est déterminée en suivant le protocole décrit dans la norme Standard RP-0775 (voir annexe 2) [18]. Le dispositif expérimental est montré sur la figure II-15.

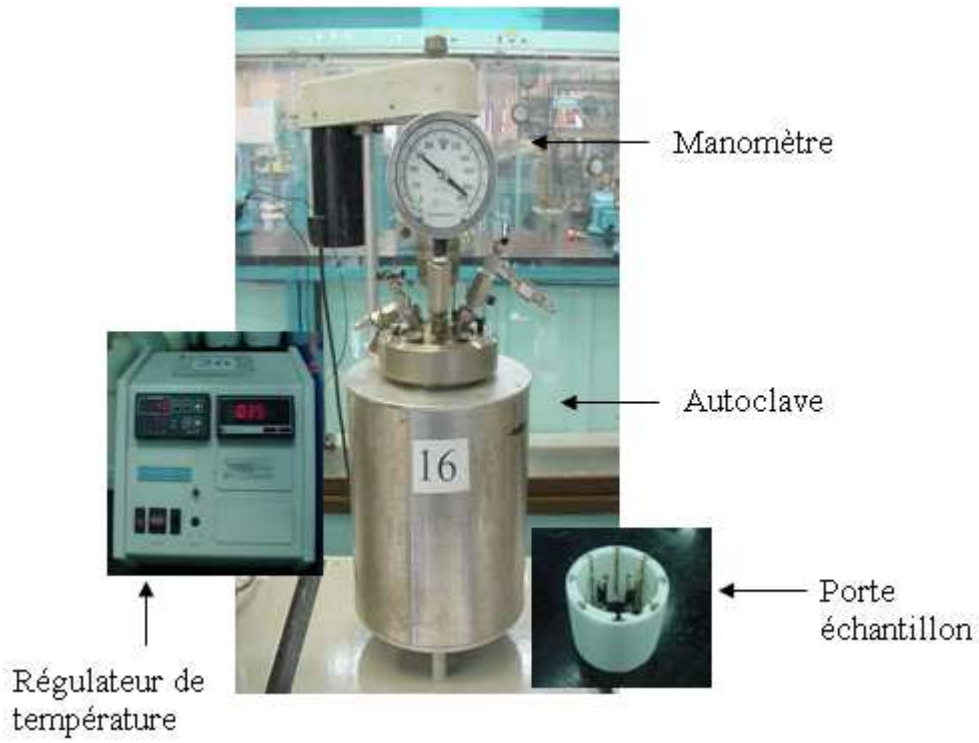


Figure II-15. *Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de perte de masse*

II.3. Références bibliographiques

[1] M. Stern, L. Geary, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.

[2] C. Gabrielli. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Solartron Schlumberger technical Report 004/83 (1984).

[3] A.J. Bard, L.R. Faulkner. Electrochemical Methods. John Wiley and Sons, New York (1980).

[4] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Electrochemical Corrosion testing, ASTM STP 727 (1981).

[5] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997) 12.

[6] V.W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. (2007) 154.

[7] J. Newman, J. Electrochem. Soc. (1970) 117.

[8] S. Amokrane, J.P. Badiali, Modern aspects of electrochemistry: Analysis of the capacitance of the metal-solution interface (1992) 22.

[9] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade et H. Takenouti. Surface Technology, 4 (1976) 237.

[10] M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet. J. Electrochem. Soc. 153 (4) (2006) B129.

[11] Ch. Blanc, Y. Roques, G. Mankowski. Corros. Sci., 40 (1998) 1019.

[12] V. Guillaumin, G. Mankowski, Corros. Sci., 41 (1999) 421.

[13] N. Ramírez. Tesis: Evaluación del efecto protector de recubrimientos de aloe utilizando diagramas de impedancia electroquímica. Centro de Investigaciones Tecnológicas (CITEC). Programa de Ingeniería Química. Área de Tecnología. Punto Fijo Estado Falcón. (2003).

[14] B. Sánchez, L. Chacón, R. Trujillo. Tesis: Estudio de competitividad en el estado Lara. Sector cultivo de la sábila (2001).

[15] J. Taii-Nin, D.A. Williamson, K. M. Yates, W. J. Goux. Chemical Characterization of the Immunomodulating Polysaccharide of Aloe vera L. The University of Texas at Dallas (2004).

[16] M. Foss, E. Gulbrandsen, J. Sjöblom, NACE Internacional, paper No.08343 (2008).

[17] ASTM International. ASTM G1: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. West Conshohocken (2003)

[18] NACE Standard RP-0775, Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilflield Operations (2005).

Chapitre III. Etude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L-X65 en milieu CO_2 - Evaluation de différents variables opérationnelles

Ce chapitre est consacré à l'évaluation de variables opérationnelles qui ont une influence assez marquée sur la cinétique du processus de corrosion par CO_2. Parmi celles-ci, l'effet du temps d'immersion, de la vitesse de rotation de l'électrode de travail et de la température ont été étudiées. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et d'analyses de surface ont été réalisés. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion pour les différentes conditions expérimentales a été déterminée afin de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres sur le phénomène de corrosion par le CO_2.

Sommaire

III.1. Effet de la vitesse de rotation et du temps d'immersion 52
III.1.1. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps 52
III.1.2. Courbes de polarisation 52
III.1.3. Courbes de Levich 56
III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) 58
III.1.4.1.Mesures indépendantes 58
III.1.4.2.Mesures consécutives 62

III.2. Effet de la température 65

III.3. Vitesses de corrosion obtenues à partir des résultats électrochimiques 69

III.4. Caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage 73

III.5. Conclusions 77

III.6. Références bibliographiques 78

III.1. Effet de la vitesse de rotation et du temps d'immersion

III.1.1. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) a été mesuré au cours de l'immersion de l'acier dans la solution agressive pour trois vitesses de rotation de l'électrode de travail (400, 1000 et 1600 $tr.min^{-1}$) (figure III-1). Pour cette série d'essais, la température a été fixée à 25°C. On observe que l'évolution de E_{corr} est assez comparable pour les trois vitesses de rotation : le potentiel de corrosion se déplace vers des potentiels plus cathodiques pendant les 10 premières heures d'immersion et reste relativement stable autour de -0,7 V/ECS. Ce résultat suggère que le potentiel de corrosion est peu sensible aux variations des conditions hydrodynamiques.

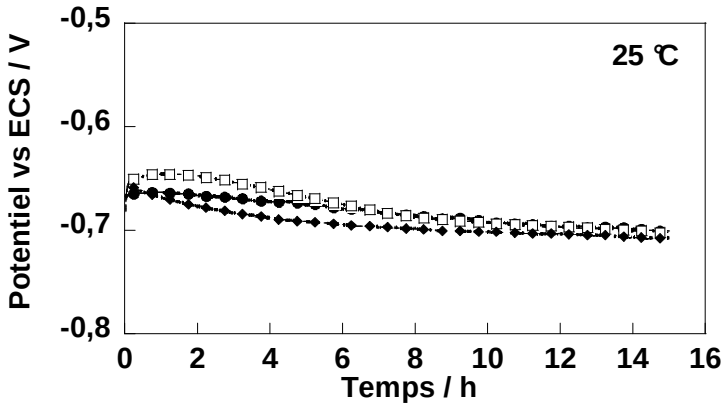


Figure III-1. *Effet de la vitesse de rotation sur le potentiel de corrosion de l'acier API 5L-X65 dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 : (●) 400 $tr.min^{-1}$, (□) 1000 $tr.min^{-1}$, (♦) 1600 $tr.min^{-1}$*

III.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont montrées sur la figure III-2. Celles-ci ont été obtenues après 2, 6 et 15 heures d'immersion à E_{corr} et pour différentes vitesses de rotation de l'électrode de travail à une température de 25°C.

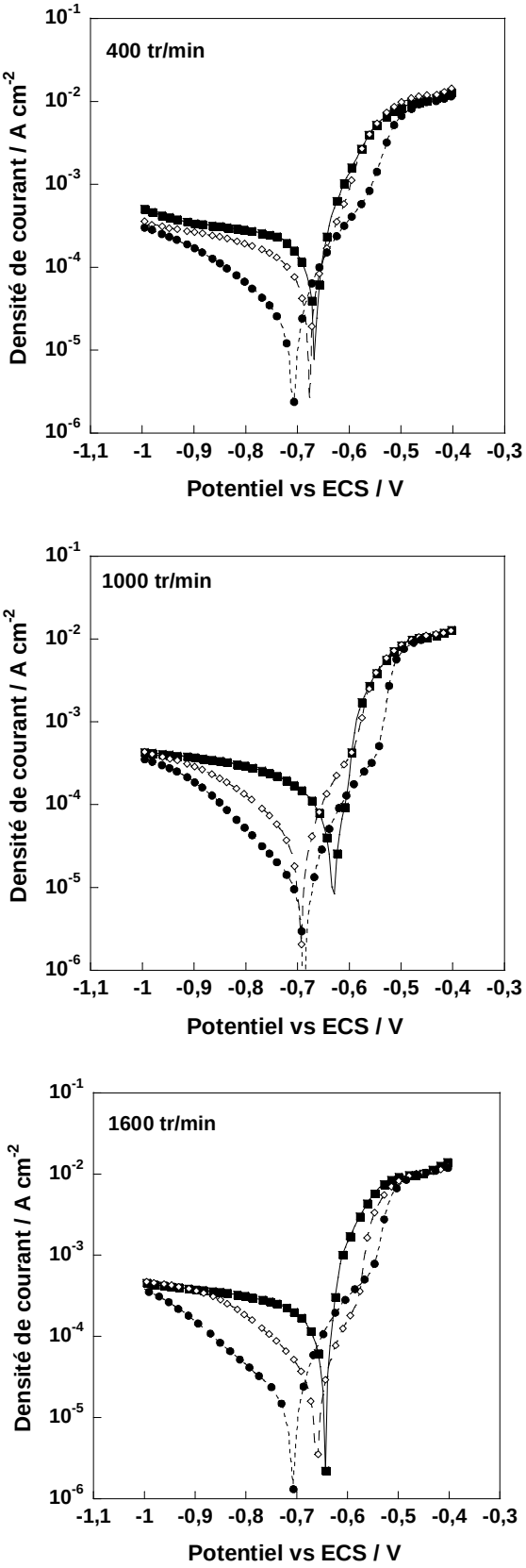


Figure III-2. *Courbes courant-tension obtenues pour trois vitesses de rotation et différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 :*
(■) 2 heures, (◊) 6 heures, (●) 15 heures

Dans le domaine anodique, correspondant à la cinétique de dissolution du métal, les courbes de polarisation sont assez proches pour 2 et 6 heures d'immersion et pour les faibles vitesses de rotation (400 et 1000 $tr.min^{-1}$). En revanche, après 15 heures d'immersion, une diminution du courant est observée. De plus, pour une surtension anodique d'environ 200 mV, un plateau de courant autour de 10 mA/cm^2 est observé. Ce plateau suggère la présence d'une couche de produits de corrosion qui bloque partiellement la dissolution de l'acier. Ce comportement est similaire à celui observé par Linter et Burstein [1] sur un acier de composition similaire. Ils ont observé une diminution de la densité de courant anodique qu'ils attribuent à la présence d'un régime semi-passif. Le phénomène de passivation serait lié à l'augmentation de la concentration des cations ferreux (Fe^{+2}) comme produit de la dissolution du métal ; ainsi, quand la limite de solubilité de cette espèce à l'interface métal / électrolyte est atteinte, la précipitation d'un film de produits de corrosion sur la surface de l'électrode se produit qui diminue la vitesse de corrosion du métal. Cette zone de pré-passivation se rattacherait à la formation de produits de corrosion peu protecteurs, tels que $Fe(HCO_3)$ et $FeCO_3$.

Dans le domaine cathodique, les densités de courant diminuent fortement lorsque le temps d'immersion augmente pour les trois vitesses de rotation étudiées. Après 2 heures d'immersion, un courant limite (i_{lim}), environ à 150 mV au-dessous du potentiel de corrosion, est atteint ce qui indique que la cinétique cathodique est contrôlée par la diffusion du proton H^+ en accord avec les travaux de Linter *et al.* [1] et Remita *et al.* [2]. Cependant, pour 6 et 15 heures d'immersion, on observe un changement de pente, ce qui montre que la cinétique cathodique devient contrôlée par le transfert de charge. On peut attribuer ce changement de mécanisme à la formation d'une couche de produits de corrosion qui bloque la surface au fur et à mesure que le temps d'immersion et la vitesse de rotation augmentent.

Les courbes de polarisation ont été utilisées pour déterminer graphiquement les valeurs de i_{corr}, E_{corr}, βa et βc. La figure III-3 illustre un exemple de détermination de ces paramètres. L'ensemble des valeurs obtenues pour les différentes courbes sont reportées dans le tableau III-1.

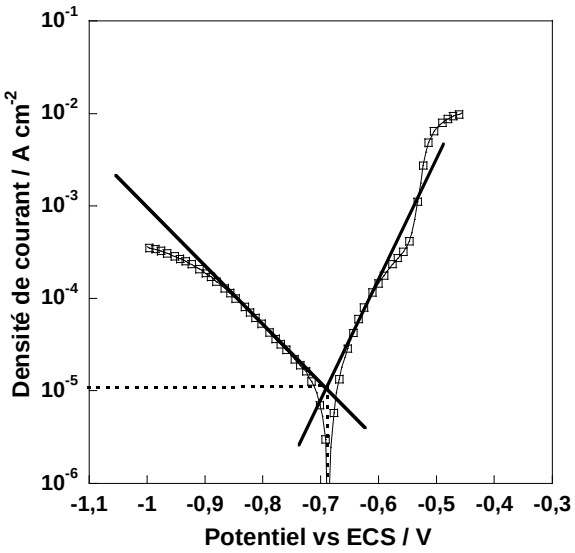


Figure-III.3. *Exemple de détermination des pentes de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c), du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}) pour 15 heures d'immersion et 1000 tr.min^{-1} (E_{corr} = 0,69 V/ECS, i_{corr} = 11μA/cm^2, β_a = 69 mV/déc et β_c = 165 mV/déc)*

Tableau III.1. *Paramètres obtenus à partir des courbes courant-tension pour différentes vitesses de rotation et différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2*

Vitesse de rotation / tr.min^{-1}	Temps d'immersion / h	E_{corr} V/ECS	I_{corr} μA/cm^2	β_a mV/déc	β_c mV/déc
400	2	-0,67	215	80	-
	6	-0,67	125	71	-
	15	-0,71	32	104	250
1000	2	-0,63	202	56	-
	6	-0,69	41	75	193
	15	-0,69	11	69	165
1600	2	-0,64	250	66	-
	6	-0,66	35	58	183
	15	-0,71	16	79	194

De manière générale, on peut voir qu'en fonction du temps d'immersion les valeurs de E_{corr} se déplacent légèrement vers des valeurs plus négatives. Ceci est accompagné d'une forte diminution des courants de corrosion (i_{corr}). Les valeurs des pentes de Tafel anodiques se situent entre 56 et 104 mV/déc, sans montrer de variation définie avec les paramètres étudiés. Bien que ces valeurs se trouvent dans une fourchette large, elles sont en accord avec celles valeurs reportées dans la littérature. En effet, les pentes anodiques associées à la dissolution du fer en milieu CO_2 varient entre 30 et 180 mV/dec [3-5]. Récemment, Farelas *et al.* [6] ont trouvé des valeurs de 40 mV dec^{-1} et 120 mV dec^{-1} pour βa et βc respectivement tandis que Zhang et Cheng [7] reportent des valeurs de 60 mV dec^{-1} et 135 mV dec^{-1}. Les différences entre ces valeurs sont attribuées à la variation locale du pH dans la structure rémanente de cémentite après la dissolution métallique ou à la formation de couples galvaniques entre la ferrite et la cémentite. Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques se situent entre 165 et 250 mV/déc. Pour les temps d'immersion courts, la réaction cathodique est contrôlée par le transport de matière et la valeur de β_c tend vers l'infini.

III.1.3. Courbes de Levich

Pour avoir une meilleure compréhension de l'influence de la vitesse de rotation sur la cinétique d'électrode, les courbes de I vs $\Omega^{1/2}$ ont été obtenues sur le plateau de diffusion cathodique à un potentiel de -0,87 V/ECS (figure III-4). Deux protocoles ont été utilisés : la courbe (1) a été obtenue après 2 heures d'immersion au potentiel de corrosion et pour une vitesse de rotation de 400 $tr.min^{-1}$. La courbe (2) a été obtenue après 2 heures d'immersion au potentiel de corrosion mais pour une vitesse de rotation de 1600 $tr.min^{-1}$. Puis, le potentiel cathodique a été appliqué et la vitesse de rotation (Ω) a été changée dans le sens ascendant ou descendant respectivement. Pour chaque vitesse de rotation, le courant cathodique a été relevé après 5 min de stabilisation. On peut observer que dans les deux cas les densités de courant augmentent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation. Ce comportement indique que la cinétique cathodique est uniquement contrôlée par le transport des protons du sein de la solution vers la surface métallique [8, 9]. Il faut souligner que les densités de courant sont légèrement plus faibles en suivant le protocole 2. Ces résultats, confirmés par plusieurs mesures, suggèrent que les produits de corrosion se déposent sur la surface de l'acier en plus grande quantité et/ou d'une manière plus homogène quand la vitesse de rotation est plus élevée.

Il faut remarquer que les courbes ne passent pas par l'origine. Ce comportement met en évidence l'existence d'une composante non diffusionnelle dans le courant mesuré. En effet, il a été démontré que cette contribution du courant cathodique n'est pas de nature cinétique mais il est une conséquence de l'effet tampon induit par la présence de CO_2 dissous dans la solution [2].

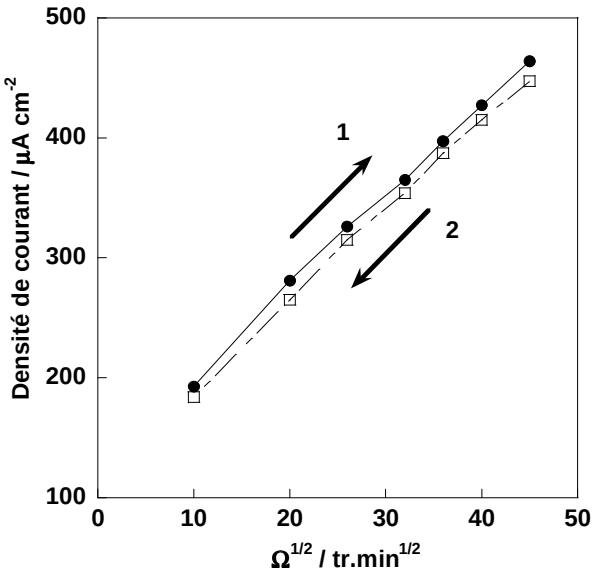


Figure III-4. *Courbes I vs $\Omega^{1/2}$ obtenues à -0,87 V/ECS après 2 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans la solution saturée en CO_2 : (●) 400 tr.min^{-1}et une vitesse de rotation ascendante et (□) à 1600 tr.min^{-1}et une vitesse de rotation descendante*

Pour évaluer l'effet du temps d'immersion, les courbes de Levich ont été tracées après différents temps d'immersion en suivant le protocole 1. Les résultats sont regroupés sur la figure III.5. Comme il a été montré dans la figure précédente (figure III-4), les densités de courant augmentent avec la racine carrée de la vitesse de rotation indépendamment du temps d'immersion. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la quantité de H^+ arrivant sur la surface métallique [1, 2].

D'autre part, on observe que les densités de courant cathodiques diminuent fortement avec le temps d'immersion. Cela suggère la formation progressive d'une couche de produits de corrosion, qui bloquerait partiellement la surface de l'électrode en diminuant la surface active disponible pour la réduction du proton. De plus, on note que pour 2 et 4 heures d'immersion, les densités de courant augmentent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode mais pour 6 et 15 heures d'immersion les courbes ne sont plus linéaires et deux

portions de droites peuvent être observées. Au-dessus de 1000 tr.min^{-1}, l'augmentation du courant est plus forte lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente. Une élimination mécanique d'une certaine partie des produits de corrosion due à l'effet hydrodynamique peut expliquer ce comportement. You *et al.* [10] ont clairement vu que dans le cas de la corrosion du fer pur dans une solution neutre, des produits de corrosion peu adhérents sont éliminés par l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui a pour effet d'augmenter les valeurs du courant.

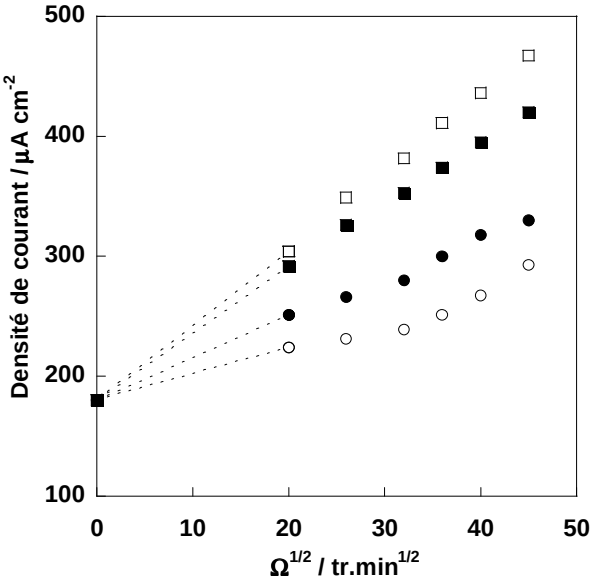


Figure III-5. *Courbes I vs $\Omega^{1/2}$ obtenues à -0,87 V/ECS, en utilisant une vitesse de rotation initiale de 400 tr.min^{-1} pour différents temps d'immersion au potentiel de corrosion : (□) 2 heures, (■) 4 heures, (●) 6 heures, (○) 15 heures*

III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.1.4.1. Mesures indépendantes

La figure III-6 montre les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion après 2, 6 et 15 heures d'immersion pour les trois vitesses de rotation ; chaque mesure a été effectuée de manière indépendante. Les spectres ont la même allure quel que soit le temps d'immersion et la vitesse de rotation. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'un début de boucle inductive à basses fréquences. Cette allure est typiquement observée sur les diagrammes d'impédance obtenus pour des aciers au carbone en présence de CO_2 [7-12].

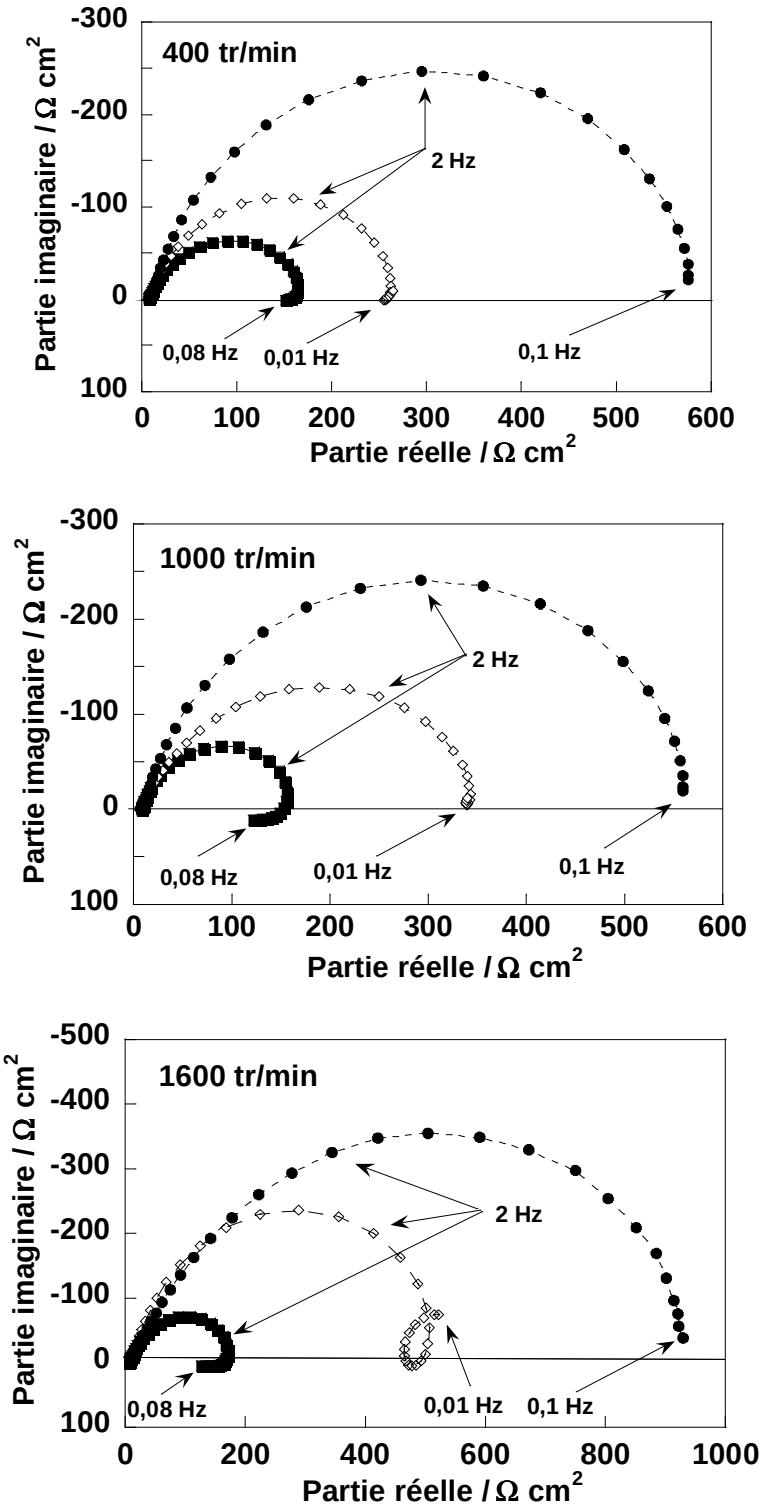


Figure III-6. *Diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel de corrosion pour différentes vitesses de rotation et différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 : (■) 2 heures, (◊) 6 heures, (●) 15 heures*

La boucle capacitive observée à moyennes fréquences est généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charge sur le métal nu ou dans les pores

d'une couche de produits de corrosion déposés sur la surface métallique. La boucle inductive, fréquemment observée sur les spectres d'impédance des aciers au carbone dans des solutions saturées avec CO_2 [13, 14], est attribuée aux processus de relaxation d'espèces adsorbées à l'interface, dans ce cas : l'ion hydronium, l'ion bicarbonate ou l'acide carbonique [12, 15]. Il faut souligner que pour 6 heures d'immersion, la boucle inductive tend à se fermer sur elle-même en donnant naissance à une autre boucle capacitive qui indique la transition active-passive du métal [13], ce qui est plus évident à 1600 $tr.min^{-1}$. La boucle inductive tend à disparaître lorsque le temps d'immersion augmente (15 heures). Zhang et Cheng [7] et Farelas *et al.* [6] ont attribué la disparition de la boucle inductive pour les longues périodes d'immersion à une grande quantité de produits de corrosion qui recouvre l'électrode et qui protège la surface. Ces résultats confirment ceux obtenus à partir des courbes de polarisation, suggérant que des produits de corrosion se déposent sur la surface métallique. On peut observer que l'amplitude des diagrammes est affectée par les deux variables étudiées. Plus particulièrement, la taille de la boucle capacitive augmente avec le temps d'immersion, ce qui est plus marqué à 1600 $tr.min^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec la diminution du courant observée sur les courbes courant-tension (tableau III-2), ce qui indique une diminution de la surface active.

La première boucle capacitive des diagrammes d'impédance peut être analysée en utilisant un simple circuit équivalent composé de la résistance d'électrolyte, R_e, en série avec une résistance de transfert de charge, R_T, en parallèle avec une capacité, C. Pour prendre en compte le comportement non-idéal de l'interface, la capacité est classiquement remplacée par un élément de phase constante (CPE) [16].

Les valeurs des résistances liées à la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes ; les valeurs de Q et α ont été déterminées graphiquement [17]. Les valeurs des différents paramètres sont reportées dans le tableau III-2. Comme nous l'avons observé sur la figure III-6, la valeur de R_T augmente avec le temps d'immersion. Les valeurs de α sont relativement faibles (entre 0,71 et 0,78) et les valeurs de Q sont relativement élevées. De façon assez surprenante, les valeurs de α et Q ne dépendent pas du temps d'immersion ni de la vitesse de rotation, même si les produits de corrosion accumulés sur la surface du métal augmentent avec le temps d'immersion. Le paramètre Q ne peut pas être considéré comme une capacité, car les valeurs de α s'écarte fortement de l'unité. Hirschorn *et*

al. [18] ont récemment publié que la capacité effective C_{eff}, peut être estimée en utilisant les formules mathématiques suivantes à partir du CPE [16, 19].

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} (R_e R_T/R_e + R_T)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad \text{(Eq. III-1)}$$

ou

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} R_f^{(1-\alpha)/\alpha} \quad \text{(Eq. III-2)}$$

C est exprimé en Farads.

L'équation III-1 peut être utilisée quand on considère des variations de propriétés sur la surface de l'électrode (distribution 2D) alors que l'équation III-2 correspond à une distribution des constantes de temps perpendiculairement à la surface (distribution 3D). Comme l'ont souligné Hirschorn *et al.* [18], le choix de la bonne formule doit correspondre au système que l'on étudie. Dans cette étude, le choix de l'une des équations n'est pas évident et dans un premier temps, C_{eff} a été calculée en utilisant les deux équations. Les valeurs de C^1_{eff} et C^2_{eff} calculées à partir des équations III-1 et III-2 respectivement, sont données dans le tableau III-1. On note que les deux valeurs calculées de C^1_{eff} et C^2_{eff} sont inférieures aux valeurs de Q. Avec l'équation III-2, les valeurs de C^1_{eff} sont inférieures à 100 µF cm^{-2} tandis qu'avec l'équation III-3, les valeurs de C^2_{eff} sont comprises entre 150 et 300 µF cm^{-2}. Les valeurs de Q, C^1_{eff} et C^2_{eff} sont les plus faibles pour 1600 $tr.min^{-1}$ et 15 heures d'immersion. En accord avec l'augmentation des valeurs de la résistance qui reflète la diminution de la surface active par les produits de corrosion, ceci pourrait aussi indiquer une amélioration des propriétés protectrices de la couche formée sur la surface du métal en fonction du temps d'immersion et la vitesse de rotation. La valeur de C^1_{eff} est du même ordre de grandeur que celui d'une capacité de double couche, tandis que les valeurs de C^2_{eff} sont plus élevées. En conséquence, si les valeurs R_T sont supposées représenter le processus de transfert de charge, la valeur de C^1_{eff} devrait être prise en compte avec une distribution 2D des résistances.

Tableau III-2. *Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour différents temps d'immersion et différentes vitesses de rotation* (mesures indépendantes)

Vitesse de rotation $tr.min^{-1}$	400			1000			1600		
Temps d'immersion / h	2	6	15	2	6	15	2	6	15
R_T $\Omega\ cm^2$	163	259	559	143	338	555	150	522	959
α	0,75	0,74	0,71	0,76	0,73	0,78	0,74	0,77	0,74
Q $M\Omega^{-1}\ cm^{-2}\ s^{\alpha}$	459	544	464	445	337	440	410	219	245
C^1_{eff} $\mu F\ cm^{-2}$	68	77	45	82	36	86	52	32	27
C^2_{eff} $\mu F\ cm^{-2}$	193	273	267	195	151	296	157	115	147

III.1.4.2. Mesures consécutives

La figure III-7 montre les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion après 2 et 15 heures d'immersion. Les mesures ont été effectuées de manière consécutive. Après 2 heures et 15 heures d'immersion à 400 $tr.min^{-1}$, la mesure d'impédance a été réalisée, puis la vitesse de rotation a été augmentée en laissant le système se stabiliser pendant 5 min avant de retracer le nouveau diagramme d'impédance. Ce protocole a été utilisé afin d'étudier la part des produits de corrosion et celle du transport de matière sur les diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion.

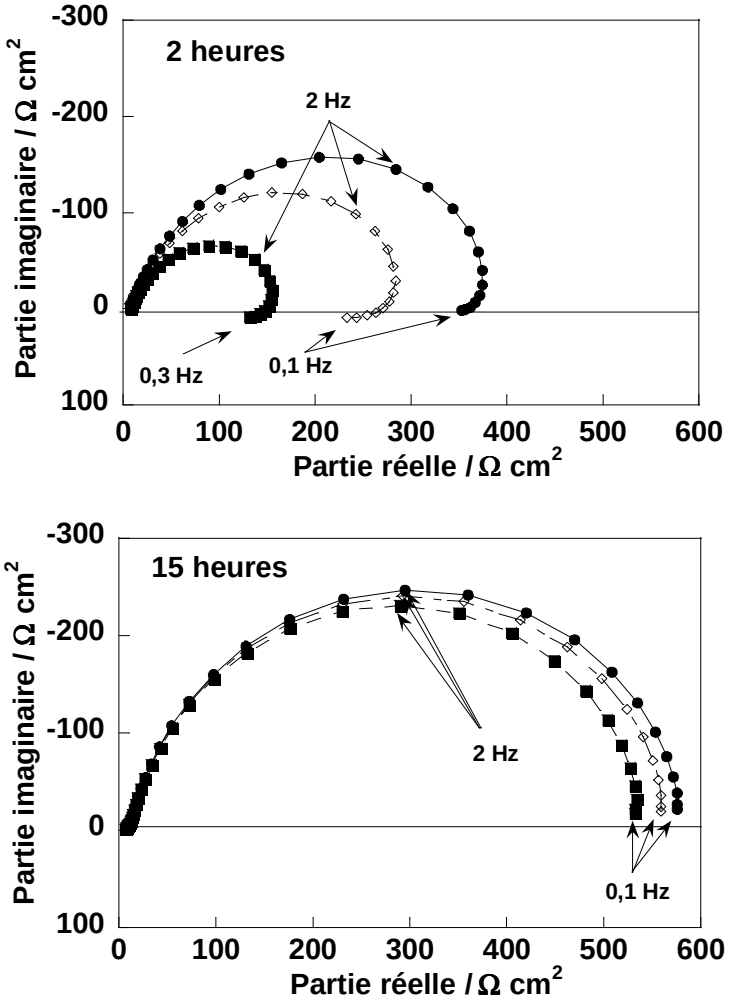


Figure III-7. *Diagrammes d'impédance électrochimique relevés consécutivement au potentiel de corrosion après 2 et 15 heures d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 : (●) 400 tr.min^{-1}, (◊) 1000 tr.min^{-1}, (■) 1600 tr.min^{-1}*

Quel que soit le temps d'immersion on observe une diminution de la taille de la boucle capacitive quand la vitesse de rotation augmente ; néanmoins, ce comportement est beaucoup moins marqué après 15 heures d'immersion. Ces résultats sont en accord avec le changement de mécanisme observé sur les courbes de polarisation présentées sur la figure III-2 où la cinétique cathodique évoluait d'un contrôle purement diffusionnel à un contrôle par le transfert de charge avec le temps d'immersion. Ainsi, la diminution de la taille de la boucle capacitive observée pour 2 heures d'immersion est due à une augmentation de la vitesse de réduction du H^+ sur la surface de l'électrode. Après 15 heures d'immersion, la surface métallique est largement recouverte par les produits de corrosion qui limitent la réduction du H^+ malgré l'augmentation de la vitesse de rotation.

Les valeurs des différents paramètres extraits des diagrammes d'impédance sont reportées dans le tableau III-3. Comme nous l'avons observé sur la figure III-7, la valeur de R_T augmente avec le temps d'immersion et diminue quand de la vitesse de rotation augmente. Pour chaque temps d'immersion les valeurs de α, Q et C^1_{eff} sont relativement constantes quelles que soient les conditions expérimentales. Les résultats obtenus pour le paramètre C^1_{eff} calculé à partir des valeurs de Q permet d'interpréter cette valeur comme une valeur de capacité de double couche ($C^1_{eff} = C_{DC}$). On peut noter que pour 2 heures d'immersion à mesure que la vitesse de rotation augmente les valeurs de R_T diminuent et les valeurs de Q et de C_{DC} augmentent, tandis que pour 15 heures d'immersion touts les paramètres sont relativement constants.

Il faut remarquer que le pH a été mesure toujours avant et après chaque essai électrochimique et les valeurs se trouvent entre 3,7 et 4.

Tableau III-3. *Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour différents temps d'immersion et différentes vitesses de rotation (*mesures consécutives)

Temps d'immersion / h	2			15		
Vitesse de rotation $tr.min^{-1}$	400	1000	1600	400	1000	1600
R_T $\Omega\ cm^2$	374	282	155	576	559	532
α	0,78	0,78	0,76	0,79	0,79	0,79
Q $M\Omega^{-1}\ cm^{-2}\ s^{\alpha}$	266	277	370	301	303	306
C_{DC} $\mu F\ cm^{-2}$	46	49	58	58	58	59

III.2. Effet de la température

Ce paramètre est parmi ceux qui ont une influence importante sur la résistance à la corrosion des aciers au carbone dans des environnements contenant du CO_2 [20-22]. Pour l'étude de l'effet de la température, les essais ont été réalisés avec une vitesse de rotation de 1000 $tr.min^{-1}$ et deux temps d'immersion de 2 heures et 15 heures. Deux températures ont été testées : 40 et 60°C. Les courbes de polarisation sont montrées sur la figure III-8. On peut observer que E_{corr} est indépendant de la variation de la température, néanmoins les courbes anodiques et cathodiques sont affectées. Pour un temps d'immersion de 2 heures, les résultats montrent que les densités de courant augmentent avec la température. En revanche, pour un temps d'immersion de 15 heures, un comportement inverse est observé. Les courbes de polarisation ont été utilisées pour déterminer graphiquement les valeurs de i_{corr}, E_{corr}, βa et βc. L'ensemble des valeurs obtenues pour les différentes courbes sont reportées dans le tableau III-4. De manière générale, on peut voir que pour 2 heures d'immersion il y a une forte augmentation des densités de courant de corrosion lorsque la température augmente de 40 °C à 60 °C. Pour 15 heures d'immersion les valeurs de i_{corr} sont faibles et diminuent fortement lorsque la température augmente. Par ailleurs, on peut voir que les valeurs de pentes de Tafel anodiques restent relativement constantes pour 2 heures et 15 heures d'immersion, tandis que les pentes de Tafel cathodiques changent avec la température. Ces résultats indiquent que le processus de corrosion est principalement contrôlé par le blocage de sites cathodiques par les produits de corrosion car seulement les pentes cathodiques sont modifiées par une augmentation de la température.

D'autre part, on peut noter que la température induit une diminution des pentes anodiques et cathodiques au cours du temps d'immersion, ce qui n'a pas été observé pour les essais réalisés a 25 °C. Il semblerait donc que le rôle des sites anodiques et cathodiques sur la cinétique de corrosion est mieux défini avec une augmentation de la température.

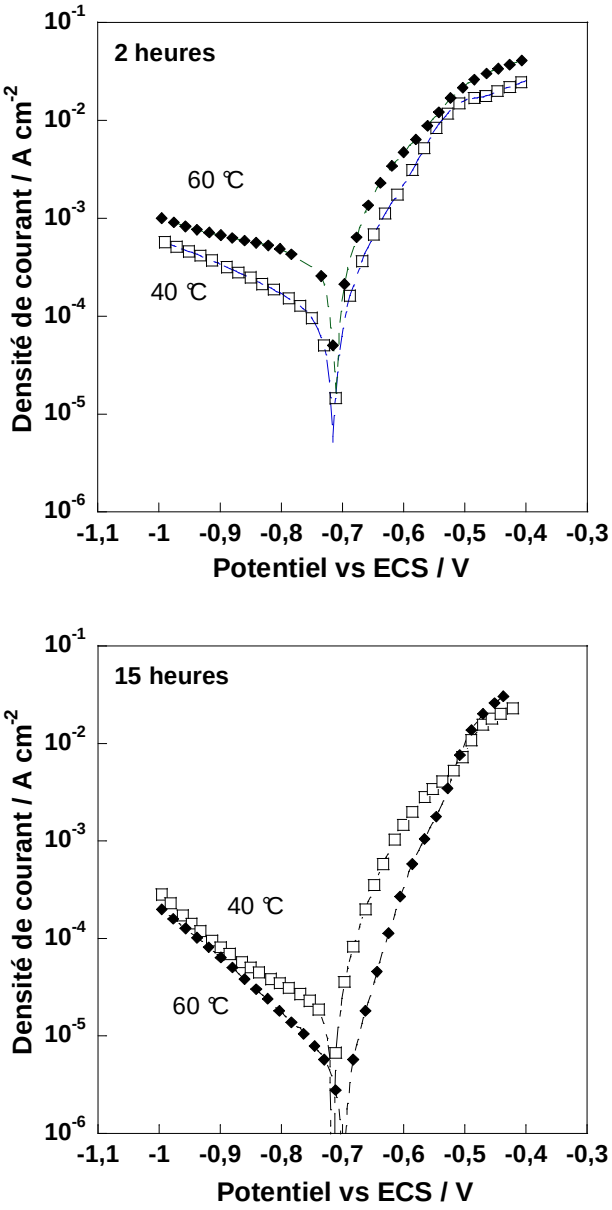


Figure III-8. *Courbes courant-tension obtenues pour deux températures à une vitesse de rotation de 1000 tr.min^{-1} et après 2 et 15 heures d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 : (□) 40°C, (♦) 60°C*

Tableau III-4. *Paramètres obtenus à partir des courbes courant-tension pour différentes températures à 1000 tr.min^{-1} et deux temps d'immersion (2 heures et 15 heures) dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2*

Temps d'immersion / h	Température °C	E_{corr} V/ECS	I_{corr} µA/cm^2	β_a mV/déc	β_c mV/déc
2	40	-0,72	110	90	370
	60	-0,71	354	90	650
15	40	-0,72	17	50	280
	60	-0,70	5	60	180

La figure III-9 présente les diagrammes d'impédance obtenus pour les deux températures. Les résultats montrent que l'allure des diagrammes n'est pas modifiée par ce paramètre. Il faut remarquer que la taille de la boucle capacitive augmente pour 15 heures d'immersion, en accord avec les résultats obtenus à partir des mesures stationnaires. Ces résultats indiquent que la formation d'une couche de produits de corrosion sur la surface de l'acier est favorisée pour des températures plus élevées et pour les plus longs temps d'immersion. En effet, lorsque la température augmente, la dissolution du fer est favorisée, le produit de solubilité (K_s) du carbonate de fer diminue et la stabilité des carbonates augmente. Ainsi, pour 15 heures d'immersion, le temps est suffisamment long pour permettre la formation d'une couche protectrice qui bloque la surface de l'acier, et entraîne la diminution de la vitesse de corrosion, ce qui n'est pas le cas après 2 heures d'immersion. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Johnson *et al*. [23] qui ont montré que la cinétique de précipitation de la sidérite ($FeCO_3$) est très lente. D'autre part, Videm *et al.* [20, 21] ont montré que l'adhérence des couches de carbonate de fer s'améliore lorsque la température augmente.

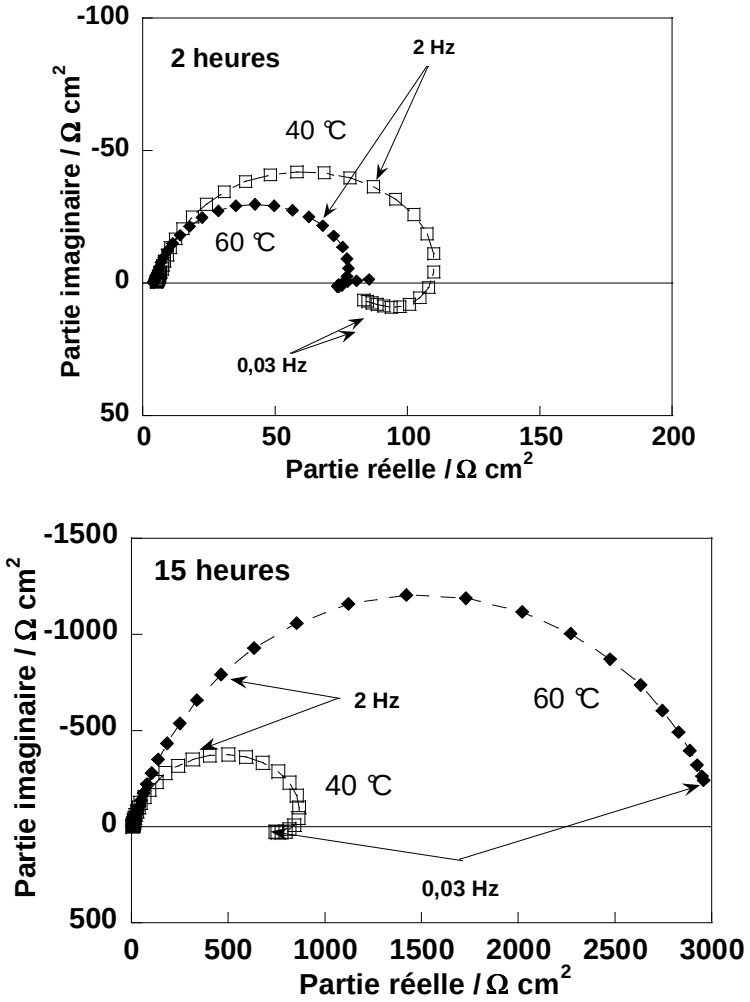


Figure III-9. *Diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel de corrosion pour différentes températures à une vitesse de rotation de 1000 tr.min^{-1} et après 2 et 15 heures d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 : (□) 40 °C, (♦) 60 °C*

Les paramètres associés aux diagrammes d'impédance sont donnés dans le tableau III-5. Ils ont été obtenus graphiquement [17]. On peut observer que pour 2 heures d'immersion il y a une diminution des valeurs de R_T et une augmentation des valeurs de Q et de C_{DC} avec l'augmentation de la température. Pour 15 heures d'immersion, un comportement opposé est observé. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents, qui indiquent que la formation d'une couche de produits de corrosion sur la surface de l'acier est favorisée pour des températures plus élevées et pour les plus longs temps d'immersion. On peut noter que pour 2 heures d'immersion les valeurs de C_{DC} sont relativement élevées, ceci peut être dû à l'absence d'une couche de produits de corrosion car le temps d'immersion n'est pas suffisant pour qui soit formée.

Tableau III-5. *Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour deux temps d'immersion et deux températures*

Temps d'immersion / h	2		15	
Température / °C	40	60	40	60
R_T Ω cm^2	110	78	868	2959
α	0,79	0,79	0,85	0,81
Q $M\Omega^{-1}$ cm^{-2} s$^{\alpha}$	783	862	208	134
C_{DC} μFcm^{-2}	179	202	60	24

III.3. Vitesses de corrosion obtenues à partir des résultats électrochimiques

Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_C) de l'acier pour les différentes conditions étudiées ont été obtenues en utilisant l'équation de Faraday [24] :

$$V_C = \frac{K.i_{corr}.PE}{\rho} \qquad \text{(Eq. III-4)}$$

K est une constante (3,27x10^{-3} mm.g.μA^{-1}.cm^{-1}.an^{-1}), ρ est la densité du métal (7,86 g/cm^3) et *PE* est le poids équivalent d'acier au carbone (PE = 28). Il convient de souligner que les valeurs de i_{corr} ont été obtenues soit à partir des courbes courant-tension (tableau III-1), soit en utilisant l'équation de Stern et Geary (Eq. II-1) et les données d'impédance. Pour cela, les valeurs de R_T ont été directement lues sur les diagrammes d'impédance (figure III-6 et III-9) et des valeurs moyennes des pentes de Tafel ont été utilisées : 70 mV dec^{-1} pour β_a et 190 mV dec^{-1}pour β_c. Ces valeurs ont été utilisées car il a été difficile d'obtenir ces grandeurs avec précision à cause de l'absence de linéarité pour certaines courbes de polarisation. Il fait souligner que dans certains cas, la vitesse de corrosion a été calculée avec l'équation de Stern et Geary simplifiée ($I_{corr} = \beta_a/2{,}3R_T$), c'est-à-dire, en utilisant les pentes anodiques et la résistance de transfert. Ceci est dû au fait que la cinétique cathodique est contrôlée par le

transport de matière pour les temps d'immersion courts, β_c est infini et l'équation peut être simplifiée.

En comparant les valeurs de i_{corr} obtenues par les deux méthodes, un bon accord a été observé. Un exemple est montré sur la figure III-10, pour une vitesse de rotation de 400 $tr.min^{-1}$ et une température de 25°C. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les autres conditions expérimentales.

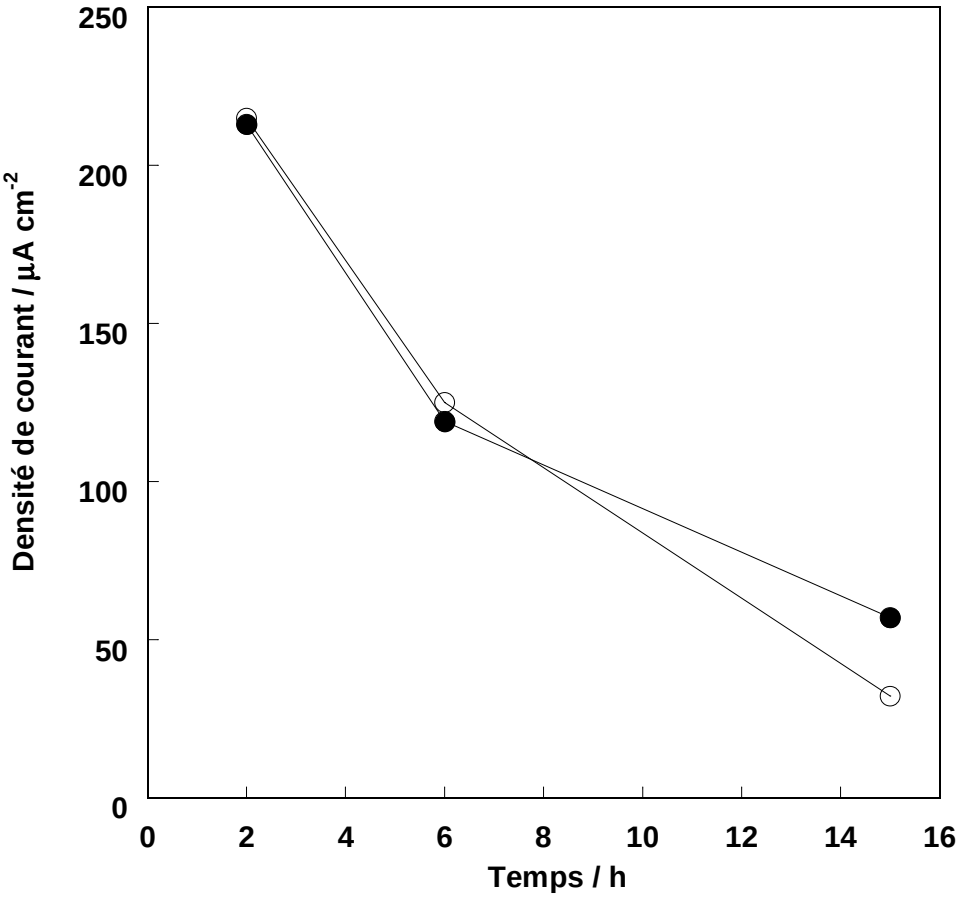


Figure III-10. *Valeurs de i_{corr} obtenues après différents temps d'immersion, pour une vitesse de rotation de 400 $tr.min^{-1}$:(○) graphiquement à partir des courbes courant-tension, (●) avec l'équation de Stern et Geary*

La figure III-11 présente les vitesses de corrosion obtenues après différents temps d'immersion et pour trois vitesses de rotation à une température de 25 °C. On observe que la vitesse de corrosion diminue en fonction des deux paramètres étudiés. Ces résultats sont attendus puisqu'une augmentation des valeurs de R_T, et une diminution des densités de courant anodiques et cathodiques ont été observées pour les fortes vitesses de rotation et les

plus longs temps d'immersion. A partir des données expérimentales, les courbes ont été graphiquement extrapolées pour un temps d'immersion plus long (30 heures). On peut constater que la vitesse de corrosion devient faible et indépendante de la durée d'immersion et de la vitesse de rotation. Les diagrammes d'impédance obtenus consécutivement pour trois vitesses de rotation après 15 heures d'immersion (figure III-7) confirment ce résultat. La taille des diagrammes d'impédance ne change pas lorsque la vitesse de rotation a été modifiée.

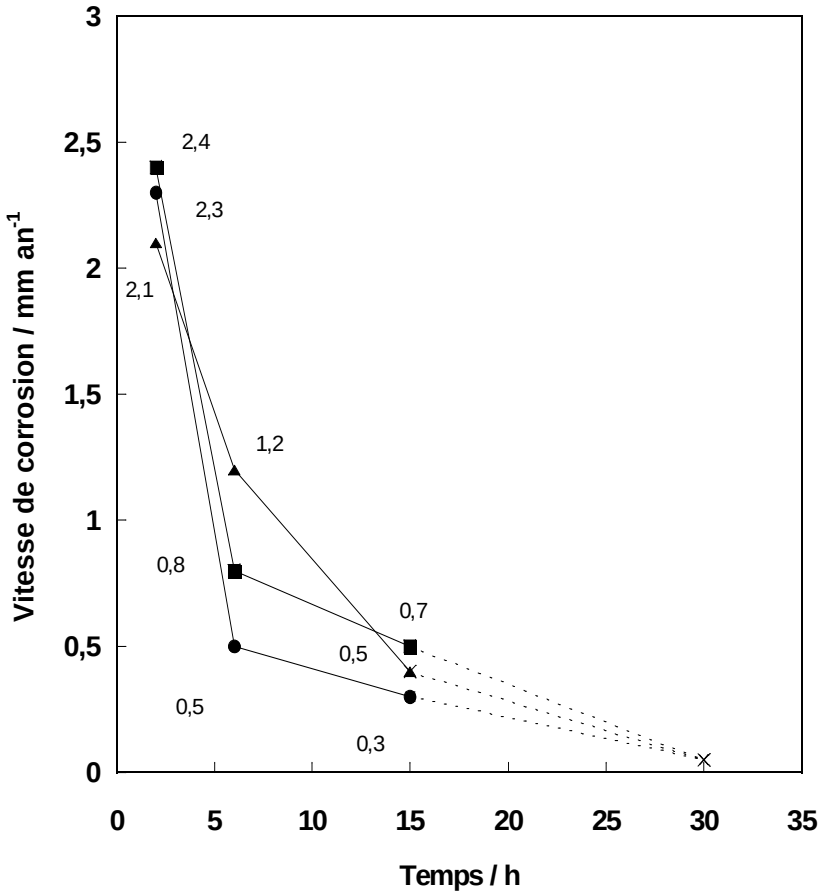


Figure III-11. *Vitesses de corrosion obtenues après différents temps d'immersion, pour une température de 25°C et pour trois vitesses de rotation :*
(▲) 400 tr.min^{-1}, (■) 1000 tr.min^{-1}, (●) 1600 tr.min^{-1}

La variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone pour trois températures et deux temps d'immersion est donnée sur la figure III-12. La vitesse de corrosion calculée pour la durée d'immersion courte (2 heures) augmente avec la température tandis que pour un temps d'immersion de 15 heures, la vitesse de corrosion diminue fortement. Comme cela a été mentionné précédemment, lorsque la température augmente, la dissolution du métal est plus élevée et la solubilité du carbonate de fer diminue. Ainsi, pour 2 heures d'immersion, la

dissolution de fer est importante, mais le temps d'immersion n'a pas été suffisant pour permettre la formation d'une couche protectrice de produit de corrosion (carbonate de fer). Néanmoins, après 15 heures d'immersion, le produit de solubilité de $FeCO_3$ est dépassé et la couche de carbonate de fer bloque la surface de l'acier.

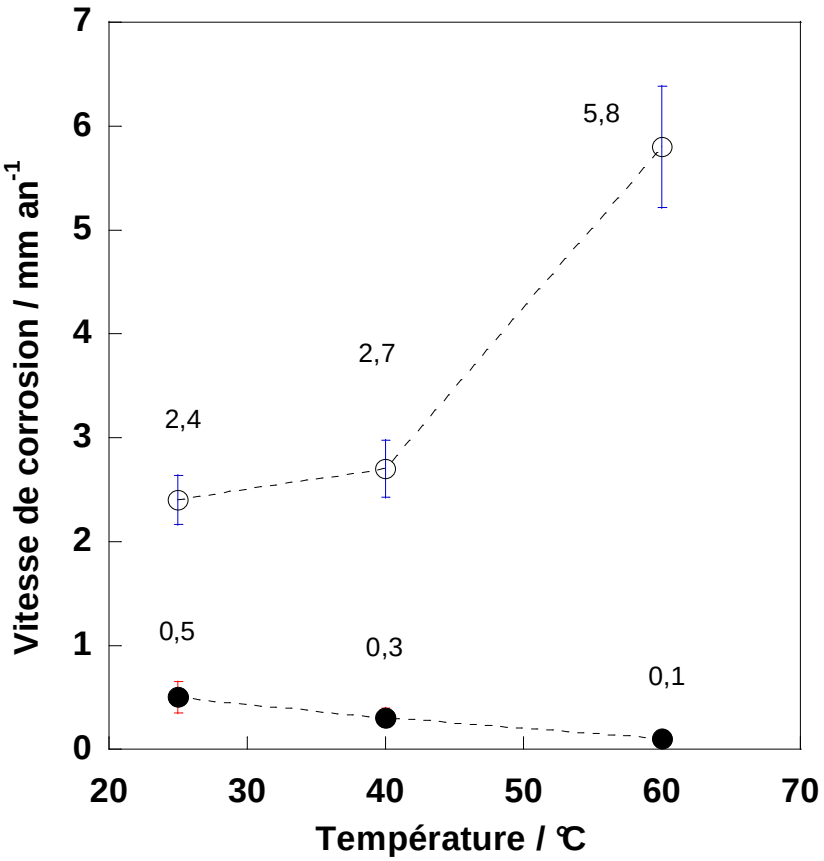


Figure III-12. *Vitesses de corrosion obtenues pour trois températures et deux temps d'immersion : (○) 2 heures, (●) 15 heures*

L'analyse des résultats électrochimiques montrent que la vitesse de corrosion de l'acier API 5L-X65 en milieu CO_2 diminue en fonction du temps d'immersion, de la vitesse de rotation et de la température. Ces résultats sont expliqués pour la formation de produits de corrosion qui bloquent la surface de l'acier et diminuent la surface active disponible pour la réduction du proton. Afin d'identifier les produits de corrosion des analyses de surface par MEB et EDS ont été effectuées.

III.4. Caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage

Les observations au MEB effectuées après divers temps d'immersion, pour différentes vitesses de rotation et pour différentes températures sont présentées sur la figure III-13.

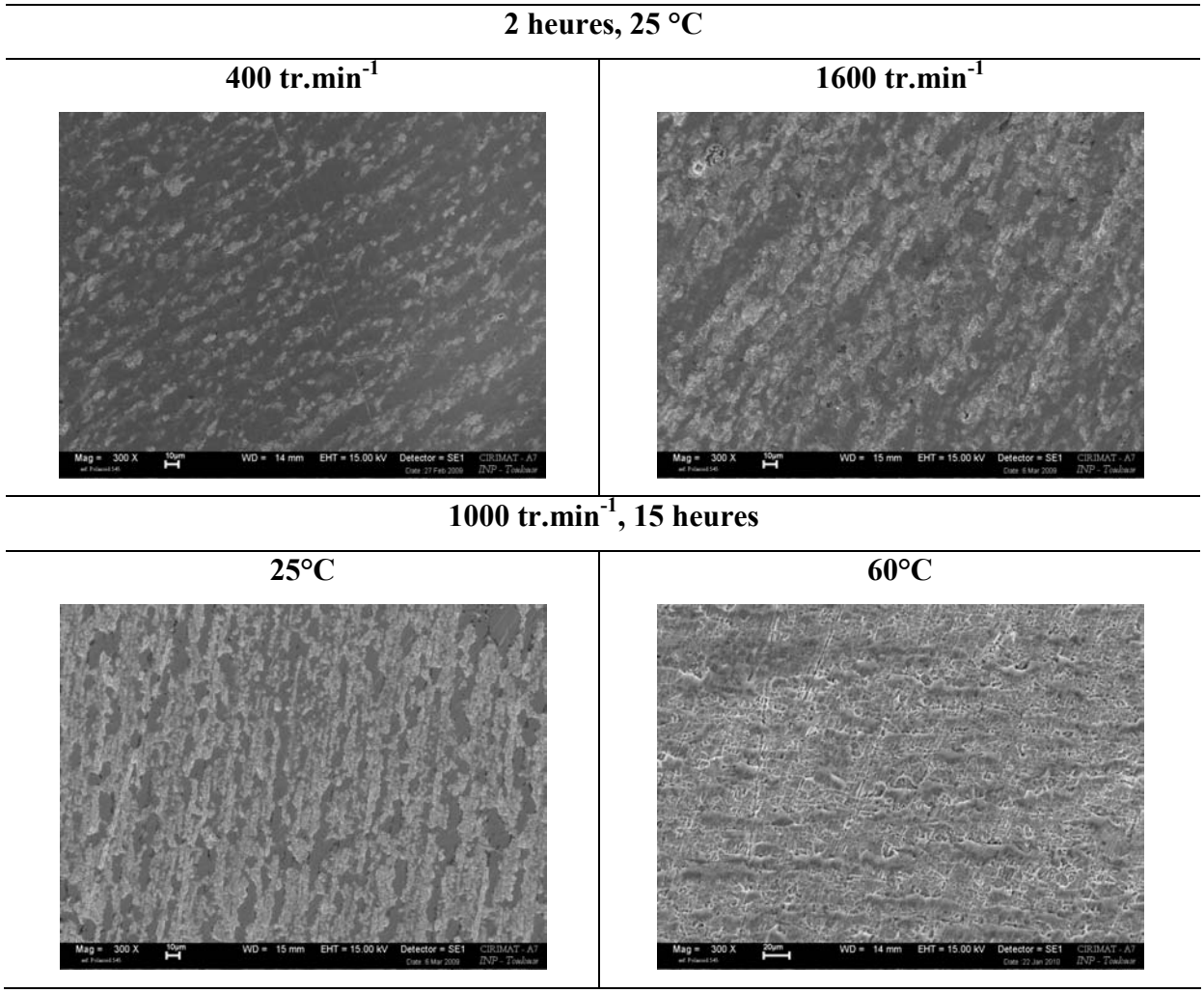


Figure III-13. *Photomicrographies MEB obtenues sur la surface de l'acier API 5L-X65 dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 pour différentes conditions expérimentales*

Sur les photomicrographies deux caractéristiques principales ont été observées en fonction des conditions expérimentales :

- Les produits de corrosion présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons non corrodés, ce qui correspond aux deux zones définies : α-Fe et perlite (figure II-9).

- Plus les essais sont réalisés dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire, fortes vitesses de rotation, longs temps d'immersion et températures élevées, plus la surface de l'électrode est recouverte d'une couche relativement homogène de produits de corrosion.

A plus grand grossissement (figure III-14), on peut voir que certaines parties ne sont pas corrodées et la corrosion s'est produite autour d'une zone non attaquée. Un couplage galvanique serait responsable de ce comportement, ceci est plus marqué pour les conditions extrêmes. Farelas *et al.* [6] ont récemment confirmé que la cémentite forme de manière préférentielle des sites cathodiques avec une faible surtension favorisant l'évolution de l'hydrogène. Cela conduit à la formation de cellules microgalvaniques entre la cémentite et la ferrite ce qui conduit à la dissolution sélective d'une phase et influence la cinétique par effet galvanique. Ces résultats sont également en accord avec les résultats constatés par Paolinelli *et al.* [25] et Crolet *et al.* [26]. En outre, une dissolution plus forte a eu lieu à l'interface entre la zone attaquée et la matrice. Ce comportement est en accord avec des résultats concernant le couplage galvanique (couples Al/Cu ou Al/Mg), où une activité plus élevée a été observée à l'interface entre l'anode et la cathode, due à une augmentation locale du courant [27].

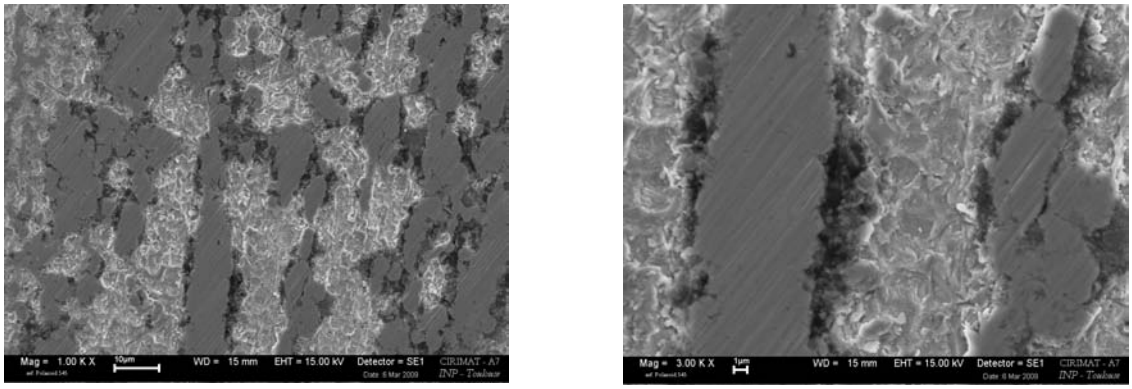


Figure III-14. *Photomicrographies MEB obtenues sur la surface de l'acier API 5L-X65 après 15 heures d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 pour une vitesse de rotation de 1000 tr.min^{-1} et une température de 25 °C*

Les photomicrographies MEB (figure III-15), obtenues pour le même échantillon après décapage des produits de corrosion, permettent d'identifier les lamelles de cémentite présentes dans la microstructure, indiquant que la ferrite a été dissoute en laissant les zones de perlite en relief, ce qui confirme le rôle cathodique de la perlite dans le processus de corrosion.

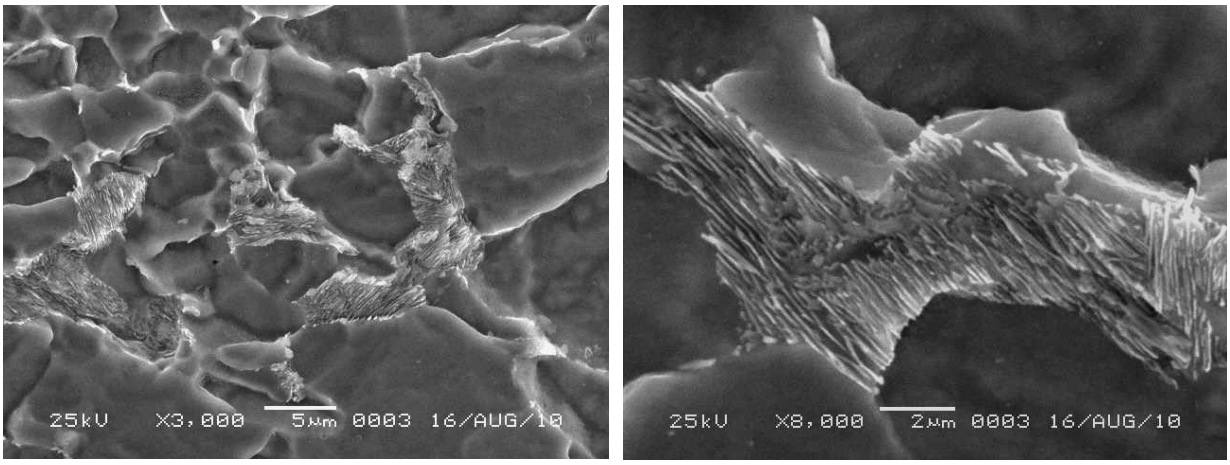


Figure III-15. *Photomicrographies MEB obtenues sur la surface de l'acier API 5L-X65 après décapage des produits de corrosion (même échantillon que la figure III-14)*

La figure III-16 compare le spectre EDS réalisé sur la surface de l'acier API 5L-X65 après 15 heures d'immersion à 60°C avec le spectre EDS d'un échantillon témoin de carbonate de fer pur. Ces deux spectres sont tout à fait comparables avec la présence des pics du fer, du carbone et d'oxygène. Ce résultat plaide en faveur de la formation de carbonate de fer sur la surface de l'électrode d'acier lors de l'immersion en milieu CO_2.

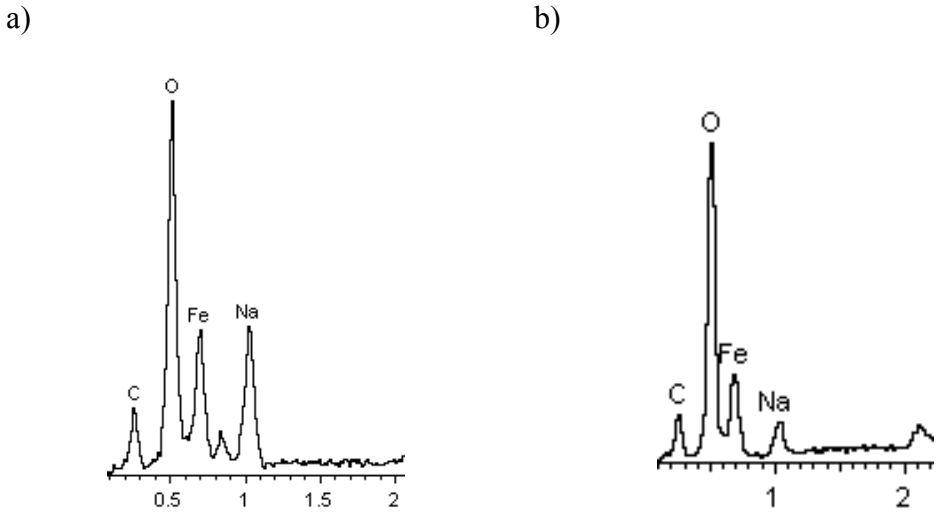


Figure III-16. *Spectres EDS obtenus sur : a) la surface de l'acier API 5L-X65 après 15 heures d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M désaérée et saturée en CO_2 à 60°C et b) un échantillon témoin de carbonate de fer pur*

L'analyse couplée des résultats électrochimiques et la caractérisation de surface suggèrent la formation de produits de corrosion qui couvrent partiellement la surface du métal et qui augmente sa protection à mesure que la vitesse de rotation, le temps d'immersion et la température augmentent. Ces résultats peuvent être expliqués de la manière suivante : la dissolution de l'acier sous forme d'ions ferreux (Fe^{+2}) est favorisée par ces paramètres. Ainsi, pour ces conditions expérimentales, quand la limite de solubilité de cette espèce à l'interface métal / électrolyte est atteinte, la précipitation d'un film composé principalement de carbonate de fer se produit sur la surface de l'électrode ce qui diminue la vitesse de corrosion de l'acier. De plus, il est probable que la dissolution du fer conduise à des espaces confinés entre les lamelles de cémentite, saturés en ions Fe^{2+} avec une rapide augmentation du pH due aux réactions de réduction (Eq. I-3 et I-4), ce qui entraînerait la précipitation de $FeCO_3$ entre les lamelles. La perlite serait alors recouverte par le carbonate de fer (zones cathodiques), ce qui retarderait le processus de corrosion. Ces résultats sont en accord avec le travail de Quiroz *et al.* [28] qui ont montré que quand la séparation entre les lamelles de cémentite est grande, une dissolution préférentielle de la ferrite (partie de la perlite) est observée. Le mécanisme proposé par ces auteurs est présenté sur la figure III-17.

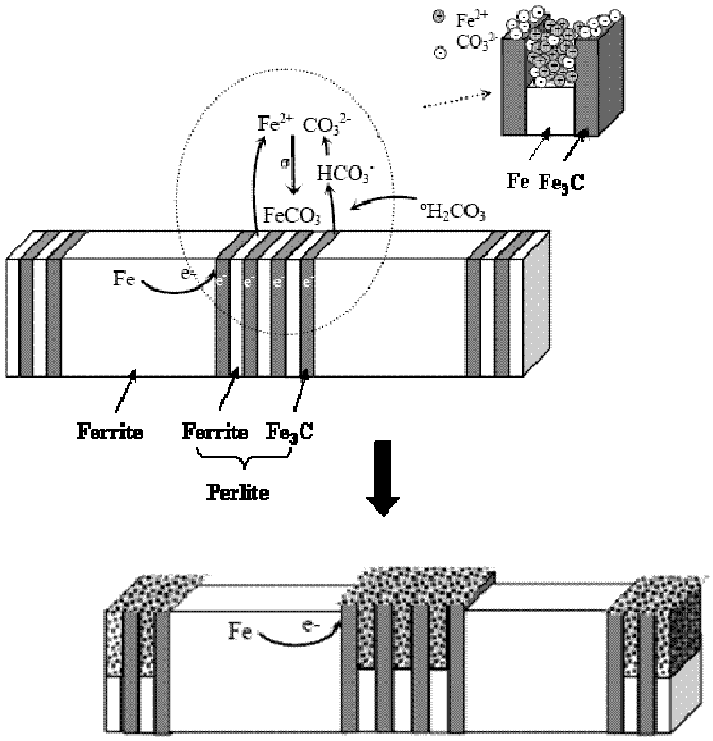


Figure III-17. *Mécanisme de corrosion de l'acier API 5L-X65 en milieu CO_2 d'après Quiroz et al. [28]*

III.5. Conclusions

Le processus de corrosion de l'acier API 5L-X65 en milieu CO_2 a été étudié en utilisant des techniques électrochimiques et analyses de surface. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion pour les différentes conditions expérimentales (temps d'immersion, vitesse de rotation et température) a été calculée. L'analyse couplée des résultats électrochimiques et la caractérisation de surface suggère la formation de produits de corrosion composés principalement de carbonates de fer qui couvrent partiellement la surface du métal et qui augmentent sa protection à mesure que la vitesse de rotation, le temps d'immersion et la température augmentent, ce qui diminue la vitesse de corrosion. Les résultats obtenus dans cette section seront utilisées comme référence pour évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion de nouvelles formulations multifonctionnelles.

III.6. Références bibliographiques

[1] B. Linter, G. Burstein. Corros. Sci. 41 (1999) 117.

[2] E. Remita, B. Tribollet, E. Sutter, V. Vivier, F. Ropital, J. Kittel. Corros. Sci. 50 (2008) 1433.

[3] S. Nesic, N. Thevenot, J. Crolet, D. Drazic. Corrosion, 96, paper 3 (1996).

[4] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 12 (1997) 112.

[5] J. Crolet, N. Thevenot, S. Nesic. Corrosion 54 (1998) 194.

[6] F. Farelas, M.Galicia, B. Brown, S. Nesic, H. Castaneda. Corros. Sci. 52 (2010) 509.

[7] G.A. Zhang, Y.F. Cheng. Corros. Sci. 51 (2009) 1589.

[8] S. Nesic. Corros. Sci. 49 (2007) 4308.

[9] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons (2001).

[10] D. You, N. Pebere, F. Dabosi. Corros. Sci. 34 (1993) 5.

[11] G. Zhang, C. Chen, M. Lu, C. Chai, Y. Wu. Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 331.

[12] D.S. Carvalho, C.J.B. Joia, O.R. Mattos. Corros. Sci. 47 (2005) 2974.

[13] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Université P et M Curie (1994).

[14] T. Hurlen, S. Gunvaldsen, F. Blaker. Electrochim. Acta, 29 (1984)1163.

[15] P. Li, T.C. Tan, J.Y Lee. Corros. Sci. 38 (1996) 1935.

[16] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters. J. Electroanal. Chem., 176 (1984) 275.

[17] M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet. J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B129.

[18] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani. Electrochim. Acta 55 (2010) 6218

[19] C.H. Hsu, F. Mansfeld. Corrosion 57 (2001) 747.

[20] K. Videm, A. Dugstad. Materials Performance, 28 (4) (1989) 46.

[21] K. Videm, A. Dugstad. Materials Performance, 28 (3) (1989) 63.

[22] P. Bénézeth, J.L. Dandurand, J.C. Harrichoury. Chemical Geology (2009) 265.

[23] M.L. Johnson et M.B. Tomson. Corrosion, 91 (1983) 268.

[24] ASTM G 102-4. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. American Society for testing materials.

[25] L.D. Paolinelli, T. Perez, S.N. Simison. Corros. Sci. 50 (2008) 2456.

[26] J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nesic. Corrosion, 54 (1998) 194.

[27] J.B. Jorcin, C. Blanc, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier. J. Electrochem. Soc. 155 (2008) C46.

[28] R. Quiroz, A. Rosales, E. Baron. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 29 (2009) 84.

Chapitre IV : Evaluation d'un traitement inhibiteur contre la corrosion en milieu CO_2

Ce chapitre est consacré à l'évaluation d'un traitement contre la corrosion de l'acier en milieu CO_2. Les composés retenus ont été choisis pour leur efficacité élevée en tant qu'agents antitarte et antihydrate [1, 2, 3]. Dans une première partie, le mode d'action des composés issus de l'Aloe Vera (Gel de l'Aloe Vera et l'Acibar) ainsi que l'influence de leur concentration ont été étudiés. Par ailleurs, la dodécylamine, qui est un inhibiteur de corrosion commercial a été testée afin de comparer son efficacité à celle des autres produits et d'évaluer un possible effet de synergie lorsqu'ils sont utilisés en mélange. Dans une deuxième partie, les concentrations des composés issus de l'Aloe Vera et celles de la dodécylamine ont été optimisées afin d'obtenir un mélange inhibiteur qui puisse assurer à moindre coût une bonne protection vis-à-vis de la corrosion. De plus, les effets du temps d'immersion et de la température ont été analysés sur l'efficacité des différents mélanges. Tous les essais électrochimiques ont été effectués dans une solution désaérée et saturée avec CO_2. Finalement, afin de confirmer les résultats électrochimiques, des mesures de perte de masse et une analyse par interférométrie optique ont été effectuée. Ces essais ont été réalisés effectués en simulant les conditions réelles sur le terrain.

Sommaire

IV.1. Caractérisation de l'action inhibitrice des composés issus de l'Aloe Vera et de la dodécylamine 82
IV.1.1. Effet du Gel de l'Aloe Vera (GAV) 82
IV.1.2. Effet de l'Acibar (A) 85
IV.1.3. Effet de la dodécylamine 88
IV.1.4. Calcul de l'efficacité de chaque composé 91
IV.1.5. Observation de la surface par microscopie optique 92
IV.1.6. Effet du temps d'immersion 93

IV.2. Mise au point d'une formulation multifonctionnelle à base de gel d'Aloe vera et d'Acibar + dodécylamine 95
IV.2.1. Comportement électrochimique de l'acier au carbone en présence des mélanges de GAV + dodécylamine et d'Acibar + dodécylamine 95

IV.2.2. Observation de la surface par microscopie optique 100
IV.2.3. Effet du temps d'immersion..... 101
IV.2.4. Effet de la température..... 103
IV.2.5. Perte de masse de l'acier au carbone 108
IV.2.6. Interférométrie optique 112

IV.3. Conclusions 113

IV.4. Références bibliographiques 114

IV.1. Caractérisation de l'action inhibitrice des composés issus de l'Aloe Vera et de la dodécylamine

Afin d'étudier l'efficacité des produits extraits de l'Aloe Vera, des essais électrochimiques ont été réalisés pour différentes concentrations de gel d'Aloe Vera et d'Acibar. Pour cela, la vitesse de rotation de l'électrode de travail à été fixée à 1000 $tr.min^{-1}$, la température à 25 °C et deux temps d'immersion ont été choisis (2 heures et 15 heures). L'effet de la dodécylamine a été aussi évalué afin de comparer l'efficacité de ces produits pour inhiber la corrosion en milieu CO_2 et d'étudier un éventuel effet de synergie.

IV.1.1. Effet du Gel de l'Aloe Vera (GAV)

Les courbes de polarisation obtenues pour l'acier au carbone en présence de différentes concentrations de GAV sont montrées sur la figure IV-1. Afin de déterminer le mode d'action de ce composé, les courbes courant-tension ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur. En fonction de la concentration testée, les cinétiques anodique et cathodique sont plus ou moins affectées. Pour les deux temps d'immersion, on observe que pour les plus faibles concentrations de GAV (2000 et 5000 ppm), les densités de courant cathodique et anodique augmentent légèrement alors que pour les plus fortes concentrations, un comportement inverse est observé. Ces mêmes comportements sont plus marqués pour 15 heures d'immersion. Ainsi, le GAV agit comme un inhibiteur mixte pour des concentrations égale ou supérieures à 10000 ppm.

Dans le domaine anodique, pour une surtension d'environ 150 mV – 200 mV, une zone de pré-passivation est observée. Ce phénomène est le même que celui qui est observé en l'absence d'inhibiteur [4]. Dans le domaine cathodique, on observe un changement de la pente à mesure que la concentration de GAV augmente, ce qui indique que la cinétique cathodique devient de plus en plus contrôlée par le transfert de charge. On peut attribuer ce changement de mécanisme à la formation d'une couche de produits de corrosion et/ou inhibiteur qui bloque la surface.

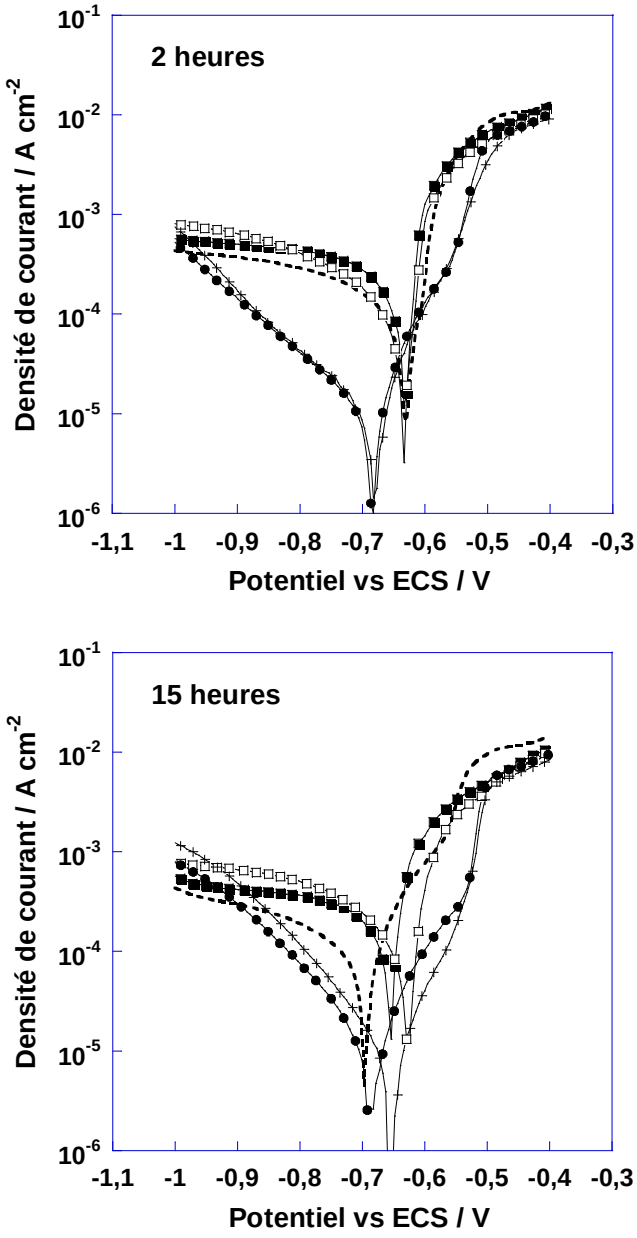


Figure IV-1. *Courbes courant-tension obtenues après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence du gel de l'Aloe Vera : (■) 2000 ppm, (□) 5000 ppm, (●) 10000 ppm, (+) 20000 ppm et (--) sans inhibiteur*

La figure IV-2 montre les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations de GAV après 2 heures et 15 heures d'immersion. Les spectres ont la même allure quelle que soit la concentration testée et le temps d'immersion. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'un début de boucle inductive à basses fréquences, comme en l'absence d'inhibiteur [5-11]. Cependant la taille des diagrammes est affectée par la concentration testée, ce qui est plus marqué pour 15 heures d'immersion. Comparativement aux résultats obtenus sans inhibiteur, la taille de la boucle

diminue pour les plus faibles concentrations de GAV, tandis que pour les plus fortes concentrations un comportement inverse a été observé. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que de faibles concentrations de GAV inhibent la formation de la couche de carbonate de fer, alors que pour les plus fortes concentrations de GAV il y a une diminution de la surface active par la présence d'une couche protectrice de produits de corrosion et/ou d'inhibiteur, c'est-à-dire dans ce cas-là, la protection apportée par les produits de corrosion peut-être renforcée ou favorisée par la présence du gel d'Aloe Vera [12, 13]. Ces résultats sont en accord avec les résultats observés sur les courbes courant-tension (figure IV-1).

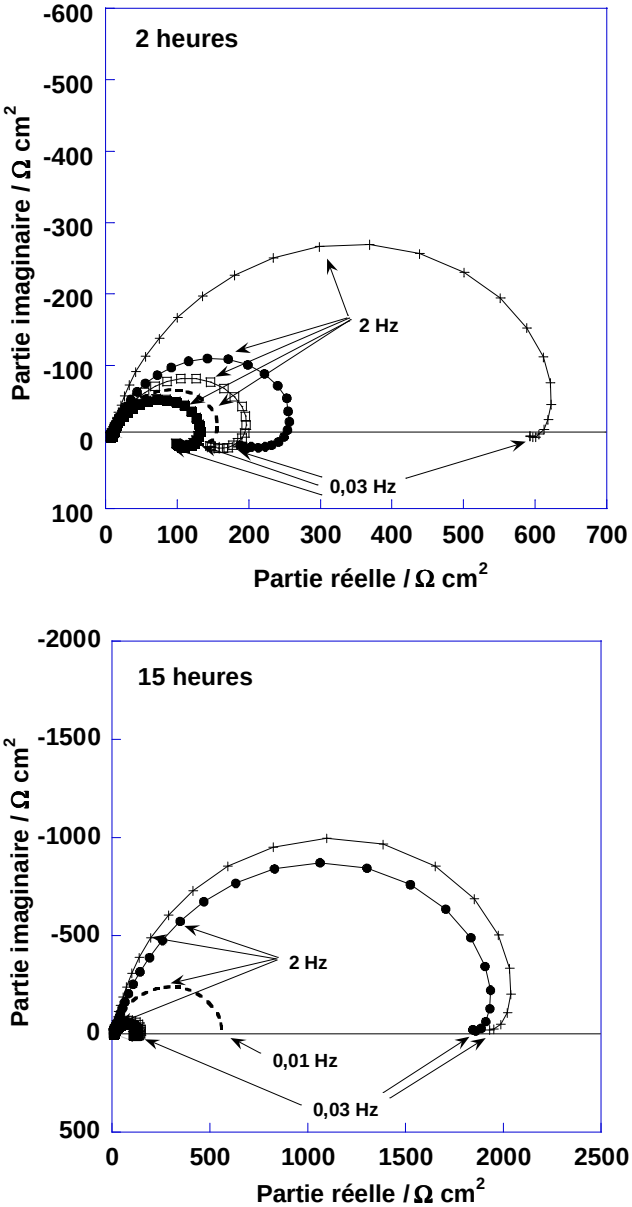


Figure IV-2. *Diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de Gel d'Aloe Vera : (■) 2000 ppm, (□) 5000 ppm, (●) 10000 ppm, (+) 20000 ppm et (--) sans inhibiteur*

Les paramètres associés aux diagrammes d'impédance sont donnés dans le tableau IV-1. De façon générale, on peut voir que les valeurs de résistance diminuent et les valeurs de Q et de C_{DC} augmentent quand on utilise 2000 et 5000 ppm de GAV. Cependant, quand la concentration de GAV est de 10000 et 20000 ppm un comportement inverse est observé, c'est-à-dire, les valeurs de R_T augmentent et les valeurs de Q et de C_{CD} diminuent.

Tableau IV-1. *Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance relevés après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de différentes concentrations de GAV*

Inhibiteur / ppm	0		2000		5000		10000		20000	
Temps d'immersion / h	2	15	2	15	2	15	2	15	2	15
R_T / Ω cm^2	143	555	131	128	197	148	256	1934	618	2040
α	0,76	0,78	0,76	0,77	0,73	0,82	0,80	0,83	0,84	0,88
Q / MΩ^{-1} cm^{-2} s$^{\alpha}$	445	440	731	1579	681	1349	406	166	231	204
C_{CD} / μFcm^{-2}	82	86	138	408	96	485	95	42	71	87

IV.1.2. Effet de l'Acibar (A)

Les courbes de polarisation obtenues pour l'acier au carbone en présence de différentes concentrations d'Acibar sont montrées sur la figure IV-3. Les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées pour le GAV.

Contrairement aux résultats obtenus avec le GAV, quel que soit le temps d'immersion, les densités des courants anodique et cathodique diminuent pour toutes les concentrations testées par rapport aux résultats obtenus sans inhibiteur. La diminution des densités de courant anodique et cathodique est plus marquée pour les plus faibles concentrations d'Acibar (2000 et 5000 ppm). Dans le domaine anodique pour une surtension d'environ 150 mV – 200 mV une zone de pré-passivation a été observée pour toutes les concentrations testées. Dans le domaine cathodique, on observe que la cinétique est contrôlée par le transfert de charge et que la pente de la courbe est quasiment la même pour toutes les concentrations testées.

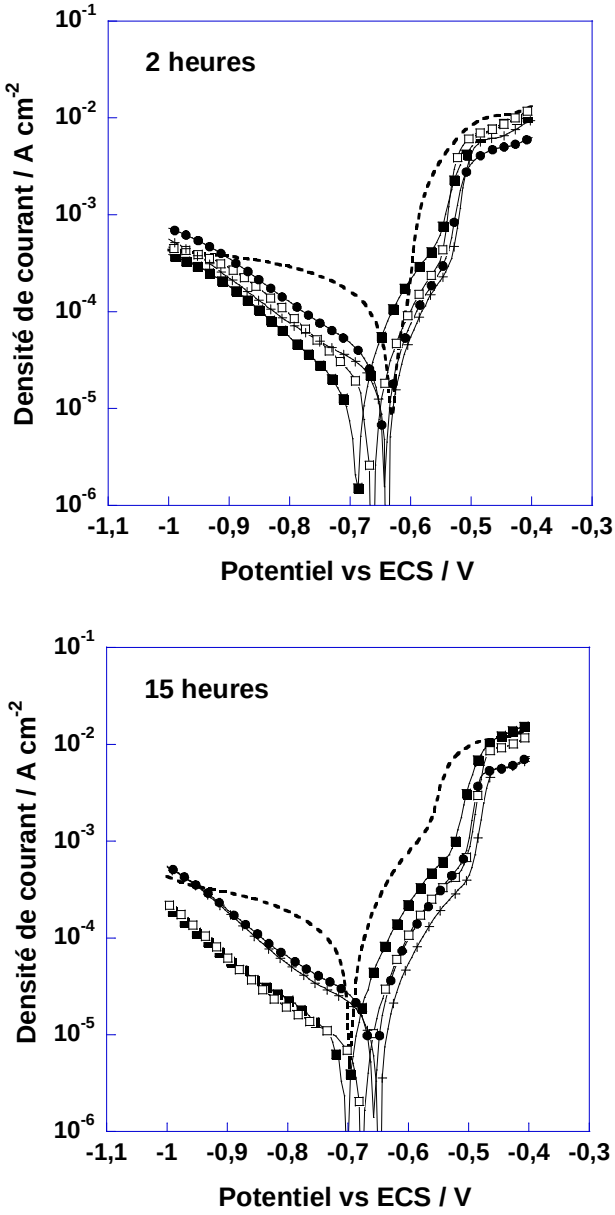


Figure IV-3. *Courbes courant-tension obtenues après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence d'Acibar : (■) 2000 ppm, (□) 5000 ppm, (●) 10000 ppm, (+) 2000 ppm et (--) sans inhibiteur*

La figure IV-4 montre les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus en présence d'Acibar. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'un début de boucle inductive à basses fréquences, la boucle inductive tend à se fermer sur elle-même en donnant naissance à une autre boucle capacitive, qui indique la transition active - passive du métal. On peut voir que la taille de la boucle capacitive augmente avec l'utilisation de l'Acibar par rapport au résultat obtenu sans inhibiteur et que celle-ci est similaire pour toutes les concentrations testées.

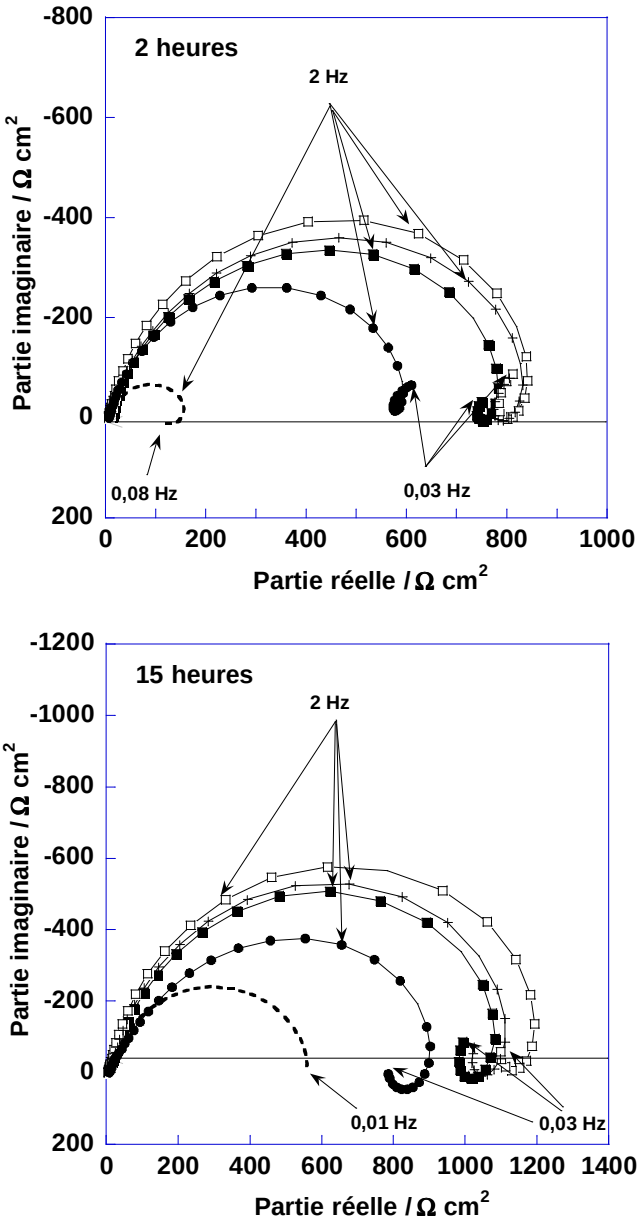


Figure IV-4. *Diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence d'Acibar :*
(■) 2000 ppm, (□) 5000 ppm, (●) 10000 ppm, (+) 20000 ppm et (--) sans inhibiteur

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance sont présentés dans le tableau IV-2. On peut voir que les valeurs de résistance augmentent lors de l'utilisation de l'Acibar et qu'elles sont relativement proches quelle que soit la concentration. Par ailleurs, les valeurs de résistance sont plus élevées pour 15 heures d'immersion. En ce qui concerne les valeurs de Q et de C_{DC}, elles diminuent avec l'utilisation de l'Acibar.

Tableau IV-2. *Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance relevés après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de différentes concentrations d'Acibar*

Inhibiteur / ppm	0		2000		5000		10000		20000	
Temps d'immersion / h	2	15	2	15	2	15	2	15	2	15
R_T / Ω cm^2	143	555	782	1082	841	1194	592	901	831	1110
α	0,76	0,78	0,83	0,81	0,86	0,84	0,81	0,82	0,80	0,84
Q / MΩ^{-1} cm^{-2} s$^{\alpha}$	445	440	120	129	98	202	109	67	87	109
C_{DC} / μFcm^{-2}	82	86	31	24	29	57	20	13	14	30

Ces résultats montrent que les produits extraits de l'Aloe Vera ont un effet inhibiteur pour certaines concentrations, car les courbes de polarisation montrent une diminution des valeurs de densité de courant et les diagrammes d'impédance révèlent une augmentation des valeurs de R_T et une diminution des valeurs de Q et de C_{DC}.

IV.1.3. Effet de la dodécylamine

La dodécylamine, qui est un inhibiteur de corrosion commercial [14, 15] a été testée afin de comparer son efficacité à celle du GAV et de l'Acibar et d'évaluer un possible effet de synergie lorsqu'ils sont utilisés en mélange. Les courbes de polarisation obtenues pour l'acier au carbone en présence de deux concentrations de dodécylamine sont données sur la figure IV-5. Les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées pour le GAV et l'Acibar. Sur cette figure, on peut observer des comportements différents en fonction de la concentration utilisée. Avec 50 ppm de dodécylamine, la cinétique cathodique reste pratiquement inchangée, alors qu'il y a une augmentation de la densité de courant anodique et le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus cathodiques. Avec 500 ppm de dodécylamine, il y a une très nette diminution des courants anodique et cathodique et comme pour 50 ppm il y a un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, ce comportement est plus marqué pour 15 heures d'immersion. Il faut préciser que les mesures ont été également réalisées avec 1000 ppm, mais à cette concentration, la dodécylamine est peu soluble.

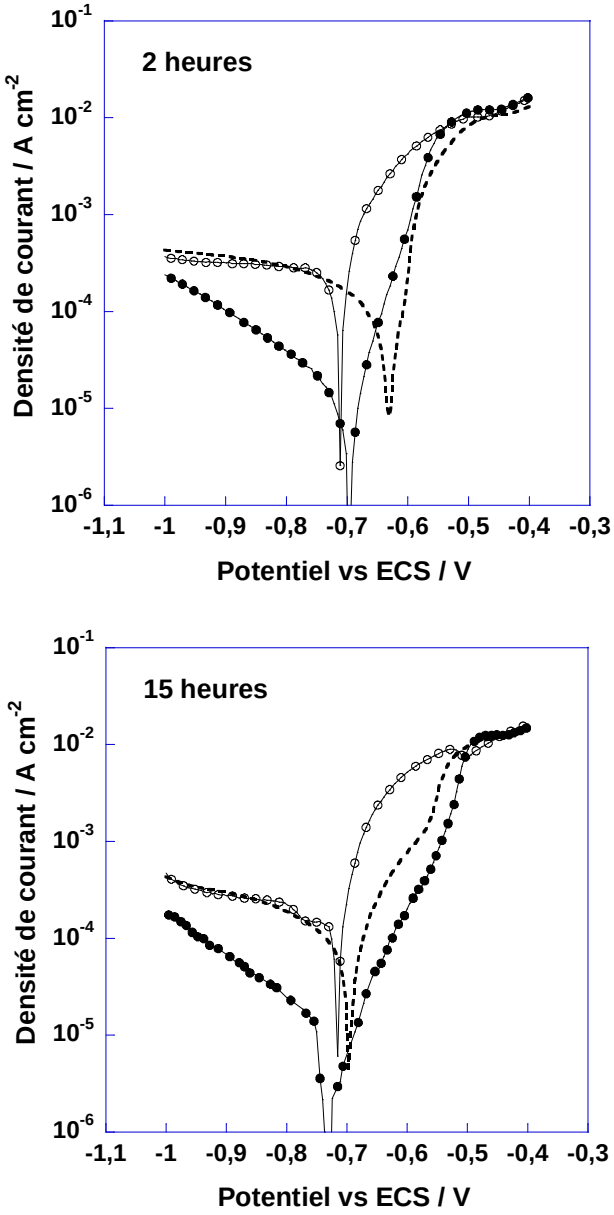


Figure IV-5. *Courbes courant-tension obtenues après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de dodécylamine :*
(○) 50 ppm, (●) 500 ppm, (--) sans inhibiteur

La figure IV-6 montre les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus en présence de dodécylamine. Ils sont constitués de deux boucles capacitives. Les diagrammes sont relativement aplatis. La taille du diagramme diminue avec 50 ppm et augmente avec 500 ppm de dodécylamine. Ces résultats sont en accord avec ceux observés sur les courbes courant-tension (Figure IV-5)

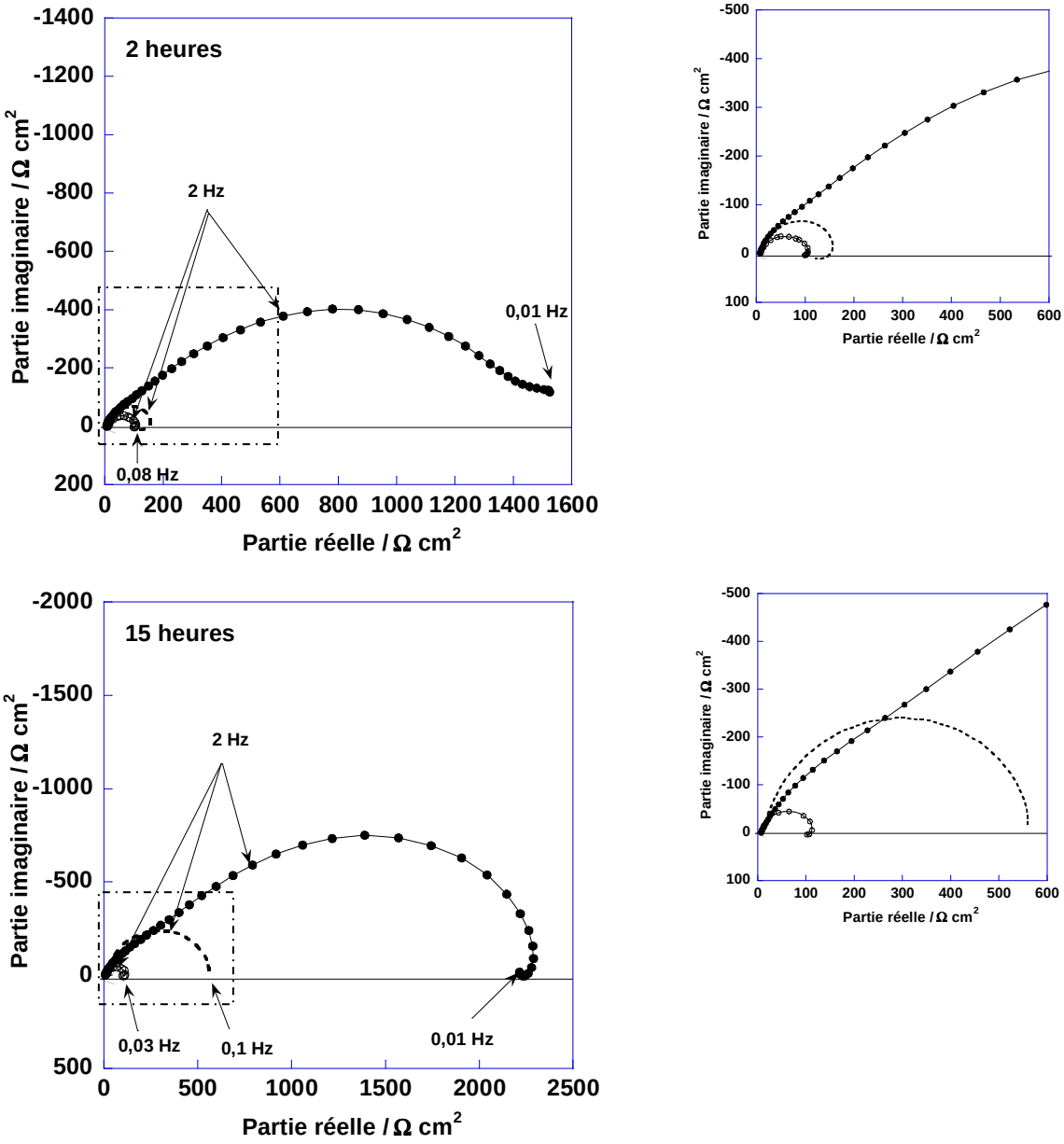


Figure IV-6. *Diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de dodécylamine : (○) 50 ppm, (●) 500 ppm, (--) sans inhibiteur*

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance sont donnés dans le tableau IV-3. Il faut souligner que pour 500 ppm de dodécylamine on observe la présence d'une deuxième constante du temps. La constante observée à hautes fréquences est attribuée à l'effet filmant de la dodécylamine [16]. Les valeurs des paramètres (R_f, α_f et Q_f) assignées à la constante de temps hautes fréquences sont reportées dans le tableau IV.3.

Dans le tableau IV-3 on note que les valeurs de résistance de transfert de charge (R_T) diminuent et les valeurs de Q et de C_{DC} augmentent lors de l'utilisation de 50 ppm de dodécylamine. Quand la concentration de dodécylamine est de 500 ppm un comportement inverse est observé. Par ailleurs, les valeurs de résistance sont plus élevées après 15 heures d'immersion. Les valeurs de la résistance du film (R_f) et de Q_f augmentent avec le temps d'immersion.

Tableau IV-3. *Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance relevés après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de différentes concentrations de dodécylamine*

Inhibiteur / ppm	0		50		500	
Temps d'immersion / h	2	15	2	15	2	15
R_T / Ω cm^2	143	555	106	113	1180	1674
α	0,76	0,78	0,70	0,76	0,42	0,4
Q / MΩ^{-1} cm^{-2} s$^{\alpha}$	445	440	1550	2250	462	357
C_{CD} / μFcm^{-2}	82	86	229	600	-	-
R_f / Ω cm^2	-	-	-	-	220	606
α_f	-	-	-	-	0,78	0,70
Q_f / MΩ^{-1} cm^{-2} s$^{\alpha}$	-	-	-	-	42	64

IV.1.4. Calcul de l'efficacité de chaque composé.

Les valeurs des densités de courant de corrosion ont été obtenues graphiquement (Graph.) et ont été calculées (Cal.) en utilisant l'équation de Stern et Geary (Eq. III-5). Les résultats sont donnés dans le tableau IV-4, il faut souligner que l'erreur de ces mesures est d'environ 5 %. De façon générale, les résultats obtenus par les deux méthodes montrent la même tendance, cependant, les valeurs calculées sont toujours plus faibles. On peut noter que l'efficacité de tous les produits testés (à l'exception des valeurs calculées pour 10000 ppm de GAV et 2 heures d'immersion) est très similaire avec une valeur moyenne, en utilisant la méthode graphique, de 91 % et 92 % pour 2 heures et 15 heures d'immersion respectivement, et de 82 % et 83 % en utilisant l'équation de Stern et Geary. Compte-tenu des résultats

obtenus, trois concentrations ont été retenues pour les essais complémentaires : 10000, 5000 et 500 ppm de GAV, d'Acibar et de dodécylamine respectivement.

Tableau IV-4. *Efficacités obtenues à partir des courbes de polarisation et calculées par la méthode de Stern et Geary après 2 heures et 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de différentes concentrations de GAV, d'Acibar et de dodécylamine*

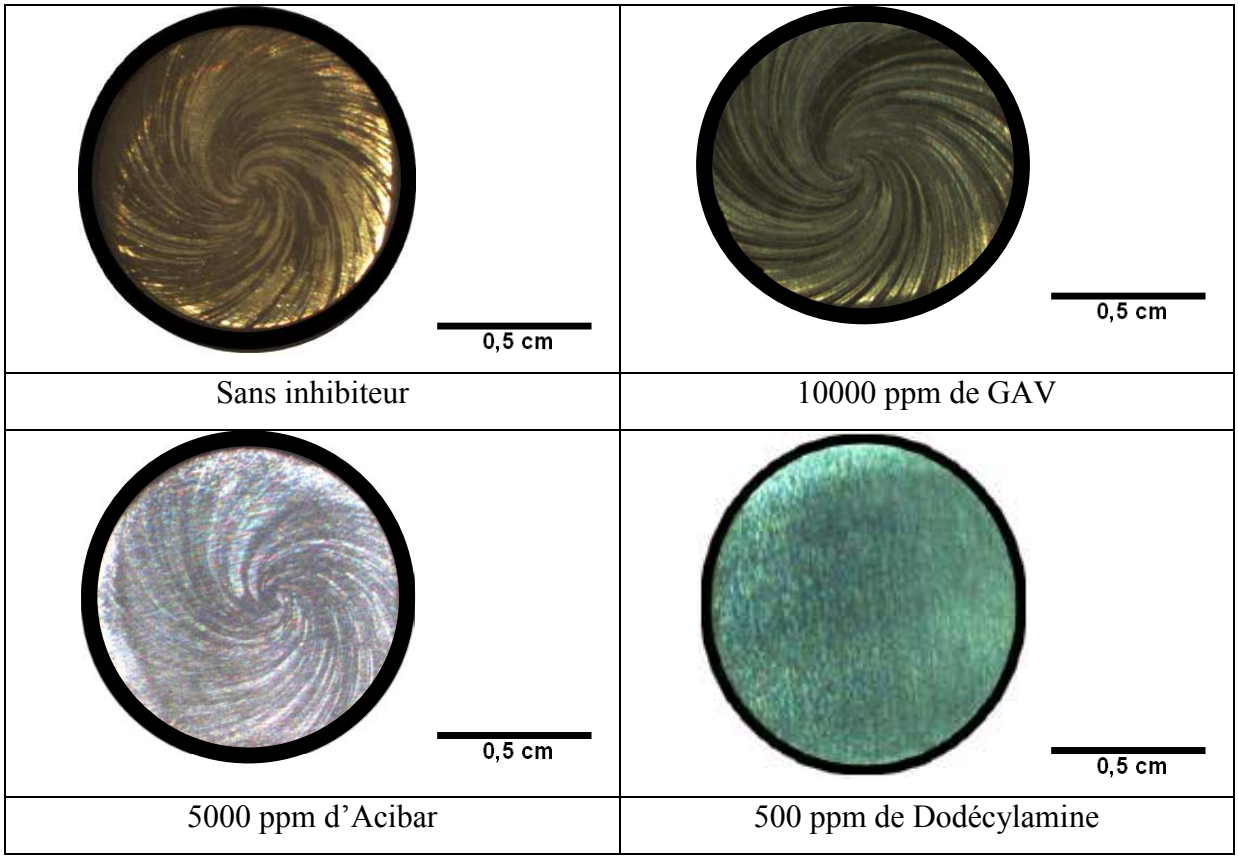
	Efficacité / %					
	GAV		Acibar		Dodécylamine	
Temps d'immersion / h	2	15	2	15	2	15
Concentration ppm	Graph./Cal.	Graph./Cal	Graph./Cal	Graph./Cal	Graph./Cal	Graph./Cal
500	-	-	-	-	93/85	93/88
2000	-	-	92/84	94/79	-	-
5000	-	-	90/84	96/84	-	-
10000	94/48	89/87	85/74	88/73	-	-
20000	96/81	92/89	90/83	92/80	-	-

IV.1.5. Observation de la surface par microscopie optique

Les surfaces des électrodes ont été observées macroscopiquement après 15 heures d'immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence de chacun des produits à la concentration optimale (figure IV-7). On observe qu'en l'absence d'inhibiteur, l'effet de la corrosion sur la surface de l'électrode apparaît sous forme de spirales liées à l'hydrodynamique. En présence de GAV, la surface de l'électrode est similaire. Pour l'Acibar, l'effet de la corrosion est beaucoup moins marqué et en présence de dodécylamine, la surface de l'électrode apparaît brillante.

L'analyse des résultats électrochimiques a montré que tous les produits testés ont une efficacité relativement proche. Cependant, les observations par microscopie optique révèlent que la dodécylamine a un effet inhibiteur beaucoup plus important que les produits extraits de

l'Aloe Vera. Pour cette raison, le comportement de l'acier au carbone en présence des mélanges de ces produits a été étudié, afin d'évaluer une éventuelle synergie et/ou une bonne compatibilité entre eux. Cela permettrait de proposer une formulation multifonctionnelle qui soit capable de lutter contre la formation de carbonates, d'hydrates de gaz naturel et contre la corrosion en milieu CO_2.



Sans inhibiteur	10000 ppm de GAV
5000 ppm d'Acibar	500 ppm de Dodécylamine

Figure IV-7. *Photographies de la surface des électrodes après 15 heures d'immersion en l'absence et en présence de GAV, d'Acibar et de dodécylamine*

IV.1.6. Effet du temps d'immersion

Dans la section précédente deux temps d'immersion ont été étudiés (2 heures et 15 heures) et plusieurs concentrations ont été testées. Afin d'étudier plus en détail l'effet de ces produits, la concentration optimale pour chacun d'entre eux a été retenue : 10000 ppm pour le gel d'Aloe Vera, 5000 ppm pour l'Acibar et 500 ppm pour la dodécylamine et les diagrammes d'impédance ont été relevés pour différents temps d'immersion : 2 heures, 6 heures, 10 heures et 15 heures. La figure IV-8 montre les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de

corrosion pour le GAV, l'Acibar et la dodécylamine respectivement, à une vitesse de rotation de 1000 tr.min^{-1} et une température de 25°C.

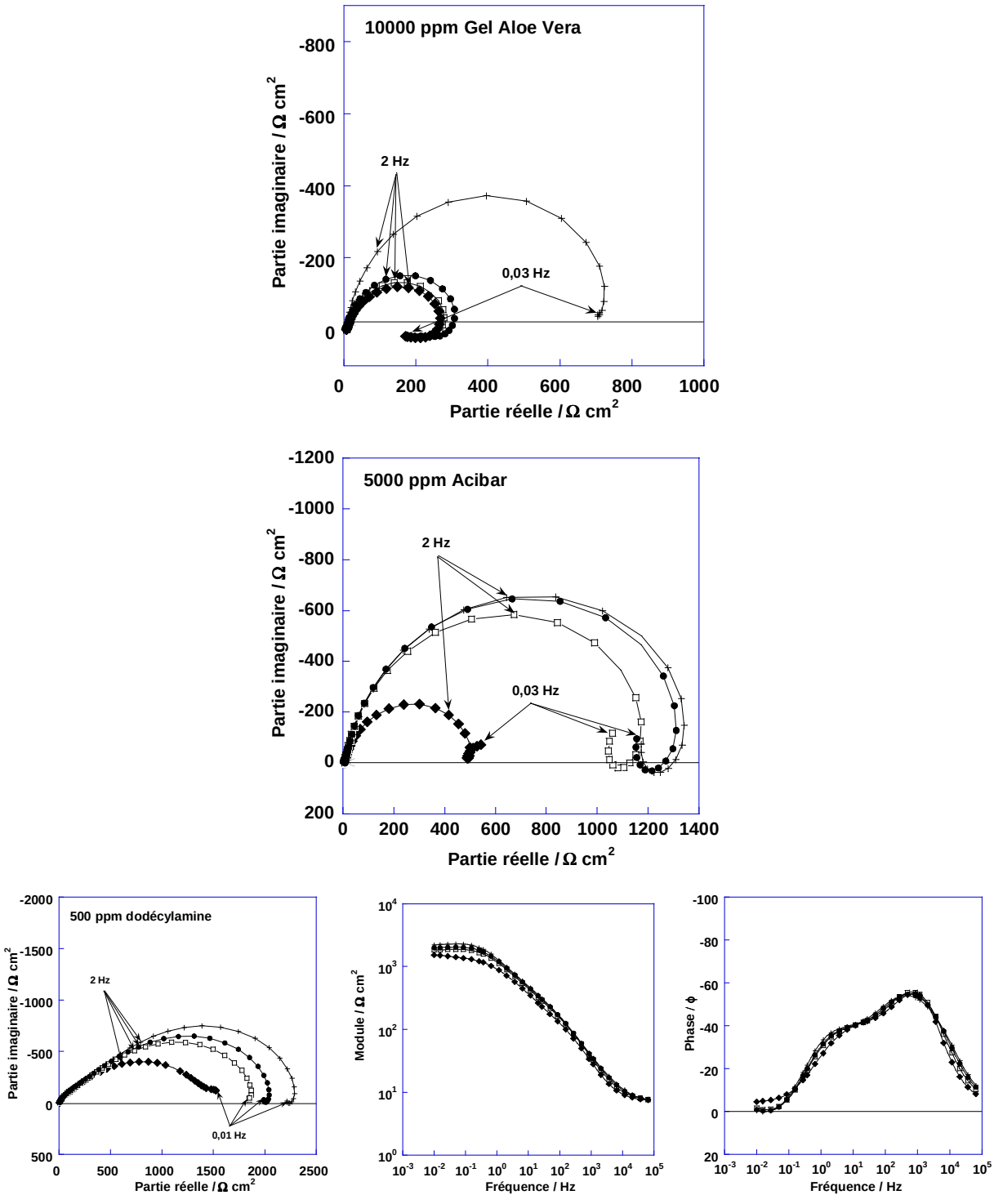


Figure IV-8. *Diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de : 10000 ppm de gel d'Aloe Vera, 5000 ppm d'Acibar et 500 ppm de dodécylamine pour différents temps d'immersion : (♦) 2 heures, (□) 6 heures, (●) 10 heures et (+) 15heures*

On peut voir que dans le cas du GAV la taille de la boucle capacitive est presque la même pour les 10 premières heures d'immersion, et à partir de 15 heures la taille de celle-ci augmente. Dans le cas de l'Acibar, la taille de la boucle capacitive est à peu près constante après 6 heures d'immersion, tandis que pour la dodécylamine la taille de la boucle n'est pratiquement pas influencée par le temps d'immersion. Ces résultats suggèrent que la dodécylamine protège plus vite la surface de l'échantillon, suivie par l'Acibar et par le GAV.

Pour le GAV et l'Acibar, une seule constante de temps a été observée, tandis que pour la dodécylamine deux constantes ont été mises en évidence. La constante de temps haute fréquence est attribuée à l'effet filmant du composé. En raison de la difficulté d'observer ces deux constantes sur les diagrammes de Nyquist, les résultats ont été aussi tracés en utilisant les diagrammes de Bode.

IV.2. Mise au point d'une formulation multifonctionnelle à base de gel d'Aloe Vera et d'Acibar + dodécylamine

IV.2.1. Comportement électrochimique de l'acier au carbone en présence des mélanges de GAV + dodécylamine et d'Acibar + dodécylamine

Après l'étude de chacun des composés, les mélanges de GAV avec la dodécylamine et l'Acibar avec la dodécylamine ont été étudiés. Pour cela, la concentration de la dodécylamine a été fixée à 500 ppm en faisant varier les concentrations des autres composés. Les propriétés inhibitrices des différents mélanges ont également été étudiées à l'aide du relevé du tracé des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance. Ces mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les composés seuls.

Mélange GAV + dodécylamine

La figure IV-9 montre les courbes courant-tension et les diagrammes d'impédance obtenus pour l'acier au carbone en présence de différentes concentrations de GAV et 500 ppm de dodécylamine. On peut observer que le potentiel de corrosion est influencé par la présence de ces formulations. Il est plus anodique que celui obtenu en l'absence d'inhibiteur.

Dans le domaine cathodique, on peut observer que pour le mélange contenant 20000 ppm de GAV les densités de courant augmentent. Cependant, pour le mélange contenant une plus faible concentration de GAV (5000 ppm et 10000 ppm) les densités de courant diminuent par rapport à la courbe sans inhibiteur. Dans le domaine anodique, les courants diminuent quelle que soit la concentration de GAV dans le mélange.

Les diagrammes d'impédance obtenus pour ces mélanges sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'un début de boucle inductive à basses fréquences. Une augmentation de la taille de la boucle capacitive est observée quelle que soit la concentration de GAV dans le mélange. Cependant, la taille de la boucle est plus grande pour le mélange contenant 10000 ppm de GAV. Ceci est en accord avec les résultats stationnaires mettant en évidence l'existence d'une concentration optimale de GAV dans le mélange (10000 ppm de GAV + 500 ppm de dodécylamine).

Mélange Acibar + dodécylamine

La figure IV-10 montre les courbes courant-tension et les diagrammes d'impédance obtenus pour l'acier au carbone en présence de différentes concentrations d'Acibar et 500 ppm de dodécylamine. On peut observer que le potentiel de corrosion est également influencé par la présence de ces formulations, mais contrairement au cas précédent, ne dépend pas de la concentration de chaque composé dans la formulation. Il est toujours plus anodique que celui obtenu en l'absence d'inhibiteur.

Les courbes courant-tension révèlent une diminution des densités de courant anodique et cathodique pour les trois concentrations d'Acibar testées dans le mélange par rapport à la courbe sans inhibiteur. De la même façon, on peut observer que sur les diagrammes d'impédance, la taille de la boucle capacitive augmente pour les mélanges testés. Cependant, il y a une augmentation plus marquée pour les mélanges contenant la plus faible concentration d'Acibar (2000 ppm d'Acibar + 500 ppm de dodécylamine et 5000 ppm d'Acibar + 500 ppm de dodécylamine).

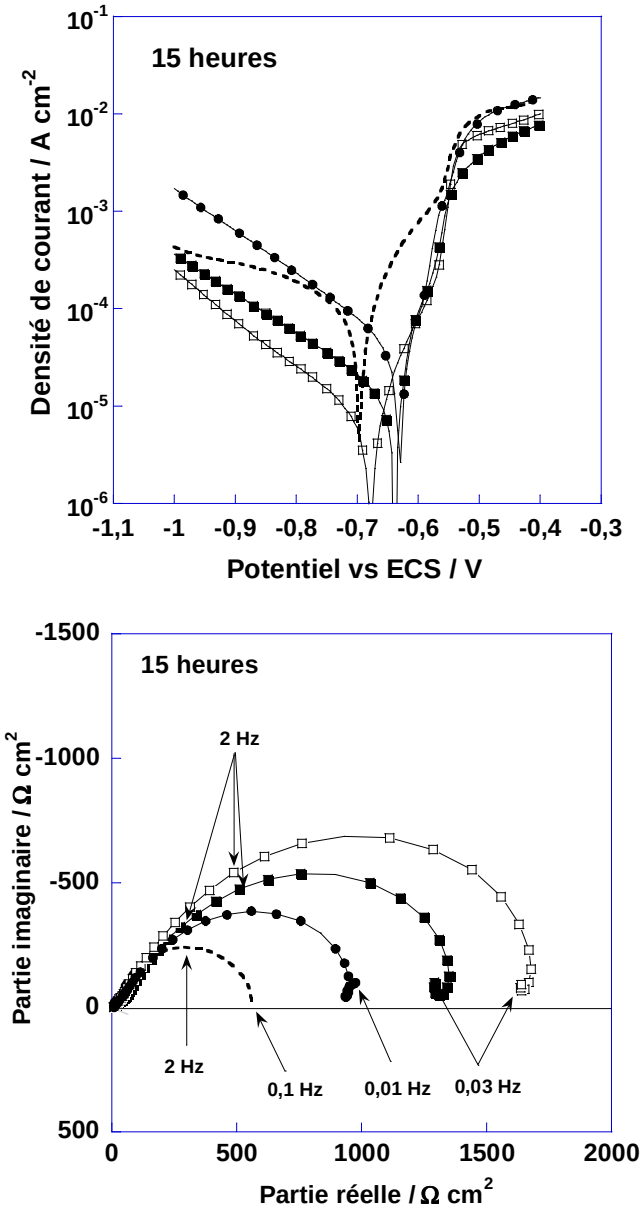


Figure IV-9. *Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence du Gel d'Aloe Vera + dodécylamine : (■) 5000 + 500 ppm, (□) 10000 + 500 ppm, (●) 20000 + 500 ppm, (--) sans inhibiteur*

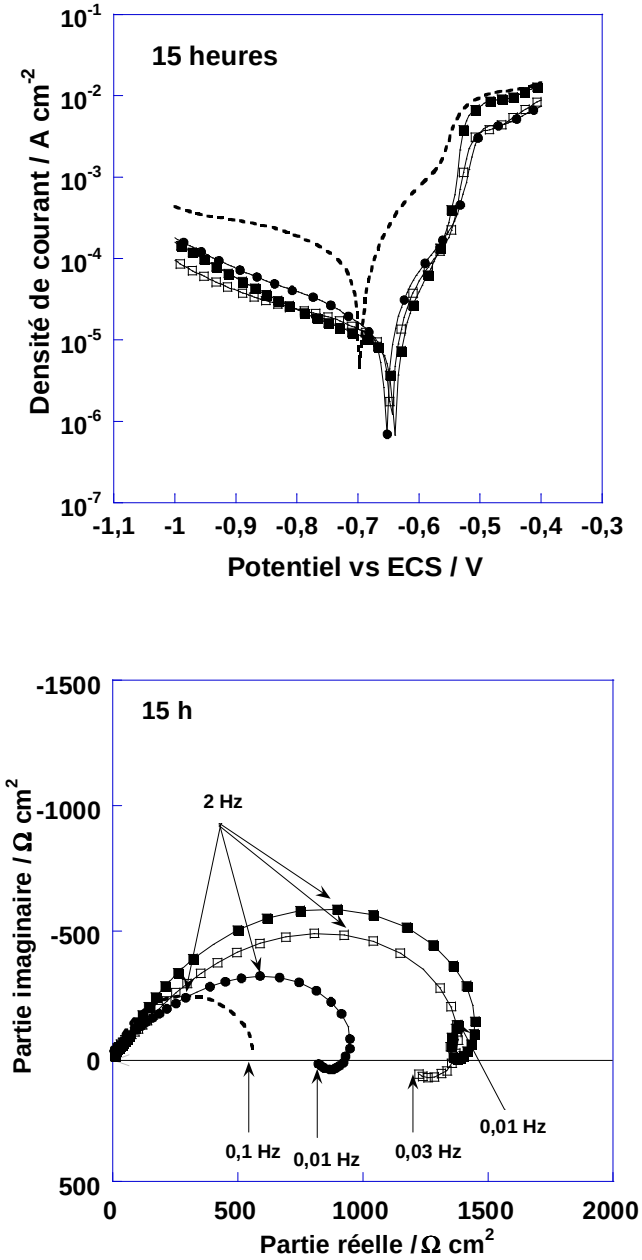


Figure IV-10. *Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence d'Acibar + dodécylamine : (■) 2000 + 500 ppm, (□) 5000 + 500 ppm, (●) 10000 + 500 ppm, (--) sans inhibiteur.*

Afin de comparer les résultats obtenus pour les deux mélanges, les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance sont reportés pour les concentrations optimisées sur la figure IV-11. Les résultats obtenus en l'absence d'inhibiteur sont également présentés. Sur les courbes de polarisation, on observe que quel que soit le mélange testé, le potentiel de corrosion est déplacé vers de valeurs plus anodiques comparativement à la valeur de E_{corr} en l'absence d'inhibiteur et une diminution des densités de courant cathodique et anodique a été

observé. Les diagrammes d'impédance mettent clairement en évidence que les deux mélanges étudiés présentent un comportement similaire. Les spectres ont la même allure quel que soit le mélange testé. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'un début de boucle inductive à basses fréquences. On peut observer que la taille des diagrammes est comparable pour les deux mélanges testés. De plus, le pouvoir protecteur pour ces deux mélanges a été calculé comme dans les cas précédent, les résultats obtenus sont de 95 % et 93 % pour le mélange de GAV + dodécylamine et Acibar + dodécylamine respectivement.

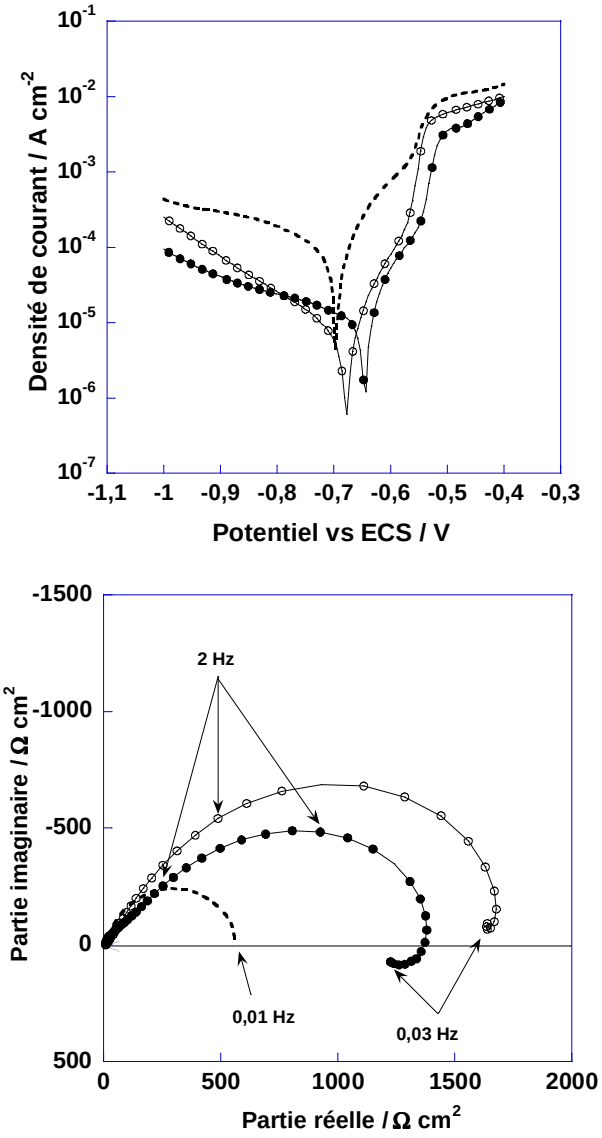


Figure IV-11. *Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de : (○) 10000 ppm GAV + 500 ppm dodécylamine, (●) 5000 ppm Acibar + 500 ppm dodécylamine, (--) sans inhibiteur*

IV.2.2. Observation de la surface par microscopie optique

Les surfaces de l'électrode ont été observées macroscopiquement après 15 heures d'immersion dans la solution agressive en présence des deux mélanges optimisés. Les photographies présentées sur la figure IV-12 ne montre aucune différence entre l'état initial de la surface et l'état final : les électrodes apparaissent brillantes. Les résultats obtenus suggèrent que les deux mélanges ont un comportement similaire, c'est-à-dire, ils modifient et protègent la surface de l'acier de façon comparable [12, 13], cependant, il faut souligner que la concentration de l'Acibar est deux fois plus faible que celle du GAV.

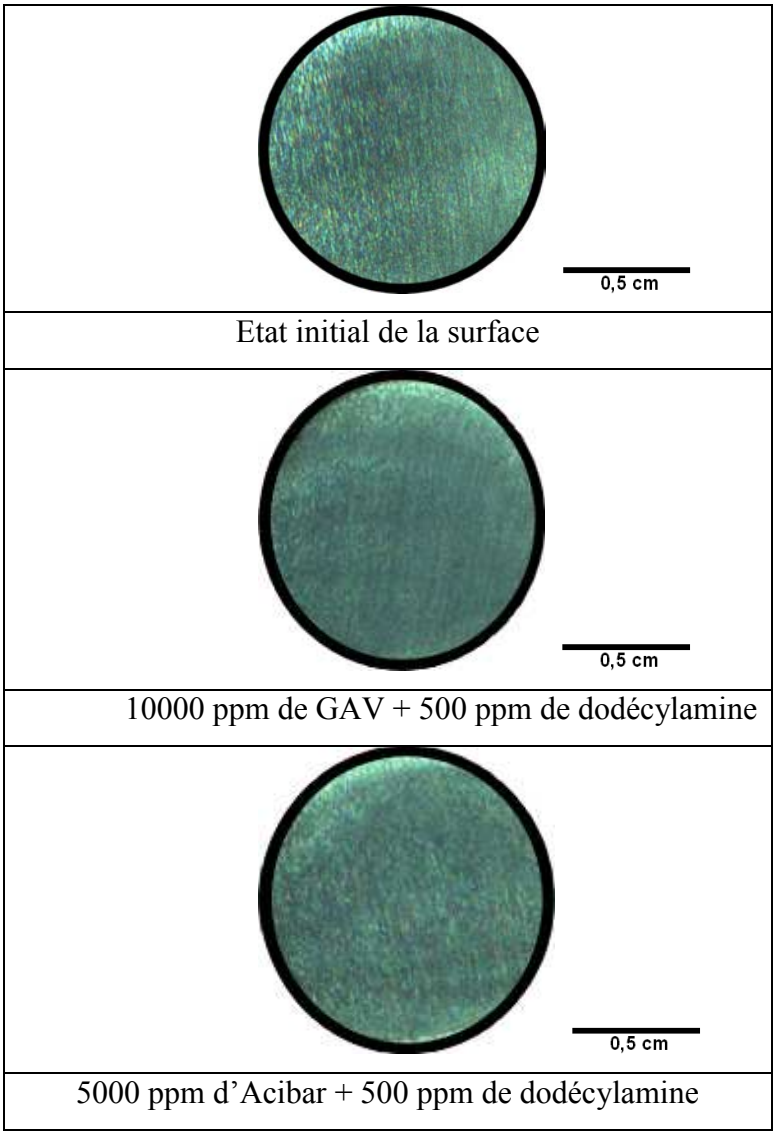


Figure IV-12. *Photographies de la surface des électrodes avant et après 15 heures d'immersion en présence des mélanges optimisés*

L'analyse des résultats électrochimiques montre que l'efficacité des composés étudiés séparément et des mélanges oscille entre 89 % et 96 %. Les observations au microscope optique montrent que la surface reste quasiment inchangée lors de l'utilisation de la dodécylamine que ce soit séparément ou en mélange. Ces résultats montrent que la dodécylamine a un effet protecteur plus élevé que les produits extraits de l'Aloe Vera. Par ailleurs, ces résultats suggèrent qu'il n'y a pas une synergie entre ces composés mais il y a une compatibilité entre eux, c'est-à-dire, la dodécylamine garde son pouvoir inhibiteur de corrosion en présence des composés extraits de l'Aloe Vera.

IV.2.3. Effet du temps d'immersion

Dans la section précédente plusieurs mélanges ont été testés en utilisant un temps d'immersion de 15 heures. Afin d'étudier plus en détail l'effet de ces mélanges les diagrammes d'impédance ont été relevés pour les deux mélange optimisés et pour différents temps d'immersion : 2 heures, 6 heures, 10 heures et 15 heures. Les figures IV-13 et IV-14 montrent les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion pour chaque mélange optimal, à une vitesse de rotation de 1000 $tr.min^{-1}$ et une température de 25°C.

Pour le cas du GAV et de l'Acibar une seule constante de temps a été observée, tandis que pour le cas de dodécylamine il existe deux constantes, comme cela a été mentionné ci-dessus. Le même phénomène a été observé pour les mélanges testés, c'est-à-dire, deux constantes de temps ont été trouvés. En raison de la difficulté d'observer ces deux constantes en coordonnées de Nyquist, ces résultats ont été tracés en utilisant les diagrammes de Bode. La seconde constante observée à des hautes fréquences est attribuée à l'effet filmant qui produit la dodécylamine sur la surface de l'échantillon [16].

De plus, on peut voir que dans le cas de GAV + dodécylamine le module augmente en fonction du temps d'immersion, cependant, dans le cas de l'Acibar + dodécylamine il est le même pour tous les temps d'immersion.

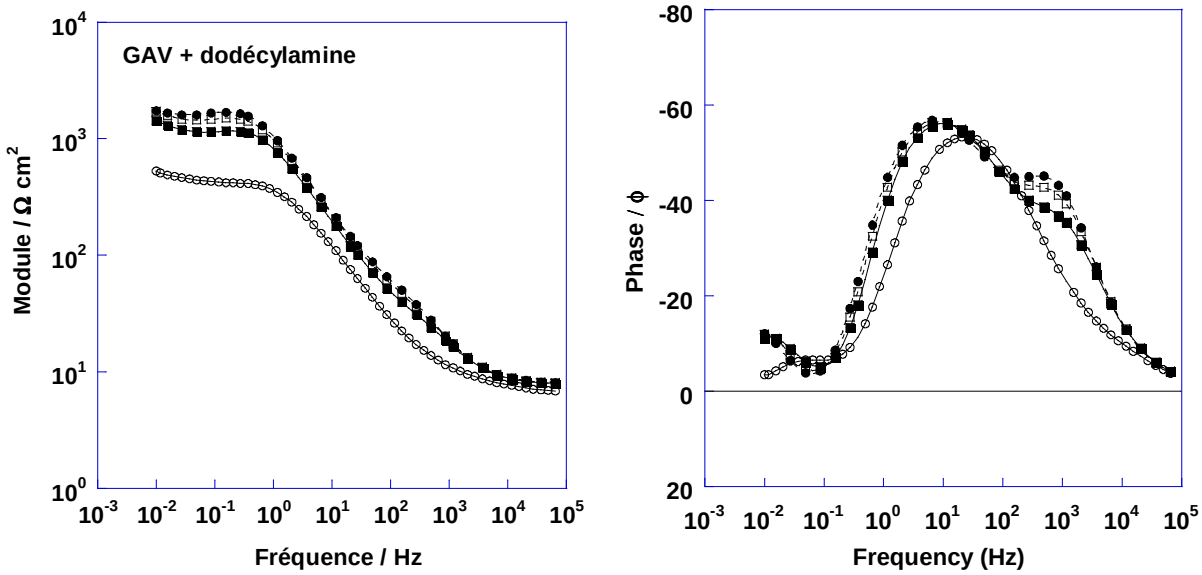


Figure IV-13. *Diagrammes de Bode relevés au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de 10000 ppm de GAV + 500 ppm de dodécylamine pour différents temps d'immersion : (○) 2 heures, (■) 6 heures, (□) 10 heures et (●) 15 heures*

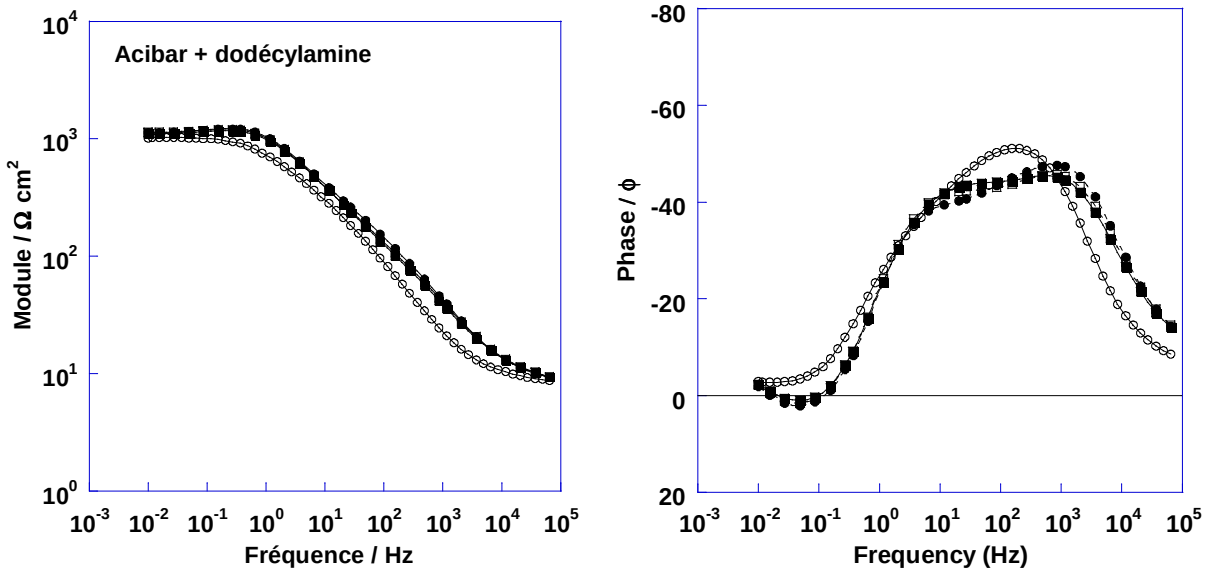


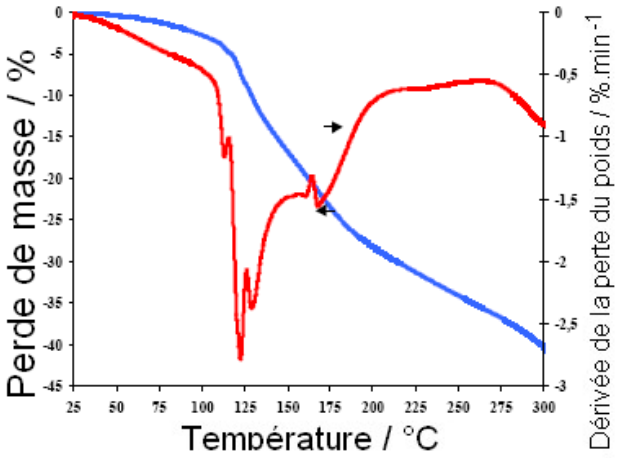
Figure IV-14. *Diagrammes de Bode relevés au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de 5000 ppm d'Acibar + 500 ppm de dodécylamine pour différents temps d'immersion : (○) 2 heures, (■) 6 heures, (□) 10 heures et (●) 15 heures*

IV.2.4. Effet de la température

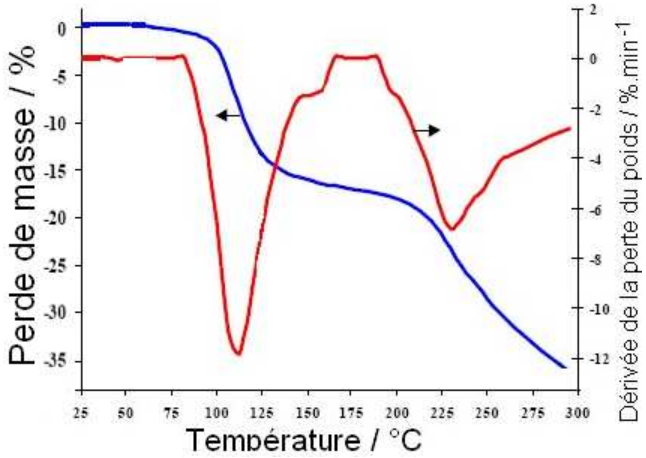
Avant d'étudier l'évolution du comportement de ces mélanges avec la température, une analyse ATG a été réalisée pour chacun des produits, afin d'étudier leur stabilité thermique. Les résultats sont présentés sur la figure IV-15. Les courbes bleues représentent la perte de masse subie par l'échantillon, tandis que les courbes rouges sont les dérivés de la perte de masse. D'autre part, les valeurs négatives sur l'axe des ordonnées indiquent une diminution de la masse lorsque la température augmente. La figure montre que la perte de masse en fonction de la température pour le Gel de l'Aloe Vera et l'Acibar est similaire dans la gamme de température étudiée, montrant une perte de masse de près de 40 % de sa masse initiale. La perte de masse commence à une température comprise entre 100 et 125 °C qui peut être attribuée à la perte d'eau. Tandis que pour la dodécylamine, on observe une perte de mase de 100 %, qui commence à une température de 115 °C.

Les résultats montrent que les trois produits testés possèdent une stabilité thermique dans la gamme de températures évaluée dans cette étude (25 °C – 60 °C).

a) GAV



b) Acibar



c) Dodécylamine

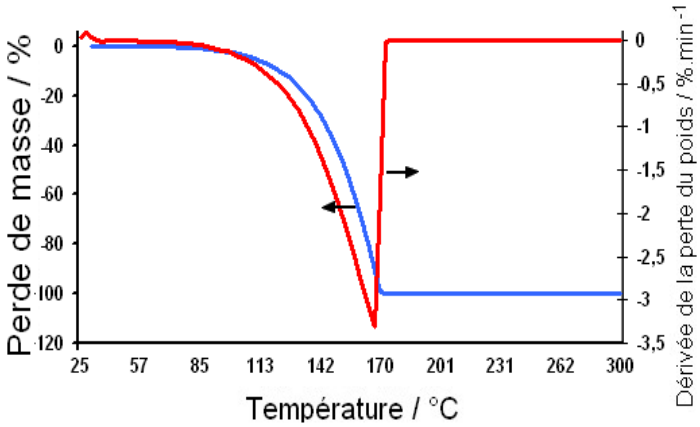


Figure IV-15. *Analyses thermogravimétriques de : a) GAV, b) Acibar et c) dodécylamine.*

Afin d'étudier l'évolution du comportement de ces mélanges avec la température des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenus à des températures de 40 °C et 60 °C.

Les figures IV-16 et IV-17 présentent les courbes courant-tension et les diagrammes d'impédance tracés aux différentes températures étudiées après 15 heures d'immersion pour les mélanges GAV + dodécylamine et Acibar + dodécylamine respectivement.

Dans les deux cas étudiés, les courbes courant-tension montrent une augmentation des densités anodique et cathodique avec la température. Les diagrammes d'impédance conservent la même allure que dans le cas précédent et montrent une décroissance de la taille de la boucle avec la température, ces résultats sont en accord avec l'augmentation du courant observée sur les courbes courant-tension, ce qui indique une augmentation du processus de corrosion. Il faut noter que ce comportement est moins marqué pour le mélange d'Acibar + dodécylamine.

En tenant compte des résultats obtenus, les courbes courant-tension et les diagrammes d'impédance ont été effectués avec la dodécylamine à 40 °C et 60 °C, les résultats sont présentés sur la figure IV-18. La dodécylamine conduit au même comportement que les mélanges ci-dessus, c'est-à-dire, les courbes courant-tension montrent une augmentation de la densité du courant anodique et cathodique et les diagrammes d'impédance une diminution de la taille de la boucle capacitive, indiquant une diminution de sa capacité à inhiber la corrosion lors de l'augmentation de la température.

En tenant compte de la stabilité thermique des produits, les résultats électrochimiques en fonction de la température peuvent être attribués à la désorption de la dodécylamine de la surface de l'acier qui empêche la formation d'un film protecteur et provoque une augmentation de la vitesse de corrosion [17].

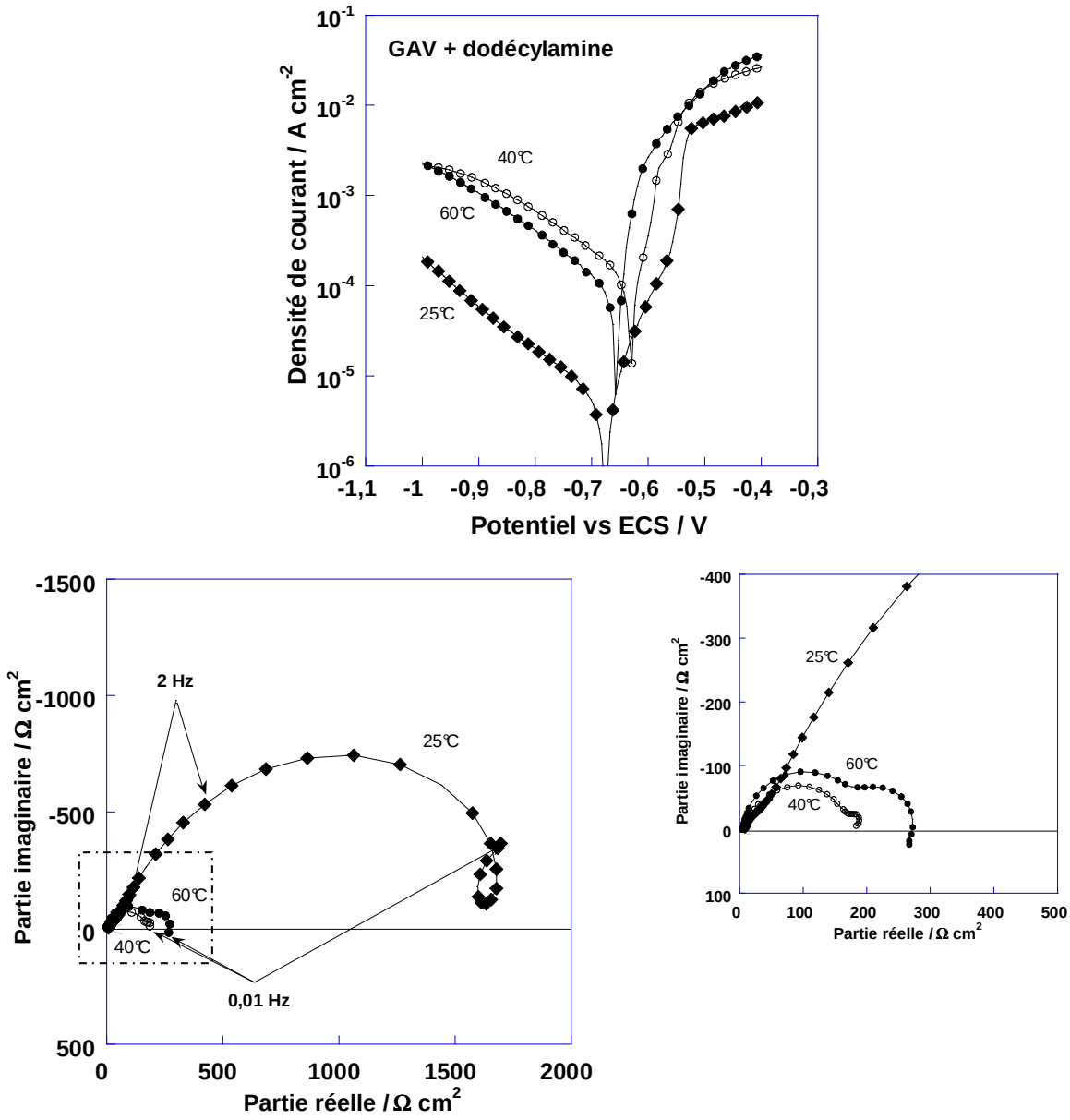


Figure IV-16. *Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence de Gel d'Aloe Vera + dodécylamine (10000 ppm+ 500 ppm) et différentes températures : (♦) 25°C, (○) 40°C, (●) 60°C*

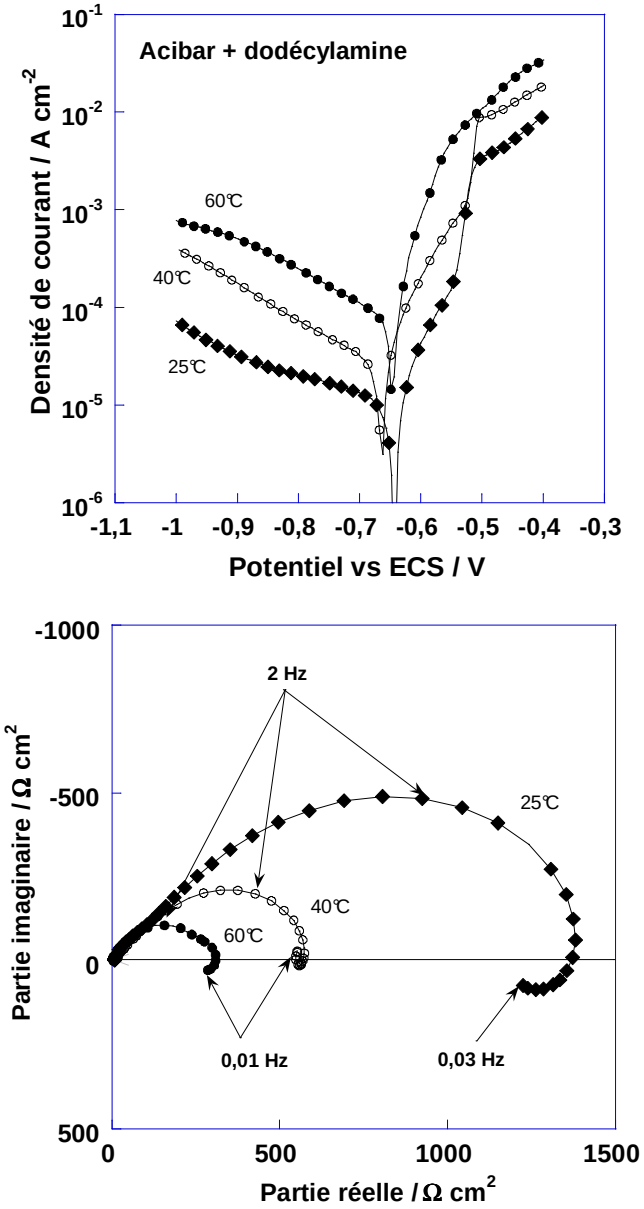


Figure IV-17. *Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence d'Acibar + dodécylamine (5000 ppm + 500 ppm) et différentes températures :*
(♦) 25 °C, (○) 40 °C, (●) 60°C

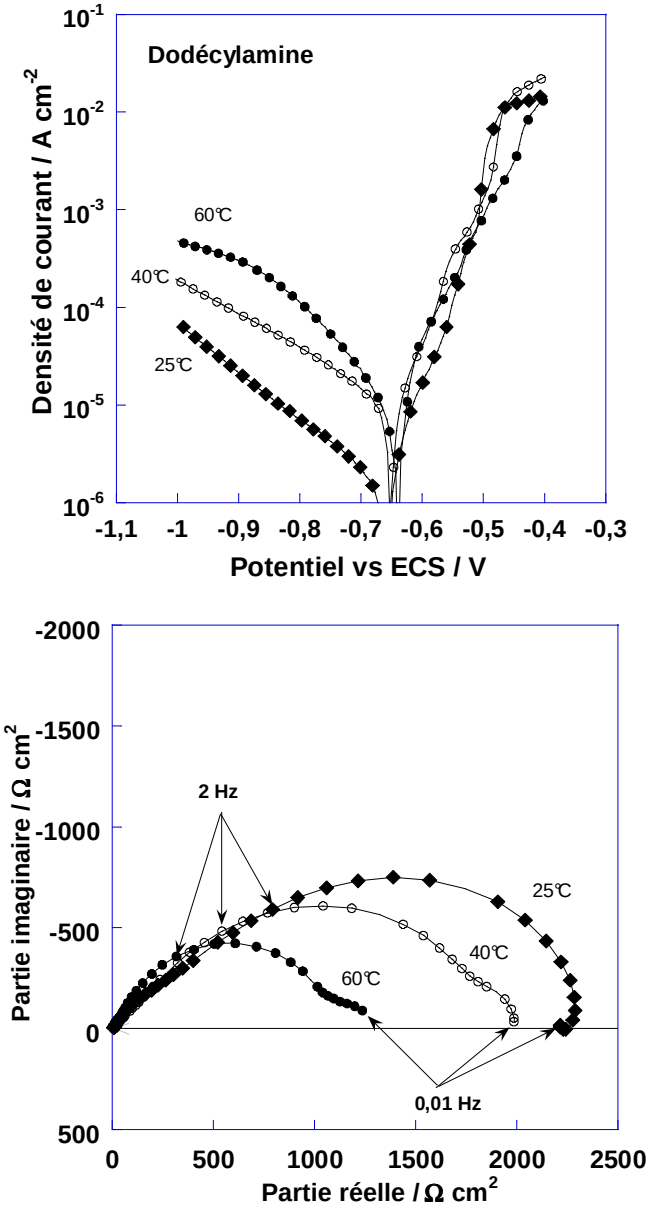


Figure IV-18. *Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance électrochimique relevés après 15 heures d'immersion au potentiel de corrosion à 1000 tr.min^{-1} en présence 500 ppm de dodécylamine et différentes températures : (♦) 25 °C, (○) 40 °C, (●) 60°C*

IV.2.5. Perte de masse de l'acier au carbone

Pour confirmer les résultats obtenus par les mesures électrochimiques, la vitesse de corrosion de l'acier en l'absence et en présence de l'Acibar, de la dodécylamine et du mélange de ces deux produits a été calculée en réalisant des mesures de perte de masse. Parmi le GAV et l'Acibar, ce dernier a été choisi pour effectuer ces tests car les résultats obtenus

pour les deux produits étaient relativement proches. De plus, la concentration requise pour ce produit est plus petite et le mélange de l'Acibar + dodécylamine présente moins d'instabilité en fonction de la température.

Les échantillons ont été préparés avec l'acier API 5L-X65 selon la norme ASTM G1 (voir annexe 1) [18]. Les tests ont été effectués deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais en utilisant une solution 5M de NaCl, une température de 25 °C, 120 heures d'immersion et une pression de CO_2 de 1,03 bar. De l'azote a été ensuite ajouté au système pour obtenir une pression finale de 103 bars. Ces conditions correspondent aux conditions réelles rencontrées dans les puits de pétrole. La figure IV-19 montre la photographie des échantillons avant le test de perte de masse.



Figure IV-19. *Photographies des échantillons avant d'être soumis aux essais de perte de masse.*

Après 120 heures d'immersion, les échantillons ont été décapés avec une solution Clarke, pour enlever les produits de corrosion et déterminer la masse finale en utilisant la technique décrite dans la norme ASTM G1 [18], pour ensuite calculer la vitesse de corrosion de l'acier. La figure IV-20 présente les résultats de vitesse de corrosion obtenus lors des mesures de perte de masse. Il y a une nette diminution de la vitesse de corrosion lorsque ces produits sont utilisés, cependant, il convient de noter qu'il y a une plus grande diminution dans le cas de la dodécylamine et du mélange d'Acibar + dodécylamine, ce qui corrobore les résultats électrochimiques et les observations de surface par microscopie optique.

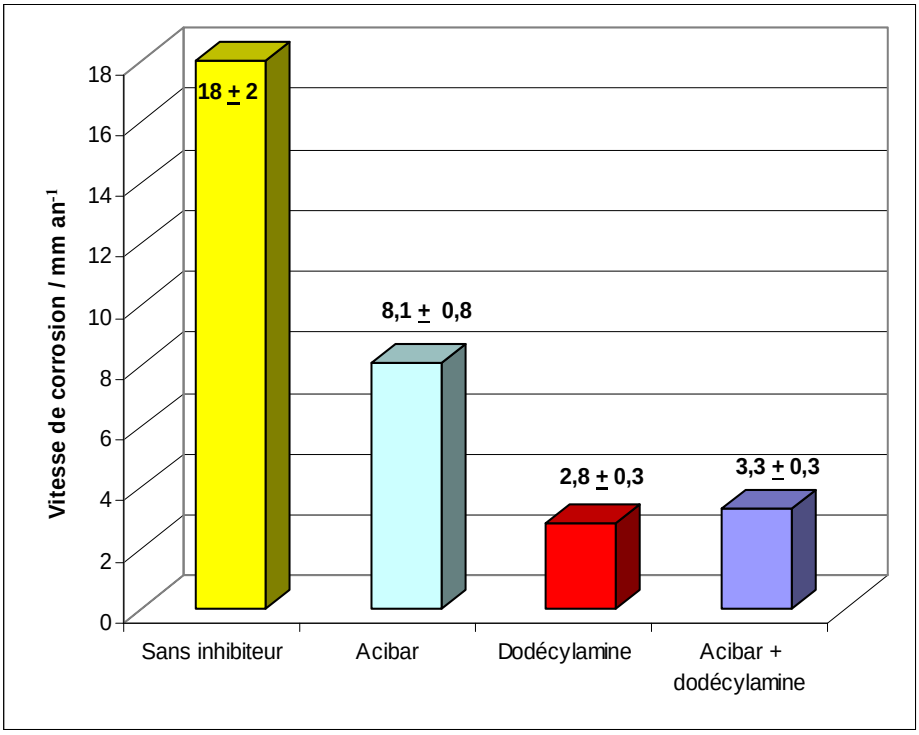


Figure IV-20. *Vitesses de corrosion obtenues après 120 heures d'immersion, 1,03 bar de pression de CO_2 et une température de 25 °C.*

La figure IV-21 montre les photos des échantillons après avoir été soumis aux essais de corrosion. Les photographies à gauche montrent des échantillons non décapés, tandis que les photographies de droite montre les mêmes échantillons après le décapage. On observe la présence d'une couche de produits de corrosion sur les surfaces sans décapage de tous les échantillons analysés. La photographie IV-21-d correspondant à l'étude du mélange d'Acibar + dodécylamine attire l'attention car elle révèle une couche de produits de corrosion plus uniforme. Ces couches de produits de corrosion ont été enlevées afin d'observer l'état réel des surfaces. En général, les surfaces après le décapage sont en bon état. L'échantillon analysé en présence de l'Acibar + dodécylamine, montre la surface la moins dégradée. Ces résultats visuels sont en accord avec les résultats présentés à la figure IV-20.

Echantillons non décapés	Echantillons décapés
a) Sans inhibiteur 	
b) Acibar 	
c) Dodécylamine 	
d) Acibar + dodécylamine 	

Figure IV-21. *Photographies des échantillons après le test de corrosion en présence de : a) sans inhibiteur, b) 15 % d'Acibar, c) 150 ppm de dodécylamine et d) 15 % d'Acibar + 150 ppm de dodécylamine*

IV.2.6. Interférométrie optique

Après les mesures de perte de masse, l'un des échantillons a été utilisé pour une analyse par interférométrie optique. Ce type d'analyse permet de visualiser la topographie et la morphologie de la surface du métal. Étant donné que les résultats sont relativement similaires, nous ne présenterons que le cas du mélange d'Acibar + dodécylamine (figure IV-22).

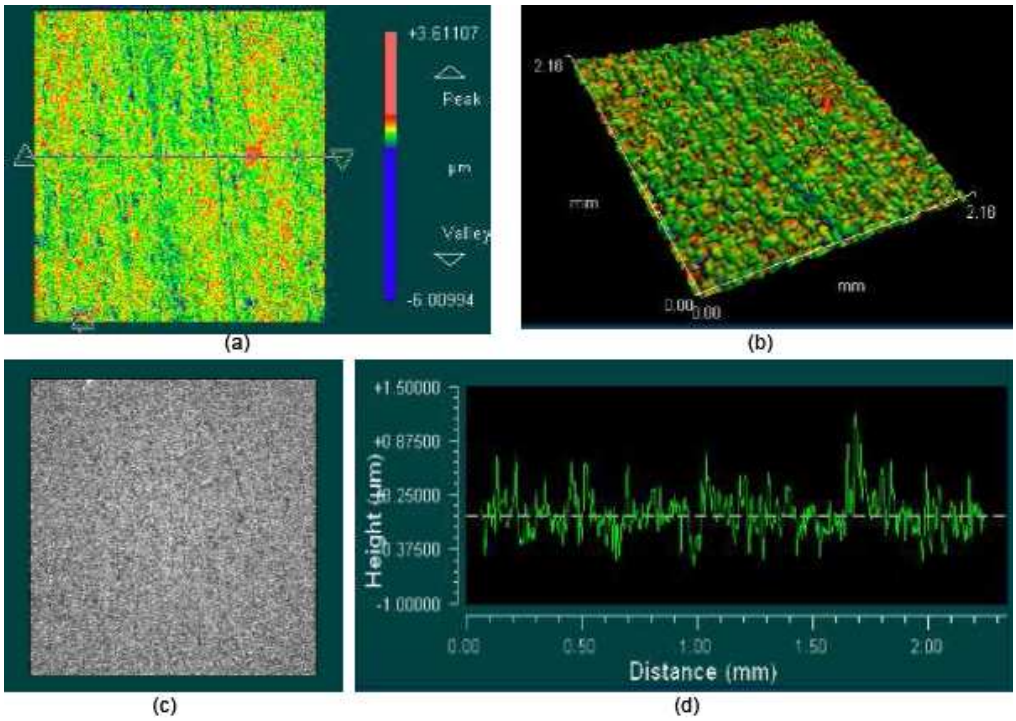


Figure IV-22. *Profils obtenus par interférométrie de la surface de l'échantillon après l'essai de corrosion avec le mélange d'Acibar + dodécylamine. a) profil à deux dimensions du contraste maximum, b) profil en trois dimensions du contraste maximum, c) profil de contraste minimal à deux dimensions, d) profil transversal à deux dimensions*

Les profils à deux et trois dimensions de contraste élevé (figures IV-20 a et b) indiquent la présence de quelques piqûres de faible profondeur. L'interférométrie optique fournit également des informations sur la forme de la croissance des piqûres grâce au profil à deux dimensions générées par la section transversale de l'échantillon, comme l'illustre la photographie de la figure IV-20 d. Ces piqûres pourrait être considérées comme étroites et peu profondes, avec une orientation microstructurale verticale [19].

La figure IV-22 est un exemple des différents profils obtenus par interférométrie optique pour l'échantillon traité avec le mélange d'Acibar + dodécylamine qui montre une surface homogène avec quelques piqûres de faible profondeur (6,0 μm). Tandis que dans le cas où on a évalué la dodécylamine et l'Acibar, des piqûres de 6,5 μm et 19,4 μm respectivement ont été trouvées. Sur la base de ces résultats et des ceux obtenus dans la figure IV-20 on peut conclure que la dodécylamine a un meilleur effet inhibiteur que l'Acibar et que d'autre part l'Acibar et la dodécylamine sont compatibles entre eux.

IV.3. Conclusions

Les résultats électrochimiques et de perte de masse montrent que les produits extraits de l'Aloe Vera et la dodécylamine testés séparément ou en mélanges ont un pouvoir protecteur comparable. Cependant, les résultats obtenus par microscopie optique suggèrent que la dodécylamine a un effet inhibiteur plus marqué, car la surface reste quasiment inchangée lors de son utilisation que ce soit séparément ou en mélange. Par ailleurs, ces résultats montrent qu'il n'y a pas une synergie entre ces composés mais il y a une bonne compatibilité entre eux. Ceci constitue un point très important pour l'utilisation de ces traitements qui permettent d'augmenter la fiabilité et la rentabilité pour la production du pétrole et du gaz.

IV.4. Références bibliographiques

[1] A. Viloria, L. A. Castillo, J.A. Garcia, M.A. Carrasquero, E.V. Torin. United States Patent and trademark Office. Application: 20100075870 (2010).

[2] L. A. Castillo, E. V. Torin, J. A. Garcia, M.A. Carrasquero, M. Navas, A. Vitoria. SPE 123007 (2009)

[3] A. Viloria, L. Castillo, J.A. Garcia, M.A. Carrasquero, E. Torin, J. Biomorgi, R. Nadales, M. Henriquez. United States Patent and trademark Office. Application: (brevet en cours) (2011).

[4] B. Linter, G. Burstein. Corros. Sci. 41, (1999) 117.

[5] D. You, N. Pebere, F. Dabosi. Corros. Sci. 34 (1993) 5.

[6] G. Zhang, C. Chen, M. Lu, C. Chai, Y. Wu. Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 331.

[7] D.S. Carvalho, C.J.B. Joia, O.R. Mattos. Corros. Sci. 47 (2005) 2974.

[8] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Université P et M Curie (1994).

[9] T. Hurlen, S. Gunvaldsen, F. Blaker. Electrochim. Acta, 29, (1984) 1163.

[10] P. Li, T.C. Tan, J.Y Lee. Corros. Sci. 38 (1996) 1935.

[11] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters. J. Electroanal. Chem., 176, (1984) 275.

[12] I.L. Rosenfeld, D.B. Bogomolov, A.E. Gorodetskii, L.P. Kazanskii, L.V. Frolova, L.I. Shamova, Z. Metallakd. 18 (2) (1982) 163.

[13] E.C. French, R.L. Martin, J.A. Dougherty. MP 28 (8) (1989) 46.

[14] E. Gulbrandsen, M. Foss, J. Sjöblom. Corrosion, 08, paper No.08343 (2008).

[15] Z. Lu, Y. Qiu, X. Guo. Acta Phys. Chim. Sin. 24 (2) (2008) 243.

[16] N. Tsuji, K. Nozaka. Corros. Sci. 42 (2000) 1523.

[17] B. Sanyal, Progress in organic coating, 9 (1981) 165.

[18] ASTM International (G1). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. West Conshohocken (2003)

[19] ASTM International G46-(94). Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. West Conshohocken (2005)

Conclusions et perspectives

Le but principal de cette thèse était d'évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion d'un traitement multifonctionnel « vert » utilisé dans l'industrie pétrolière. Pour cela, les efficacités des produits extraits de l'Aloe Vera ont été déterminées principalement par des mesures électrochimiques. Ces produits ont été choisis car ils empêchent la formation simultanée d'hydrates de gaz naturel et de plaques de carbonate de calcium dans la production de pétrole et gaz.

Le premier objectif de ce travail a été tout d'abord de mieux connaître le mécanisme d'action du CO_2 sur l'acier au carbone API 5L-X65, pour ensuite évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion de ces nouvelles formulations multifonctionnelles. Pour ce faire, l'influence des conditions hydrodynamiques, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion en l'absence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques (courbes de polarisation, courbes de Levich et spectroscopie d'impédance électrochimique) avec une électrode à disque tournant et des analyses de surface.

Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité des courants anodique et cathodique en fonction du temps d'immersion, de la vitesse de rotation et de la température, ce qui est plus marqué dans le domaine cathodique. De plus, un changement de mécanisme a été observé dans le domaine cathodique, en passant d'un contrôle diffusionel pour des temps d'immersion courts (2 heures) à un contrôle par transfert de charge pour des temps d'immersion plus longs (15 heures). D'autre part, les diagrammes d'impédance ont la même allure quel que soi le temps d'immersion, la vitesse de rotation et la température. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'un début de boucle inductive à basses fréquences. La boucle capacitive est généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charge sur le métal nu ou dans les pores d'une couche de produits de corrosion déposée sur la surface métallique et la boucle inductive est attribuée aux processus de relaxation d'espèces adsorbées à l'interface. La boucle inductive tend à se fermer sur elle-même en donnant naissance à une autre boucle capacitive qui indique la transition active-passive du métal. L'amplitude des diagrammes est affectée par les trois variables étudiées. Plus particulièrement, la taille de la boucle capacitive augmente avec le temps d'immersion, la vitesse de rotation et la température.

A partir des essais électrochimiques, la vitesse de corrosion pour les différentes conditions expérimentales a été déterminée afin de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres sur le phénomène de corrosion par le CO_2. La vitesse de corrosion de l'acier en milieu CO_2 diminue en fonction du temps d'immersion, de la vitesse de rotation et de la température.

D'autre part, la caractérisation de surface par MEB a mis en évidence deux caractéristiques principales en fonction des conditions expérimentales :

- Les produits de corrosion présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons non corrodés, ce qui correspond aux deux zones définies : α-Fe et perlite.
- Plus les essais sont réalisés dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire, fortes vitesses de rotation (1600 $tr.min^{-1}$), longs temps d'immersion (15 heures) et hautes températures (60 °C), plus la surface de l'électrode est recouverte d'une couche relativement homogène de produits de corrosion.

D'autre part, cette caractérisation a montré que certaines parties de l'acier ne sont visiblement pas corrodées et la corrosion s'est produite autour d'une zone non attaquée. Un couplage galvanique serait responsable de ce comportement, ceci est plus marqué pour les conditions extrêmes.

L'analyse couplée des résultats électrochimiques et la caractérisation de surface confirment la formation de produits de corrosion composés principalement de carbonates de fer qui couvrent partiellement la surface du métal et qui augmentent sa protection à mesure que la vitesse de rotation, le temps d'immersion et la température augmentent, ce qui diminue la vitesse de corrosion.

Puis, les propriétés inhibitrices des composés extraits de l'Aloe Vera, ainsi que la dodécylamine, qui est un inhibiteur de corrosion commercial, ont été étudiées à l'aide des mesures électrochimiques, d'analyses de surface et par perte de masse afin de comparer leur efficacité et d'évaluer un possible effet de synergie lorsqu'ils sont utilisés en mélange. L'analyse des résultats électrochimiques a montré que l'efficacité varie entre 89 et 96 % pour tous les cas étudiés, c'est-à-dire pour les composés étudiés séparément et pour les mélanges. Les observations par microscopie optique montrent que la surface reste quasiment inchangée avec la dodécylamine

lorsqu'elle est utilisée seule ou en mélange. Ces résultats montrent que la dodécylamine a un effet protecteur plus élevé que les produits extraits de l'Aloe Vera. Par ailleurs, ces résultats révèlent qu'il n'y a pas de synergie entre ces composés mais il y a une compatibilité entre eux, c'est-à-dire, la dodécylamine garde son pouvoir inhibiteur de corrosion en présence des composés extraits de l'Aloe Vera.

Sur les diagrammes d'impédance une seule constante de temps a été observée pour les produits extraits de l'Aloe Vera et les diagrammes ont la même allure que ceux obtenus sans inhibiteur, tandis que pour la dodécylamine, seule ou en mélange, deux constantes de temps ont été observées. La deuxième constante à haute fréquence a été attribuée à l'effet filmant que produit la dodécylamine sur la surface de l'échantillon, ce qui entraîne une protection contre la corrosion.

L'effet de la température a été aussi étudié pour les mélanges et la dodécylamine, indiquant une diminution de leur capacité à inhiber la corrosion avec l'augmentation de ce paramètre, c'est-à-dire, les courbes courant-tension montrent une augmentation de la densité de courant anodique et cathodique et les diagrammes d'impédance une diminution de la taille de la boucle capacitive. Ce comportement a été attribué à une augmentation de la solubilité de dodécylamine qui empêche la formation du film protecteur et provoque une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier.

Pour terminer, les mesures de perte de masse ont été effectuées pour vérifier les résultats obtenus par électrochimique sur l'efficacité de l'acibar, de la dodécylamine et du mélange de ces deux produits. Une nette diminution de la vitesse de corrosion lors de l'utilisation de ces produits a été observée, cependant, une plus grande efficacité a été relevée dans le cas de la dodécylamine et du mélange d'Acibar + dodécylamine, ce qui corrobore les résultats électrochimiques et les observations de la surface obtenues par microscopie optique.

Les produits extraits de l'Aloe Vera évalués au cours de ce travail de thèse représentent une perspective d'avenir pour la protection simultanée contre la formation de plaques de carbonate, la formation d'hydrates de gaz naturel et le processus de corrosion en milieu CO_2. Ceci constitue un point très important pour l'utilisation de ces traitements qui permettent d'augmenter la fiabilité et la rentabilité pour la production du pétrole et du gaz. Cependant, une étude devra être réalisée en ce qui concerne l'effet de la température. Pour des températures élevées, les

produits extraits de l'Aloe Vera devraient être mélangés avec un autre produit inhibiteur de corrosion, qui soit efficace par rapport à la température.

De plus, il serait approprié d'analyser plus en détail la surface des échantillons, afin d'établir avec plus de précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec les produits extraits de l'Aloe Vera, dans le but d'améliorer la capacité de protection contre la corrosion de ces produits.

Annexes

Designation: G 1 – 03

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens[1]

This standard is issued under the fixed designation G 1; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This practice covers suggested procedures for preparing bare, solid metal specimens for tests, for removing corrosion products after the test has been completed, and for evaluating the corrosion damage that has occurred. Emphasis is placed on procedures related to the evaluation of corrosion by mass loss and pitting measurements. (**Warning**—In many cases the corrosion product on the reactive metals titanium and zirconium is a hard and tightly bonded oxide that defies removal by chemical or ordinary mechanical means. In many such cases, corrosion rates are established by mass gain rather than mass loss.)

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* For specific precautionary statements, see 1 and 7.2.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

A 262 Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels[2]

D 1193 Specification for Reagent Water[3]

D 1384 Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware[4]

D 2776 Test Methods for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Electrical Methods)[5]

G 15 Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing[6]

G 16 Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data[6]

G 31 Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals[6]

G 33 Practice for Recording Data from Atmospheric Corrosion Tests of Metallic-Coated Steel Specimens[6]

G 46 Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion[6]

G 50 Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals[6]

G 78 Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments[6]

3. Terminology

3.1 See Terminology G 15 for terms used in this practice.

4. Significance and Use

4.1 The procedures given are designed to remove corrosion products without significant removal of base metal. This allows an accurate determination of the mass loss of the metal or alloy that occurred during exposure to the corrosive environment.

4.2 These procedures, in some cases, may apply to metal coatings. However, possible effects from the substrate must be considered.

5. Reagents and Materials

5.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.[7] Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type IV of Specification D 1193.

---

[1] This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee G01 on Corrosion of Metals and is the direct responsibility of Subcommittee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests.

Current edition approved October 1, 2003. Published October 2003. Originally approved in 1967. Last previous edition approved in 1999 as G 1 – 90 (1999)$^{\varepsilon 1}$.

[2] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.03.

[3] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.01.

[4] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 15.05.

[5] *Discontinued*, replaced by Guide G 96. See 1990 *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.02.

[6] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.02.

[7] *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

6. Methods for Preparing Specimens for Test

6.1 For laboratory corrosion tests that simulate exposure to service environments, a commercial surface, closely resembling the one that would be used in service, will yield the most meaningful results.

6.2 It is desirable to mark specimens used in corrosion tests with a unique designation during preparation. Several techniques may be used depending on the type of specimen and test.

6.2.1 *Stencil or Stamp*—Most metallic specimens may be marked by stenciling, that is, imprinting the designation code into the metal surface using hardened steel stencil stamps hit with a hammer. The resulting imprint will be visible even after substantial corrosion has occurred. However, this procedure introduces localized strained regions and the possibility of superficial iron contamination in the marked area.

6.2.2 Electric engraving by means of a vibratory marking tool may be used when the extent of corrosion damage is known to be small. However, this approach to marking is much more susceptible to having the marks lost as a result of corrosion damage during testing.

6.2.3 Edge notching is especially applicable when extensive corrosion and accumulation of corrosion products is anticipated. Long term atmospheric tests and sea water immersion tests on steel alloys are examples where this approach is applicable. It is necessary to develop a code system when using edge notches.

6.2.4 Drilled holes may also be used to identify specimens when extensive metal loss, accumulation of corrosion products, or heavy scaling is anticipated. Drilled holes may be simpler and less costly than edge notching. A code system must be developed when using drilled holes. Punched holes should not be used as they introduce residual strain.

6.2.5 When it is undesirable to deform the surface of specimens after preparation procedures, for example, when testing coated surfaces, tags may be used for specimen identification. A metal or plastic wire can be used to attach the tag to the specimen and the specimen identification can be stamped on the tag. It is important to ensure that neither the tag nor the wire will corrode or degrade in the test environment. It is also important to be sure that there are no galvanic interactions between the tag, wire, and specimen.

6.3 For more searching tests of either the metal or the environment, standard surface finishes may be preferred. A suitable procedure might be:

6.3.1 Degrease in an organic solvent or hot alkaline cleaner. (See also Practice G 31.)

NOTE 1—Hot alkalies and chlorinated solvents may attack some metals.

NOTE 2—Ultrasonic cleaning may be beneficial in both pre-test and post-test cleaning procedures.

6.3.2 Pickle in an appropriate solution if oxides or tarnish are present. In some cases the chemical cleaners described in Section 6 will suffice.

NOTE 3—Pickling may cause localized corrosion on some materials.

6.3.3 Abrade with a slurry of an appropriate abrasive or with an abrasive paper (see Practices A 262 and Test Method D 1384). The edges as well as the faces of the specimens should be abraded to remove burrs.

6.3.4 Rinse thoroughly, hot air dry, and store in desiccator.

6.4 When specimen preparation changes the metallurgical condition of the metal, other methods should be chosen or the metallurgical condition must be corrected by subsequent treatment. For example, shearing a specimen to size will cold work and may possibly fracture the edges. Edges should be machined.

6.5 The clean, dry specimens should be measured and weighed. Dimensions determined to the third significant figure and mass determined to the fifth significant figure are suggested. When more significant figures are available on the measuring instruments, they should be recorded.

7. Methods for Cleaning After Testing

7.1 Corrosion product removal procedures can be divided into three general categories: mechanical, chemical, and electrolytic.

7.1.1 An ideal procedure should remove only corrosion products and not result in removal of any base metal. To determine the mass loss of the base metal when removing corrosion products, replicate uncorroded control specimens should be cleaned by the same procedure being used on the test specimen. By weighing the control specimen before and after cleaning, the extent of metal loss resulting from cleaning can be utilized to correct the corrosion mass loss.

NOTE 4—It is desirable to scrape samples of corrosion products before using any chemical techniques to remove them. These scrapings can then be subjected to various forms of analyses, including perhaps X-ray diffraction to determine crystal forms as well as chemical analyses to look for specific corrodants, such as chlorides. All of the chemical techniques that are discussed in Section 7 tend to destroy the corrosion products and thereby lose the information contained in these corrosion products. Care may be required so that uncorroded metal is not removed with the corrosion products.

7.1.2 The procedure given in 7.1.1 may not be reliable when heavily corroded specimens are to be cleaned. The application of replicate cleaning procedures to specimens with corroded surfaces will often, even in the absence of corrosion products, result in continuing mass losses. This is because a corroded surface, particularly of a multiphase alloy, is often more susceptible than a freshly machined or polished surface to corrosion by the cleaning procedure. In such cases, the following method of determining the mass loss due to the cleaning procedure is preferred.

7.1.2.1 The cleaning procedure should be repeated on specimens several times. The mass loss should be determined after each cleaning by weighing the specimen.

7.1.2.2 The mass loss should be graphed as a function of the number of equal cleaning cycles as shown in Fig. 1. Two lines will be obtained: AB and BC. The latter will correspond to corrosion of the metal after removal of corrosion products. The mass loss due to corrosion will correspond approximately to point B.

7.1.2.3 To minimize uncertainty associated with corrosion of the metal by the cleaning method, a method should be chosen to provide the lowest slope (near to horizontal) of line BC.

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

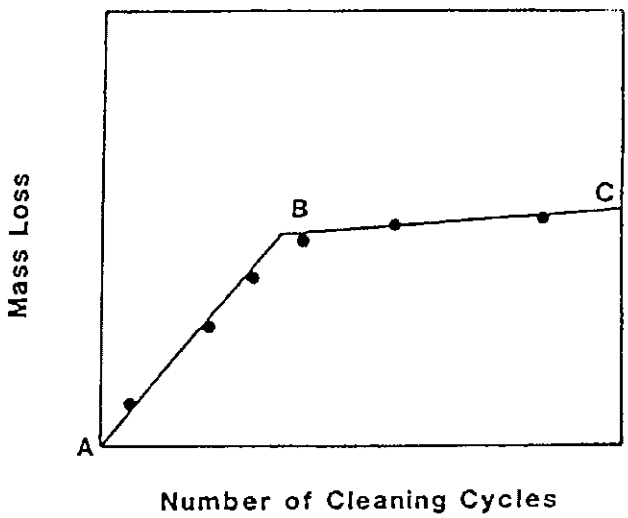


FIG. 1 Mass Loss of Corroded Specimens Resulting from Repetitive Cleaning Cycles

7.1.3 Repeated treatment may be required for complete removal of corrosion products. Removal can often be confirmed by examination with a low power microscope (for example, 7× to 30×). This is particularly useful with pitted surfaces when corrosion products may accumulate in pits. This repeated treatment may also be necessary because of the requirements of 7.1.2.1. Following the final treatment, the specimens should be thoroughly rinsed and immediately dried.

7.1.4 All cleaning solutions shall be prepared with water and reagent grade chemicals.

7.2 Chemical procedures involve immersion of the corrosion test specimen in a specific solution that is designed to remove the corrosion products with minimal dissolution of any base metal. Several procedures are listed in Table A1.1. The choice of chemical procedure to be used is partly a matter of trial and error to establish the most effective method for a specific metal and type of corrosion product scale. (**Warning**—These methods may be hazardous to persomel).

7.2.1 Chemical cleaning is often preceded by light brushing (non metallic bristle) or ultrasonic cleaning of the test specimen to remove loose, bulky corrosion products.

7.2.2 Intermittent removal of specimens from the cleaning solution for light brushing or ultrasonic cleaning can often facilitate the removal of tightly adherent corrosion products.

7.2.3 Chemical cleaning is often followed by light brushing or ultrasonic cleaning in reagent water to remove loose products.

7.3 Electrolytic cleaning can also be utilized for removal of corrosion products. Several useful methods for corrosion test specimens of iron, cast iron, or steel are given in Table A2.1.

7.3.1 Electrolytic cleaning should be preceded by brushing or ultrasonic cleaning of the test specimen to remove loose, bulky corrosion products. Brushing or ultrasonic cleaning should also follow the electrolytic cleaning to remove any loose slime or deposits. This will help to minimize any redeposition of metal from reducible corrosion products that would reduce the apparent mass loss.

7.4 Mechanical procedures can include scraping, scrubbing, brushing, ultrasonic cleaning, mechanical shocking, and impact blasting (for example, grit blasting, water-jet blasting, and so forth). These methods are often utilized to remove heavily encrusted corrosion products. Scrubbing with a nonmetallic bristle brush and a mild abrasive-distilled water slurry can also be used to remove corrosion products.

7.4.1 Vigorous mechanical cleaning may result in the removal of some base metal; therefore, care should be exercised. These should be used only when other methods fail to provide adequate removal of corrosion products. As with other methods, correction for metal loss due to the cleaning method is recommended. The mechanical forces used in cleaning should be held as nearly constant as possible.

8. Assessment of Corrosion Damage

8.1 The initial total surface area of the specimen (making corrections for the areas associated with mounting holes) and the mass lost during the test are determined. The average corrosion rate may then be obtained as follows:

$$\text{Corrosion Rate} = (K \times W)/(A \times T \times D) \quad (1)$$

where:

K = a constant (see 8.1.2),
T = time of exposure in hours,
A = area in cm^2,
W = mass loss in grams, and
D = density in g/cm^3 (see Appendix X1).

8.1.1 Corrosion rates are not necessarily constant with time of exposure. See Practice G 31 for further guidance.

8.1.2 Many different units are used to express corrosion rates. Using the units in 7.1 for T, A, W, and D, the corrosion rate can be calculated in a variety of units with the following appropriate value of K:

Corrosion Rate Units Desired	Constant (K) in Corrosion Rate Equation
mils per year (mpy)	3.45×10^6
inches per year (ipy)	3.45×10^3
inches per month (ipm)	2.87×10^2
millimetres per year (mm/y)	8.76×10^4
micrometres per year (um/y)	8.76×10^7
picometres per second (pm/s)	2.78×10^6
grams per square meter per hour ($g/m^2 \cdot h$)	$1.00 \times 10^4 \times D$
milligrams per square decimeter per day (mdd)	$2.40 \times 10^6 \times D$
micrograms per square meter per second ($\mu g/m^2 \cdot s$)	$2.78 \times 10^6 \times D$

NOTE 5—If desired, these constants may also be used to convert corrosion rates from one set of units to another. To convert a corrosion rate in units X to a rate in units Y, multiply by K_Y/K_X; for example:

$$15 \text{ mpy} = 15 \times (2.78 \times 10^6)/(3.45 \times 10^6) \text{ pm/s} \quad (2)$$

8.1.3 In the case of sacrificial alloy coatings for which there is preferential corrosion of a component whose density differs from that of the alloy, it is preferable to use the density of the corroded component (instead of the initial alloy density) for calculating average thickness loss rate by use of Eq 1. This is done as follows: (1) cleaning to remove corrosion products only and determine the mass loss of the corroded component; (2) stripping the remaining coating to determine the mass of the uncorroded component; (3) chemical analysis of the stripping solution to determine the composition of the uncorroded

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

component; (4) performing a mass balance to calculate the composition of the corroded component; (5) using the mass and density of the corroded component to calculate the average thickness loss rate by use of Eq 1. An example of this procedure is given in Appendix X2.

The procedure described above gives an average penetration rate of the coating, but the maximum penetration for a multiphase alloy may be larger when the corroded phase is not uniformly distributed across the surface. In such cases, it is generally considered good practice to obtain a cross section through the corroded surface for microscopic examination. This examination will reveal the extent of selective corrosion of particular phases in the coating, and help in understanding the mechanism of attack.

8.2 Corrosion rates calculated from mass losses can be misleading when deterioration is highly localized, as in pitting or crevice corrosion. If corrosion is in the form of pitting, it may be measured with a depth gage or micrometer calipers with pointed anvils (see Guide G 46). Microscopical methods will determine pit depth by focusing from top to bottom of the pit when it is viewed from above (using a calibrated focusing knob) or by examining a section that has been mounted and metallographically polished. The pitting factor is the ratio of the deepest metal penetration to the average metal penetration (as measured by mass loss).

NOTE 6—See Guide G 46 for guidance in evaluating depths of pitting.
NOTE 7—See Guide G 78 for guidance in evaluating crevice corrosion.

8.3 Other methods of assessing corrosion damage are:

8.3.1 *Appearance*—The degradation of appearance by rusting, tarnishing, or oxidation. (See Practice G 33.)

8.3.2 *Mechanical Properties*—An apparent loss in tensile strength will result if the cross-sectional area of the specimen (measured before exposure to the corrosive environment) is reduced by corrosion. (See Practice G 50.) Loss in tensile strength will result if a compositional change, such as dealloying taking place. Loss in tensile strength and elongation will result from localized attack, such as cracking or intergranular corrosion.

8.3.3 *Electrical Properties*—Loss in electrical conductivity can be measured when metal loss results from uniform corrosion. (See Test Methods D 2776.)

8.3.4 *Microscopical Examination*—Dealloying, exfoliation, cracking, or intergranular attack may be detected by metallographic examination of suitably prepared sections.

9. Report

9.1 The report should include the compositions and sizes of specimens, their metallurgical conditions, surface preparations, and cleaning methods as well as measures of corrosion damage, such as corrosion rates (calculated from mass losses), maximum depths of pitting, or losses in mechanical properties.

10. Precision and Bias

10.1 The factors that can produce errors in mass loss measurement include improper balance calibration and standardization. Generally, modern analytical balances can determine mass values to ±0.2 mg with ease and balances are available that can obtain mass values to ±0.02 mg. In general, mass measurements are not the limiting factor. However, inadequate corrosion product removal or overcleaning will affect precision.

10.2 The determination of specimen area is usually the least precise step in corrosion rate determinations. The precision of calipers and other length measuring devices can vary widely. However, it generally is not necessary to achieve better than ±1 % for area measurements for corrosion rate purposes.

10.3 The exposure time can usually be controlled to better than ±1 % in most laboratory procedures. However, in field exposures, corrosive conditions can vary significantly and the estimation of how long corrosive conditions existed can present significant opportunities for error. Furthermore, corrosion processes are not necessarily linear with time, so that rate values may not be predictive of the future deterioration, but only are indications of the past exposure.

10.4 Regression analysis on results, as are shown in Fig. 1, can be used to obtain specific information on precision. See Guide G 16 for more information on statistical analysis.

10.5 Bias can result from inadequate corrosion product removal or metal removal caused by overcleaning. The use of repetitive cleaning steps, as shown in Fig. 1, can minimize both of these errors.

10.5.1 Corrosion penetration estimations based on mass loss can seriously underestimate the corrosion penetration caused by localized processes, such as pitting, cracking, crevice corrosion, and so forth.

11. Keywords

11.1 cleaning; corrosion product removal; evaluation; mass loss; metals; preparation; specimens

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. CHEMICAL CLEANING PROCEDURES

TABLE A1.1 CHEMICAL CLEANING PROCEDURES FOR REMOVAL OF CORROSION PRODUCTS

Designation	Material	Solution	Time	Temperature	Remarks
C.1.1	Aluminum and Aluminum Alloys	50 mL phosphoric acid (H_3PO_4, sp gr 1.69) 20 g chromium trioxide (CrO_3) Reagent water to make 1000 mL	5 to 10 min	90°C to Boiling	If corrosion product films remain, rinse, then follow with nitric acid procedure (C.1.2).
C.1.2		Nitric acid (HNO_3, sp gr 1.42)	1 to 5 min	20 to 25°C	Remove extraneous deposits and bulky corrosion products to avoid reactions that may result in excessive removal of base metal.
C.2.1	Copper and Copper Alloys	500 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	Deaeration of solution with purified nitrogen will minimize base metal removal.
C.2.2		4.9 g sodium cyanide (NaCN) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	Removes copper sulfide corrosion products that may not be removed by hydrochloric acid treatment (C.2.1).
C.2.3		100 mL sulfuric acid (H_2SO_4, sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	Remove bulky corrosion products before treatment to minimize copper redeposition on specimen surface.
C.2.4		120 mL sulfuric acid (H_2SO_4, sp gr 1.84) 30 g sodium dichromate ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) Reagent water to make 1000 mL	5 to 10 s	20 to 25°C	Removes redeposited copper resulting from sulfuric acid treatment.
C.2.5		54 mL sulfuric acid (H_2SO_4, sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL	30 to 60 min	40 to 50°C	Deaerate solution with nitrogen. Brushing of test specimens to remove corrosion products followed by re-immersion for 3 to 4 s is recommended.
C.3.1	Iron and Steel	1000 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) 20 g antimony trioxide (Sb_2O_3) 50 g stannous chloride ($SnCl_2$)	1 to 25 min	20 to 25°C	Solution should be vigorously stirred or specimen should be brushed. Longer times may be required in certain instances.
C.3.2		50 g sodium hydroxide (NaOH) 200 g granulated zinc or zinc chips Reagent water to make 1000 mL	30 to 40 min	80 to 90°C	Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur.
C.3.3		200 g sodium hydroxide (NaOH) 20 g granulated zinc or zinc chips Reagent water to make 1000 mL	30 to 40 min	80 to 90°C	Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur.
C.3.4		200 g diammonium citrate ($(NH_4)_2HC_6H_6O_7$) Reagent water to make 1000 mL	20 min	75 to 90°C	Depending upon the composition of the corrosion product, attack of base metal may occur.
C.3.5		500 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) 3.5 g hexamethylene tetramine Reagent water to make 1000 mL	10 min	20 to 25°C	Longer times may be required in cortain instances.
C.3.6		Molten caustic soda (NaOH) with 1.5–2.0 % sodium hydride (NaH)	1 to 20 min	370°C	For details refer to Technical Information Bulletin SP29-370, "DuPont Sodium Hydride Descaling Process Operating Instructions."
C.4.1	Lead and Lead Alloys	10 mL acetic acid (CH_3COOH) Reagent water to make 1000 mL	5 min	Boiling	...
C.4.2		50 g ammonium acetate (CH_3COONH_4) Reagent water to make 1000 mL	10 min	60 to 70°C	...
C.4.3		250 g ammonium acetate (CH_3COONH_4) Reagent water to make 1000 mL	5 min	60 to 70°C	...
C.5.1	Magnesium and Magnesium Alloys	150 g chromium trioxide (CrO_3) 10 g silver chromate (Ag_2CrO_4) Reagent water to make 1000 mL	1 min	Boiling	The silver salt is present to precipitate chloride.
C.5.2		200 g chromium trioxide (CrO_3) 10 g silver nitrate ($AgNO_3$) 20 g barium nitrate ($Ba(NO_3)_2$) Reagent water to make 1000 mL	1 min	20 to 25°C	The barium salt is present to precipitate sulfate.
C.6.1	Nickel and Nickel Alloys	150 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	...
C.6.2		100 mL sulfuric acid (H_2SO_4, sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	...
C.7.1	Stainless Steels	100 mL nitric acid (HNO_3, sp gr 1.42) Reagent water to make 1000 mL	20 min	60°C	...

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

TABLE A1.1 *Continued*

Designation	Material	Solution	Time	Temperature	Remarks
C.7.2		150 g diammonium citrate ($(NH_4)_2HC_6H_5O_7$) Reagent water to make 1000 mL	10 to 60 min	70°C	...
C.7.3		100 g citric acid ($C_6H_8O_7$) 50 mL sulfuric acid (H_2SO_4, sp gr 1.84) 2 g inhibitor (diorthotolyl thiourea or quinoline ethyliodide or betanaphthol quinoline) Reagent water to make 1000 mL	5 min	60°C	...
C.7.4		200 g sodium hydroxide (NaOH) 30 g potassium permanganate ($KMnO_4$) Reagent water to make 1000 mL *followed by* 100 g diammonium citrate ($(NH_4)_2HC_6H_5O_7$) Reagent water to make 1000 mL	5 min	Boiling	...
C.7.5		100 mL nitric acid (HNO_3, sp gr 1.42) 20 mL hydrofluoric acid (HF, sp gr 1.198–48 %) Reagent water to make 1000 mL	5 to 20 min	20 to 25°C	...
C.7.6		200 g sodium hydroxide (NaOH) 50 g zinc powder Reagent water to make 1000 mL	20 min	Boiling	Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur.
C.8.1	Tin and Tin Alloys	150 g trisodium phosphate ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) Reagent water to make 1000 mL	10 min	Boiling	...
C.8.2		50 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL	10 min	20°C	...
C.9.1	Zinc and Zinc Alloys	150 mL ammonium hydroxide (NH_4OH, sp gr 0.90) Reagent water to make 1000 mL *followed by* 50 g chromium trioxide (CrO_3) 10 g silver nitrate ($AgNO_3$) Reagent water to make 1000 mL	5 min 15 to 20 s	20 to 25°C Boiling	... The silver nitrate should be dissolved in water and added to the boiling chromic acid to prevent excessive crystallization of silver chromate. The chromic acid must be sulfate free to avoid attack of the zinc base metal.
C.9.2		100 g ammonium chloride (NH_4Cl) Reagent water to make 1000 mL	2 to 5 min	70°C	...
C.9.3		200 g chromium trioxide (CrO_3) Reagent water to make 1000 mL	1 min	80°C	Chloride contamination of the chromic acid from corrosion products formed in salt environments should be avoided to prevent attack of the zinc base metal.
C.9.4		85 mL hydriodic acid (HI, sp gr 1.5) Reagent water to make 1000 mL	15 s	20 to 25°C	Some zinc base metal may be removed. A control specimen (3.1.1) should be employed.
C.9.5		100 g ammonium persulfate ($(NH_4)_2S_2O_8$) Reagent water to make 1000 mL	5 min	20 to 25°C	Particularly recommended for galvanized steel.
C.9.6		100 g ammonium acetate (CH_3COONH_4) Reagent water to make 1000 mL	2 to 5 min	70°C	...

A2. ELECTROLYTIC CLEANING PROCEDURES

TABLE A2.1 ELECTROLYTIC CLEANING PROCEDURES FOR REMOVAL OF CORROSION PRODUCTS

Designation	Material	Solution	Time	Temperature	Remarks
E.1.1	Iron, Cast Iron, Steel	75 g sodium hydroxide (NaOH) 25 g sodium sulfate (Na_2SO_4) 75 g sodium carbonate (Na_2CO_3) Reagent water to make 1000 mL	20 to 40 min	20 to 25°C	Cathedic treatment with 100 to 200 A/m^2 current density. Use carbon, platinum or stainless steel anede.

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

TABLE A2.1 *Continued*

Designation	Material	Solution	Time	Temperature	Remarks
E.1.2		28 mL sulfuric acid (H_2SO_4, sp gr 1.84) 0.5 g inhibitor (diorthotolyl thiourea or quinoline ethyliodide or betanaphthol quinoline) Reagent water to make 1000 mL	3 min	75°C	Cathodic treatment with 2000 A/m^2 current density. Use carbon, platinum or lead anode.
E.1.3		100 g diammonium citrate ($(NH_4)_2HC_6H_5O_7$) Reagent water to make 1000 mL	5 min	20 to 25°C	Cathodic treatment with 100 A/m^2 current density. Use carbon or platinum anode.
E.2.1	Lead and Lead Alloys	28 mL sulfuric acid (H_2SO_4, sp gr 1.84) 0.5 g inhibitor (diorthotolyl thiourea or quinoline ethyliodide or betanaphthol quinoline) Reagent water to make 1000 mL	3 min	75°C	Cathodic treatment with 2000 A/m^2 current density. Use carbon, platinum or lead anode.
E.3.1	Copper and Copper Alloys	7.5 g potassium chloride (KCl) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3	20 to 25°C	Cathodic treatment with 100 A/m^2 current density. Use carbon or platinum anode.
E.4.1	Zinc and Cadmium	50 g dibasic sodium phosphate (Na_2HPO_4) Reagent water to make 1000 mL	5 min	70°C	Cathodic treatment with 110 A/m^2 current density. Specimen must be energized prior to immersion. Use carbon, platinum or stainless steel anode.
E.4.2		100 g sodium hydroxide (NaOH) Reagent water to make 1000 mL	1 to 2 min	20 to 25°C	Cathodic treatmant with 100 A/m^2 current density. Specimen must be energized prior to immersion. Use carben, platinum or stainless steel anode.
E.5.1	General (excluding Aluminum, Magnesium and Tin Alloys)	20 g sodium hydroxide (NaOH) Reagent water to make 1000 mL	5 to 10 min	20 to 25°C	Cathodic treatment with 300 A/m^2 current density. A S31600 stainless steel anode may be used.

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. DENSITIES FOR A VARIETY OF METALS AND ALLOYS

TABLE X1.1 DENSITIES FOR A VARIETY OF METALS AND ALLOYS

NOTE 1—All UNS numbers that include the letter X indicate a series of numbers under one category.
NOTE 2—An asterisk indicates that a UNS number not available.

Aluminum Alloys		
UNS Number	Alloy	Density g/cm^3
A91100	1100	2.71
A91199	1199	2.70
A92024	2024	2.78
A92219	2219	2.84
A93003	3003	2.73
A93004	3004	2.72
A95005	5005	2.70
A95050	5050	2.69
A95052	5052	2.68
A95083	5083	2.66
A95086	5086	2.66
A95154	5154	2.66
A95357	5357	2.69
A95454	5454	2.69
A95456	5456	2.66
A96061	6061	2.70
*	6062	2.70
A96070	6070	2.71
A96101	6101	2.70
A97075	7075	2.81
A97079	7079	2.75
A97178	7178	2.83
	Stainless Steels	
S20100	Type 201	7.94
S20200	Type 202	7.94
S30200	Type 302	7.94
S30400	Type 304	7.94

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

TABLE X1.1 *Continued*

UNS Number	Alloy	Density g/cm^3
	Aluminum Alloys	
S30403	Type 304L	7.94
S30900	Type 309	7.98
S31000	Type 310	7.98
S31100	Type 311	7.98
S31600	Type 316	7.98
S31603	Type 316L	7.98
S31700	Type 317	7.98
S32100	Type 321	7.94
S32900	Type 329	7.98
N08330	Type 330	7.98
S34700	Type 347	8.03
S41000	Type 410	7.70
S43000	Type 430	7.72
S44600	Type 446	7.65
S50200	Type 502	7.82
	Other Ferrous Metals	
F1XXXX	Gray cast iron	7.20
GXXXXX–KXXXXX	Carbon steel	7.86
*	Silicon iron	7.00
KXXXXX	Low alloy steels	7.85
	Copper Alloys	
C38600	Copper	8.94
C23000	Red brass 230	8.75
C26000	Cartridge brass 260	8.52
C28000	Muntz metal 280	8.39
*	Admiralty 442	8.52
C44300	Admiralty 443	8.52
C44400	Admiralty 444	8.52
C44500	Admiralty 445	8.52
C68700	Aluminum brass 687	8.33
C22000	Commercial bronze 220	8.80
C60800	Aluminum bronze, 5 % 608	8.16
*	Aluminum bronze, 8 % 612	7.78
*	Composition M	8.45
*	Composition G	8.77
C51000	Phosphor bronze, 5 % 510	8.86
C52400	Phosphor bronze, 10 % 524	8.77
*	85-5-5-5	8.80
C65500	Silicon bronze 655	8.52
C70600	Copper nickel 706	8.94
C71000	Copper nickel 710	8.94
C71500	Copper nickel 715	8.94
C75200	Nickel silver 752	8.75
	Lead	
L53305–53405	Antimonial	10.80
L5XXXX	Chemical	11.33
Nickel Alloys		
N02200	Nickel 200	8.89
N04400	Nickel copper 400	8.84
N06600	Nickel chromium iron alloy 600	8.51
N06625	Nickel chromium molybdenum alloy 625	8.44
N08825	Iron nickel chromium alloy 825	8.14
N08020	Iron nickel chromium alloy 20 Cb-3	8.08
*	Iron nickel chromium cast alloy 20	8.02
N10665	Nickel molybdenum alloy B2	9.2
N10276	Nickel chromium molybdenum alloy C-276	8.8
N06985	Nickel chromium molybdenum alloy G-3	8.3
	Other Metals	
M1XXXX	Magnesium	1.74
R03600	Molybdenum	10.22
P04980	Platinum	21.45
P07016	Silver	10.49
R05200	Tantalum	16.60
L13002	Tin	7.30
R50250	Titanium	4.54
Z13001	Zinc	7.13
R60001	Zirconium	6.53

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

X2. CALCULATION OF AVERAGE THICKNESS LOSS RATE OF AN ALLOY WHEN THE DENSITY OF THE CORRODING METAL DIFFERS FROM THAT OF THE BULK ALLOY

X2.1 Example

X2.1.1 55% Al-Zn alloy coating on steel sheet exposed for 20.95 years at Point Reyes, CA. (As reported in H.E. Townsend and H.H.Lawson, "Twenty-One Year Results for Metallic-Coated Sheet in the ASTM 1976 Atmospheric Corrosion Tests").[8]

X2.2 Measurements

X2.2.1 Initial aluminum content of coating, C_1, as measured by stripping (Table A1.1, C.3.) and chemical analysis of uncorroded specimens.

$$C_1 = 55.0\%\ \text{Al} \tag{X2.1}$$

X2.2.2 Time of Exposure, T

$$T = 20.95\ \text{years} = 183\,648\ \text{hours} \tag{X2.2}$$

X2.2.3 Specimen Area, A

$$A = 300\ \text{cm}^2 \tag{X2.3}$$

X2.2.4 Initial Mass, W_1

$$W_1 = 79.3586\ \text{g} \tag{X2.4}$$

X2.2.5 Mass after exposure and removal of corrosion products according to Table A1.1, C.9.3, W_2

$$W_2 = 78.7660\ \text{g} \tag{X2.5}$$

X2.2.6 Mass after removal of remaining coating according to Table A1.1, C.3.5, W_3

$$W_3 = 75.0810\ \text{g} \tag{X2.6}$$

X2.2.7 Aluminum content of remaining uncorroded coating by chemical analysis of the stripping solution, C_u

$$C_u = 57.7\%\ \text{Al} \tag{X2.7}$$

X2.3 Calculations

X2.3.1 Mass loss of corroded coating, W

$$W = W_1 - W_2 = 79.3586 - 78.7660 = 0.5926\ \text{g} \tag{X2.8}$$

X2.3.2 Mass of remaining uncorroded coating, W_u

$$W_u = W_2 - W_3 = 78.7660 - 75.0810 = 3.6850\ \text{g} \tag{X2.9}$$

X2.3.3 Total mass of original coating, W_t

$$W_t = W + W_u = 0.5926 + 3.6850 = 4.2776\ \text{g} \tag{X2.10}$$

X2.3.4 Composition of corroded coating, C

$$CW + C_uW_u = C_1W_t \tag{X2.11}$$

Rearranging gives

$$C = (C_1W_t - C_uW_u)/W \tag{X2.12}$$

$$C = (55.0 \times 4.2776 - 57.7 \times 3.6850)/0.5926 \tag{X2.13}$$

$$C = 38.2\ \%\ Al \tag{X2.14}$$

X2.3.5 The density, D, of a 38.2 % Al-Zn alloy is 4.32 g/cm^{-3}. In cases where alloy densities are not known, they can be estimated by linear interpolation of the component densities.

X2.3.6 Calculate the average thickness loss rate, L (corrosion rate per Eq 1).

$$L = (K \times W)/(A \times T \times D) \tag{X2.15}$$

where K is given in 8.1.2 as 8.76×10^7

$L = (8.76 \times 10^7 \times 0.5926)/(300 \times 183\,648 \times 4.32)$

$L = 0.218$ micrometres per year

[8] Outdoor Atmospheric Corrosion, STP 1421, H. E. Townsend, Ed., American Society for Testing and MAterials, West Conshohocken, PA, 2002, pp. 284–291.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Copyright ASTM International
Provided by IHS under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

NACE Standard RP0775-2005
Item No. 21017

Standard
Recommended Practice

Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations

This NACE International standard represents a consensus of those individual members who have reviewed this document, its scope, and provisions. Its acceptance does not in any respect preclude anyone, whether he or she has adopted the standard or not, from manufacturing, marketing, purchasing, or using products, processes, or procedures not in conformance with this standard. Nothing contained in this NACE International standard is to be construed as granting any right, by implication or otherwise, to manufacture, sell, or use in connection with any method, apparatus, or product covered by Letters Patent, or as indemnifying or protecting anyone against liability for infringement of Letters Patent. This standard represents minimum requirements and should in no way be interpreted as a restriction on the use of better procedures or materials. Neither is this standard intended to apply in all cases relating to the subject. Unpredictable circumstances may negate the usefulness of this standard in specific instances. NACE International assumes no responsibility for the interpretation or use of this standard by other parties and accepts responsibility for only those official NACE International interpretations issued by NACE International in accordance with its governing procedures and policies which preclude the issuance of interpretations by individual volunteers.

Users of this NACE International standard are responsible for reviewing appropriate health, safety, environmental, and regulatory documents and for determining their applicability in relation to this standard prior to its use. This NACE International standard may not necessarily address all potential health and safety problems or environmental hazards associated with the use of materials, equipment, and/or operations detailed or referred to within this standard. Users of this NACE International standard are also responsible for establishing appropriate health, safety, and environmental protection practices, in consultation with appropriate regulatory authorities if necessary, to achieve compliance with any existing applicable regulatory requirements prior to the use of this standard.

CAUTIONARY NOTICE: NACE International standards are subject to periodic review, and may be revised or withdrawn at any time without prior notice. NACE International requires that action be taken to reaffirm, revise, or withdraw this standard no later than five years from the date of initial publication. The user is cautioned to obtain the latest edition. Purchasers of NACE International standards may receive current information on all standards and other NACE International publications by contacting the NACE International FirstService Department, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77084-4906 (telephone +1 (281)228-6200).

Reaffirmed 2005-04-07
Revised 1999-06-25
Revised 1991
Revised 1987
Approved 1975

NACE International
1440 South Creek Drive
Houston, TX 77084-4906
+1 281/228-6200
ISBN 1-57590-086-6
©2005, NACE International

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

Foreword

This standard recommended practice was prepared to encourage the use of uniform and industry-proven methods to monitor mass-loss and pitting corrosion in oilfield operations. This standard outlines procedures for preparing, installing, and analyzing metallic corrosion coupons. Factors considered in the interpretation of results obtained from these corrosion coupons are also included for the use of oil and service industry personnel.

This standard was originally prepared in 1975 by NACE Task Group T-1C-6, a component of Unit Committee T-1C on Detection of Corrosion in Oil Field Equipment, to provide procedures for the preparation, installation, and analysis of corrosion coupons. It was revised by Task Group T-1C-11 in 1986 and by T-1C-23 in 1991. T-1C was combined with Unit Committee T-1D on Corrosion Monitoring and Control of Corrosion Environments in Petroleum Production Operations, and this standard was revised by Task Group T-1D-54 in 1999. It was reaffirmed in 2005 by Specific Technology Group (STG) 31 on Oil and Gas Production—Corrosion and Scale Inhibition. This standard is issued by NACE International under the auspices of STG 31.

In NACE standards, the terms *shall*, *must*, *should*, and *may* are used in accordance with the definitions of these terms in the NACE Publications Style Manual, 4th ed., Paragraph 7.4.1.9. *Shall* and *must* are used to state mandatory requirements. The term *should* is used to state something good and is recommended but is not mandatory. The term *may* is used to state something considered optional.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

NACE International
Standard
Recommended Practice

Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations

Contents

1. General 1
2. Processing of Corrosion Coupons 1
3. Installation of Corrosion Coupons 5
4. Recording Data on Corrosion Coupon Report 14
5. Interpretation of Corrosion Coupon Data 14
References 15
Appendix A: Typical Corrosion Coupon Report 16
Figure 1: Circular (washer-type) coupon and typical mounting in a ring joint flange. 6
Figure 2: Drill pipe corrosion ring coupon: (a) steel corrosion ring (fabricated in accordance with API RP 13B-1); (b) steel corrosion ring coupon encapsulated in plastic; and (c) installed 7
Figure 3: Flat coupon holder using a 60-mm nominal OD (2-in. NPT) threaded pipe plug..7
Figure 4: Round (rod-type) coupon holder using a 60-mm nominal OD (2-in. NPT) threaded pipe plug and special insulating disk that can accommodate eight round (rod-type) coupons. 9
Figure 5: Tool for installing and removing coupons in systems under pressure 10
Figure 6: Extractor tool for inserting and removing coupons in systems under pressure 10
Figure 7: Wire-line-operated tubing stop adapted as downhole coupon holder. 12
Figure 8A: With Low Flowrate (Below Limiting Velocity) 13
Figure 8B: Low Flow Rate 13
Figure 8C: Vertical Riser in Gas Line Carrying Small Volume of Water 13
Table 1: Density of Metals 4
Table 2: Qualitative Categorization of Carbon Steel Corrosion Rates for Oil Production Systems 15

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

Section 1: General

1.1 This standard is presented for the use of corrosion coupons in oilfield drilling, production, and transportation operations. Oilfield operations include oil-, water-, and gas-handling systems, and drilling fluids. (When used in this standard, *system* denotes a functional unit such as a producing well; flowline and tank battery; water, oil, or gas collection facility; water or gas injection facility; or a gas dehydration or sweetening unit.) Corrosion coupon testing consists of the exposure of a small specimen of metal (the coupon) to an environment of interest for a period of time to determine the reaction of the metal to the environment. Corrosion coupons are used to evaluate corrosiveness of various systems, to monitor the effectiveness of corrosion-mitigation programs, and to evaluate the suitability of different metals for specific systems and environments. The coupons may be installed in the system itself or in a special test loop or apparatus. Corrosion rates shown by coupons and most other corrosion-monitoring devices seldom duplicate the actual rate of corrosion on the system piping and vessels. Accurate system corrosion rates can be determined by nondestructive measurement methods or failure frequency curves. Data furnished by corrosion coupons and other types of monitors must be related to system requirements. High corrosion rates on coupons may be used to verify the need for corrective action. If a corrosion-mitigation program is initiated and subsequent coupon data indicate that corrosion has been reduced, the information can be used to approximate the effectiveness of the mitigation program. This standard does not contain information on monitoring for intergranular corrosion, stress corrosion cracking (SCC), or sulfide stress cracking (SSC). The latter aspects are discussed elsewhere.[1,2]

1.2 This standard describes preparation and handling techniques for metal coupons prior to and following exposure. Corrosion rate calculations and a typical form for recording data are also included.

1.3 Coupon size, metal composition, surface condition, and coupon holders may vary according to the test system design or the user's requirements. Coupons are often installed in pairs for simultaneous removal and average mass-loss determination. Coupons may be used alone but they should be used in conjunction with other monitoring methods such as test nipples, hydrogen probes, galvanic probes, polarization instruments, resistance-type corrosion monitors, chemical analysis of process streams and nondestructive metal thickness measurements, caliper surveys, and corrosion failure records.

1.4 Corrosion coupons used as recommended in this standard measure the total metal loss during the exposure period. They show corrosion that has already occurred. A single coupon cannot be used to determine whether the rate of metal loss was uniform or varying during the exposure period. Information on the change in corrosion rate can be obtained by installing several coupons at one time and removing and evaluating individual coupons at specific short-term intervals. Other monitoring methods mentioned in Paragraph 1.3 can be used to provide more accurate information on short-term rates of corrosion. Data provided by corrosion coupons can provide excellent backup for "event-indicating" corrosion-monitoring instruments.

1.5 In addition to mass loss, important factors to consider in the analysis and interpretation of coupon data include location, time onstream, measured pit depth, surface profile (blistering, erosion), corrosion product and/or scale composition, and operating factors (e.g., downtime, system flow velocities, upsets, or inhibition).

1.6 Coupon corrosion rates in one system should not be compared directly with those in other unrelated systems. However, corrosion rates in similar systems (e.g., two systems handling identical environments) often correlate. Additional information can be obtained within a system by varying one exposure parameter at a time (e.g., location or duration of exposure). For example, corrosion rates can be affected by changes in fluid velocity within a system. Corrosion rates can vary dramatically upstream and downstream from the point of entry of a corrodent, such as oxygen.

Section 2: Processing of Corrosion Coupons

2.1 Coupon Preparation. The following procedure should be used to prepare coupons for corrosion testing. Coupons should be new; do not reuse coupons after exposure and analysis.

2.1.1 Choose a method of coupon preparation that does not alter the metallurgical properties of the metal. Grinding operations must be controlled to avoid high surface temperatures that could change the microstructure of the coupon.

2.1.2 Etch or stamp a permanent serial number on the coupon. It is possible for a coupon or holder to undergo SCC if the conditions in Paragraphs 2.1.2.1 and 2.1.2.2 are met:

2.1.2.1 Exposure to an environment capable of cracking the alloy used for the coupon or holder.

2.1.2.2 Stress sufficiently high to cause cracking. Such stress can result from a combination of

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

residual stress (such as introduced by stamping) and imposed stress.

2.1.2.3 Instances of SCC of carbon steel coupons under oilfield conditions have rarely been reported. Nevertheless, broken pieces of coupons or holders can lodge downstream in valves and interfere with their normal operation.

2.1.3 Machine or polish the edges of the coupon to remove cold-worked metal if the cold-worked edges adversely affect the data. Coupons formed by stamping are less expensive than machined coupons. Stamped coupons are satisfactory without additional machining for most oilfield monitoring.

2.1.4 Ideally, match the surface finish of the coupons with the finish of the metal being investigated, i.e., the pipe or vessel wall. Because this is seldom practical, other surface finishes are applied. No specific surface finish is absolutely essential but uniformity is very important when data from different sets of coupons are being compared. Coupons may be prepared by grinding smooth with 120 grit paper, by tumbling with loose grit, or blasting with abrasive blasting material. A consistent finish may be obtained by blasting with glass beads, but glass beads may not remove mill scale or rust. All abrasives should be free of metallic particles.

2.1.5 After the coupons have been cleaned, handle them by suitable means to prevent contamination of the surface with oils, body salts, and other foreign materials. Clean, lint-free cotton gloves or cloths, disposable plastic gloves, coated tongs, or coated tweezers should normally be used.

2.1.6 Under a ventilated hood, remove any residual oils with a hydrocarbon solvent such as xylene, toluene, or 1,1,1 trichloroethane and rinse with anhydrous isopropyl alcohol. If oils are not present, cleaning with alcohol or acetone should be sufficient.

2.1.7 Dry, measure, and weigh the coupons to within ±0.1 mg. Record the mass, serial number, and exposed dimensions. Calculate the surface area (including the edges) and record. The areas covered by the coupon holder and shielded areas of flush-mounted coupons must be excluded. (For test nipples or other large corrosion test pieces, see Paragraph 3.6.)

2.1.8 Prior to shipment, store the individually packaged coupons in a closed container with indicating silica gel.[1] Coupons may be wrapped in paper or placed in envelopes impregnated with a vapor-phase corrosion inhibitor.

2.2 Procedure for Field Handling of Coupons Before and After Exposure

2.2.1 Prior to coupon installation, record the following information: coupon serial number, installation date, name of system, location of the coupon in the system (including fluid or vapor phase), and orientation of the coupon and holder. A typical corrosion coupon report is shown in Appendix A.

2.2.2 During installation, handle the coupon carefully to prevent contamination of the coupon surface. (See Paragraph 2.1.5.)

2.2.3 When the coupon is removed, record the coupon serial number, removal date, observations of any erosion or mechanical damage, and appearance of scale or corrosion product. Any other pertinent data such as shut-in time and changes in velocity and inhibitor treatment should also be recorded.

The coupon should be photographed immediately after removal, particularly if appearance of the corrosion product or scale is important.

2.2.4 Protect the coupon from contamination by oxidation and handling. Place the coupon in a moisture-proof or special envelope impregnated with volatile corrosion inhibitor and ship immediately to a laboratory for analysis. Do not coat the coupon with grease or otherwise alter it. Gentle blotting with tissue paper or a clean soft cloth may be desirable to remove moisture prior to shipment. Corrosion products or scale deposits should not be removed in the field.

2.3 Laboratory Procedure for Cleaning and Weighing Coupons After Exposure

2.3.1 Record the coupon serial number. If the coupon was not photographed in the field, it should be photographed in the laboratory before and after cleaning. Prior to any cleaning, weigh the coupon to within ±0.1 mg.

2.3.2 Visually examine the coupon and record observations. Qualitative analysis of adherent scale or foreign material may be performed.

2.3.3 Immerse the coupon in a suitable hydrocarbon solvent, such as clean xylene or toluene, long enough to remove the oil, oil-wet materials, and paraffin. Rinse with isopropyl alcohol or acetone. Handle solvent under a ventilated hood. Dry in a gentle dry air stream and weigh the coupon to within ±0.1 mg if quantitative analysis of acid-soluble deposits is desired.

[1] Silica gel that has become inactive as a result of moisture absorption can be reactivated by heating in an open metal pan in an oven at 119 to 127°C (246 to 261°F) for at least 12 h. Reactivated silica gel must be stored in an airtight container. Indicating silica gel impregnated with cobaltous chloride changes color when it becomes saturated with moisture.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

2.3.4 Immerse steel coupons in 15% inhibited hydrochloric acid to remove mineral scale and corrosion products. Ultrasonic agitation may be used to accelerate the cleaning process. Numerous commercial inhibitors are available to protect the steel during acid cleaning. The following inhibitor solution has been successful: A stock solution is made of 37.5% HCl to which 10 g/L of 1,3-di-n-butyl-2 thiourea (DBT) has been added.[3] Immediately prior to use, the stock solution is diluted by slowly adding a measured volume of stock solution to an equal volume of distilled water with stirring. Additional information on cleaning metals other than steel should be consulted.[4,5,6,7]

2.3.4.1 Coupons that are not coated with hard scale or tightly adhering corrosion products may be cleaned by blasting with glass beads. Mass loss during blast cleaning should be determined by cleaning unexposed coupons in accordance with Paragraph 2.3.7.

2.3.5 After cleaning, immerse the coupon in a saturated solution of sodium bicarbonate for one minute to neutralize the acid. Rinse with distilled water to remove the neutralizer.

2.3.6 Rinse the coupon immediately in isopropyl alcohol or acetone and dry in a stream of dry air. Air lines should be equipped with traps and filters to remove all oil and water. Coupons with tenacious films should be scrubbed with a household cleanser and 000 steel wool prior to drying with alcohol or acetone. Visually examine the coupon and record observations.

2.3.7 Subject a preweighed blank that was not exposed to the corrodent to the cleaning process to ensure that mass loss from cleaning is not significant.

2.4 Calculation of the Average Corrosion Rate (CR). The following procedures should be used to calculate the average corrosion rate.

2.4.1 Determine the mass loss of the corrosion coupon and divide the mass loss by the product of the metal density (Table 1), the total exposed surface area, and the exposure time to obtain the average rate of corrosion. The following equations may be used to determine the average corrosion rate depending on the units desired.[6]

2.4.1.1 A calculation of average corrosion rate, expressed as a uniform rate of thickness loss per unit time in millimeters per year or millimeters per annum (mm/y or mm/a), is shown in Equation (1):

$$CR = \frac{W \times 365 \times 1{,}000}{ATD} = \frac{3.65 \times 10^5 \times W}{ATD} \quad (1)$$

Where:

CR = average corrosion rate, millimeters per year (mm/y or mm/a)
W = mass loss, grams (g)
A = initial exposed surface area of coupon, square millimeters (mm^2)
T = exposure time, days (d)
D = density of coupon metal, grams per cubic centimeter (g/cm^3)

2.4.1.2 A calculation of average corrosion rate, expressed as uniform rate of thickness loss per unit time in mils per year (mpy), is shown in Equation (2):

$$CR = \frac{W \times 365 \times 1{,}000}{ATD \times (2.54)^3} = \frac{2.227 \times 10^4 \quad W}{ATD} \quad (2)$$

Where:

CR = average corrosion rate, mils per year (mpy)
W = mass loss, grams (g)
A = initial exposed surface area of coupon, square inches ($in.^2$)
T = exposure time, days (d)
D = density of coupon metal, grams per cubic centimeter (g/cm^3)

2.4.1.3 A calculation of the average corrosion rate, expressed as a uniform rate of mass loss per unit area per unit time in grams per square meter per day ($g/m^2/d$), is shown in Equation (3):

$$CR = \frac{W}{A \times T} \quad (3)$$

Where:

CR = average corrosion rate, grams per square meter per day ($g/m^2/d$)
W = mass loss, grams (g)
A = initial exposed area of coupon, square meters (m^2)
T = exposure time, days (d)

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

Table 1: Density of Metals[A]

Material	Density, g/cm^3	Material	Density, g/cm^3
Cast Irons		Copper Alloys	
Gray cast iron	7.15	Admiralty brass	8.53
Malleable iron	7.27	Red brass, 85%	8.75
		Yellow brass	8.47
Steels		Bronze—5% Aluminum	8.17
Carbon steel	7.86	Bronze-Phosphor 10%	8.78
Low-alloy steels	7.85	Copper-Nickel (90-10)	8.84
9 Cr-1 Mo	7.67	Cast Al-Bronze	7.80
5 Ni	7.98	Beryllium Copper	8.35
9 Ni	8.10		
		Other Materials	
Stainless steels		Aluminum (Al)	2.70
UNS[B] S30400 (Type 304)	7.90	Magnesium (Mg)	1.74
UNS S31600 (Type 316)	8.00	Nickel (Ni)	8.90
UNS S32100, S34700 (Types 321, 347)	8.02	Zinc (Zn)	7.13
UNS S41000 (Type 410)	7.70		
13 Cr	7.70		
17-4 pH	7.80		
22 Cr-5 Ni (duplex)	7.89		

[A] Alloys are wrought unless otherwise noted. (Source: ASM Handbook, Vol. 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, 10th ed., 1990, ASM International, 9639 Kinsman Rd., Materials Park, OH 44073-0002).
[B] Metals and Alloys in the Unified Numbering System (latest revision), a joint publication of ASTM International (ASTM) and the Society of Automotive Engineers Inc. (SAE), 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA 15096.

2.4.1.4 A calculation of the average corrosion rate, expressed as a uniform rate of mass loss per unit area per unit time in pounds per square foot per year (lb/ft^2/y), is shown in Equation (4):

$$CR = \frac{W \times 365 \times 144}{A T \times 453.6} = \frac{W \times 1.159 \times 10^2}{A T} \quad (4)$$

Where:

CR = average corrosion rate, pounds per square foot per year (lb/ft^2/y)
W = mass loss, grams (g)
A = initial exposed area of coupon, square inches (in.^{2})
T = exposure time, days (d)

2.4.1.5 Conversion Factors[8,9,10]

1 mm/y = 39.4 mpy
1 µm/y = 0.0394 mpy (µm = micrometer)
1 mpy = 0.0254 mm/y
1 mpy = 0.001 in./y (inches per year)
1 mil = 0.001 in.

2.5 Calculation of the Maximum Pitting Rate (PR). The following procedure should be used to calculate the maximum pitting rate.

2.5.1 Determine the depth of the deepest pit and divide by the exposure time. The following Equations (5) and (6) may be used to determine the maximum pitting rate depending on the units desired.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

$$PR\,(mm/y) = \frac{depth\ of\ deepest\ pit\ (mm)\ x\ 365}{exposure\ time\ (days)} \quad (5)$$

$$PR\,(mpy) = \frac{depth\ of\ deepest\ pit\ (mil)\ x\ 365}{exposure\ time\ (days)} \quad (6)$$

2.5.2 Pit depths may be measured with a depth gauge or a micrometer caliper with needlepoint anvils. The anvil must be small enough to reach the bottoms of the pits. An optical microscope calibrated for depth measurement may also be used to estimate pit depth. The microscope should be focused first on uncorroded metal adjacent to the pit and then focused on the bottom of the pit. Metallographic cross sections through pits provide an accurate measurement of pit depth if a high degree of accuracy is deemed necessary. The same measurement technique should be used on all coupons from a given system. Pit density per unit area should be reported. Additional information on the measurement of pits can be found in ASTM[2] G 46.[11]

2.5.3 Pitting characterization by calculation of pitting rate may be misleading if pitting onset occurs after an incubation period. Time to pitting onset varies and pit growth may not be uniform. Therefore, care should be exercised in applying calculated pitting rates to project time-to-failure.

Section 3: Installation of Corrosion Coupons

3.1 Types of Corrosion Coupons

3.1.1 Corrosion coupons are available from a number of suppliers. Coupons are available in many different sizes and configurations. The size and configuration selected depend on the type of holder being used, line size, and entry orientation. Special access fittings and devices that allow installation and retrieval under pressure may require a specific type of coupon. It is usually advantageous to standardize a few sizes to minimize inventories and to eliminate difficulties in preparation and handling.

3.1.2 Circular (washer-type) coupons shown in Figure 1 are available in various sizes. The size of the circular coupon, which fits between a pair of ring joint flanges, depends on the size and type of flange in which the circular coupon is to be installed.

3.1.3 Ring-type coupons for use in drill pipe tool joints are shown in Figure 2. Additional information on the use of drill pipe coupons can be found in API[3] RP 13B-1.[12]

3.1.4 Corrosion coupons can be modified for studies of oxygen concentration cells. A rubber band can be placed around the coupon, excluding oxygen from the metal under the rubber band.[13] An oil-resistant elastomer should be used if hydrocarbons are present. Banded coupons should not be used for mass-loss determinations. Coupons banded in this manner are not practical in high-velocity streams.

3.2 Coupon Composition

3.2.1 Coupons are usually made of 0.1 to 0.2% carbon steel that is readily available in strip and plate form and is easily worked. Depending on the reason for testing, metals used should normally be identical to those in the system, but may also include metals and alloys that are being considered for use in the system.

3.3 Coupon Holders

Coupon holders are available in many sizes and shapes to hold one or more flat or round (rod-type) coupons. Some common coupon holders are shown in Figures 3 and 4.

3.3.1 Depending on the system, corrosion coupons may be mounted in a variety of ways. Mounting must accomplish the following:

3.3.1.1 Adequate support of the coupons in the system.

[2] ASTM International (ASTM), 100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428-2959.
[3] American Petroleum Institute (API), 1220 L St. NW, Washington, DC 20005.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

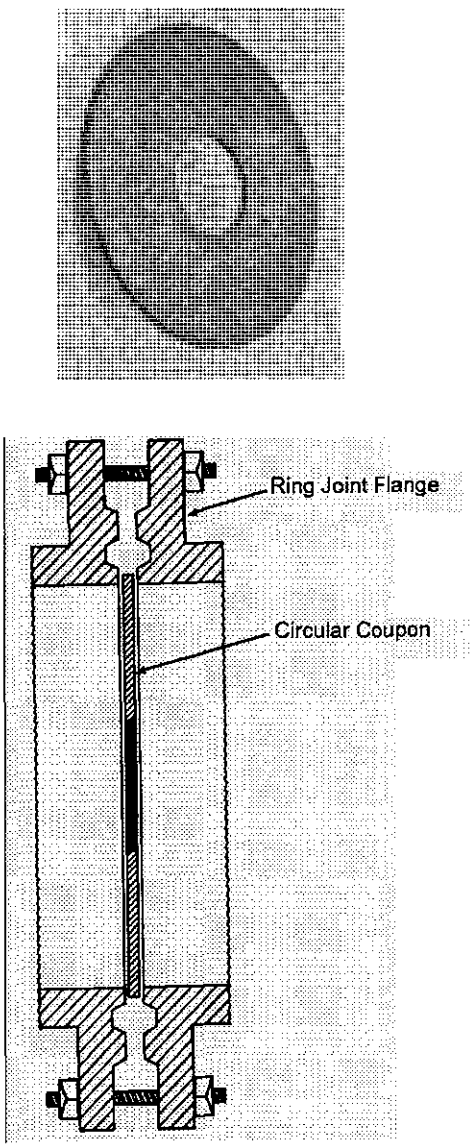


FIGURE 1: Circular (washer-type) coupon and typical mounting in a ring joint flange.

3.3.1.2 Electrical isolation of the coupon from other coupons, from the coupon holder, and from the pipe or vessel wall, to prevent galvanic corrosion.

3.3.1.3 Maintenance of the coupon's position in the desired location and positioning it in the system (i.e., either in the fluid or vapor phase, perpendicular or parallel to the flow stream).

3.3.1.4 Provision for easy and rapid changing of coupons in the field.

3.3.2 Coupon holders like the one shown in Figure 3 should be marked so the coupon orientation can be determined when it is in service. (See Paragraph 3.4.6.)

3.3.3 The system must be depressurized prior to installation and removal of the coupons and coupon holders shown in Figures 3 and 4.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

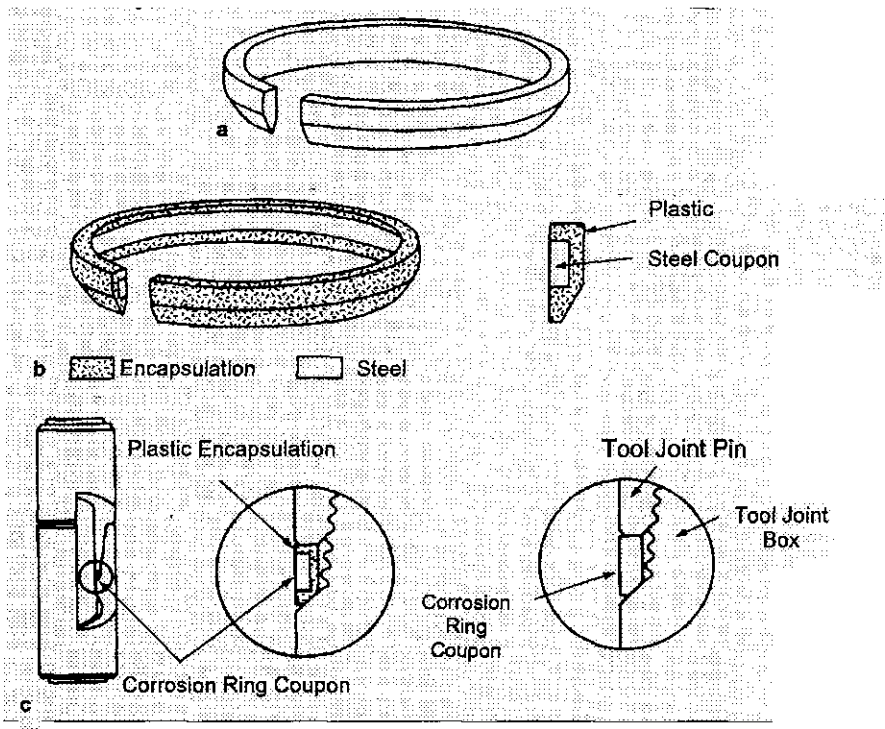


FIGURE 2: Drill pipe corrosion ring coupon: (a) steel corrosion ring (fabricated in accordance with API RP 13B-1); (b) steel corrosion ring coupon encapsulated in plastic; and (c) installed.

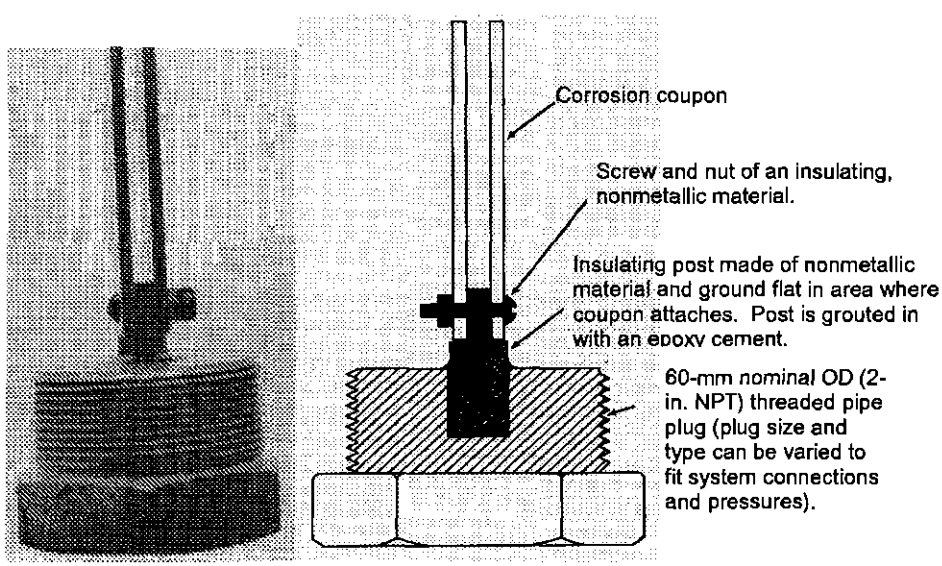


FIGURE 3: Flat coupon holder using a 60-mm nominal OD (2-in. NPT) threaded pipe plug. Also shows insulation method and attachment of corrosion coupon.

3.3.4 Two examples of special-purpose coupon holders that provide for installation and removal of the coupon from a pressurized system are shown in Figures 5 and 6. An installation tool that can be used

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

with conventional valves is shown in Figure 5. An installation assembly that requires a special fitting on a line or vessel is shown in Figure 6. When installation and removal of coupons from a pressurized system is contemplated, the system design must accommodate the tool length. Overall length depends on the distance from the access valve to the final insertion depth in the pipe or vessel.

3.3.5 Coupon holders to secure a disk-type coupon flush with the pipe wall are available. Coupons flush with the pipe wall are subject to less turbulence than flat or round coupons that protrude into the flowing stream. Therefore, the flush-mounted coupons should provide information that is more representative of corrosion on the pipe wall. The disk-type coupons should be held in place with either plastic or coated steel screws. In some systems, iron sulfide may bridge between the coupon and pipe wall. The resulting short circuit can increase or decrease the rate of corrosion on the coupon.

3.3.6 Coupon holders for placing coupons in well tubing are also available. Coupons can be attached to a tubing stop (see Figure 7),[14] which may be available from some subsurface pump suppliers and wire-line service companies. Another coupon holder that can be set by wire line in a side-pocket mandrel is available from gas lift equipment suppliers and wire-line service companies.

3.4 Location in the System

3.4.1 To obtain the most reliable information from corrosion coupons, as well as from any other type of corrosion monitor, the coupons should be located where corrosion is occurring or is most likely to occur. Corrosion and design engineers should collaborate to ensure that sufficient access fittings for corrosion monitoring are included in the design of new facilities. In existing operating systems, corrosion failure records can identify corrosive areas. Ultrasonic and radiographic metal thickness measurements can be made to locate areas where corrosion has occurred. Coupons can function in either the liquid or vapor phase of a system. In new systems, experience with other similar systems can often be helpful. The following locations for coupons should be considered: (1) dead fluid areas; (2) high-velocity fluid streams and impingement points; (3) downstream from points of possible oxygen entry, such as tanks, pumps, vapor recovery units, and water makeup lines in gas sweetening systems; (4) locations where water is likely to collect in sour[4] systems, such as suction scrubbers on compressors, separators, water drain lines from dehydrators, and low spots in wet gas lines; (5) amine and glycol streams that contain sour gas; (6) vapor sections in sour glycol regenerators; and (7) areas where a liquid/vapor interface occurs.

3.4.2 In lines handling wet gas, water can accumulate at changes in the line elevation as depicted in Figure 8. Corrosion may be accelerated where water has accumulated. Coupons in such systems must be located where they will be water-wet to correlate with corroding areas. Coupons located in the vapor phase could indicate only slight corrosion when water-wet areas are corroding severely.

3.4.3 Corrosion on subsurface well equipment may be monitored by installing cleaned and weighed tubing subs, or pup joints (600 mm [2 ft] long) may be installed in the sucker-rod string as corrosion coupons. The tubing and rod subs should be located near the bottom, middle, and top of the well. The use of coupons in the sucker-rod string is usually unnecessary because each rod in the string acts as a coupon.

3.4.4 Corrosion of wellhead fittings on high-velocity flowing wells that produce organic acids, carbon dioxide, and water may be very severe. Corrosion coupons should be located both upstream and downstream from chokes to evaluate the effects of changes in velocity, temperature, and phases.

3.4.5 Coupons located in flow lines of wells may be affected by paraffin accumulation. Coupons should be located in a section of the line that is free of paraffin deposits. Coupons located in surface lines from wells may not provide accurate information on downhole corrosion rates. However, trends can usually be identified.

3.4.6 Flat coupons should be oriented in the system so that one edge faces the fluid flow. Replacement coupons should have the same orientation as previous coupons. Records should indicate the exact location of the coupon in a line or vessel (i.e., top, middle, or bottom).

3.4.7 Corrosion in pipelines with small quantities of water is often monitored with test nipples (see Paragraph 3.6.1). Corrosion coupons must be carefully placed to ensure that they are subjected to the line's corrosive conditions. Coupons should be installed in both liquid and vapor phases.

[4] The term *sour* is used in this standard to denote systems containing hydrogen sulfide (H_2S).

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

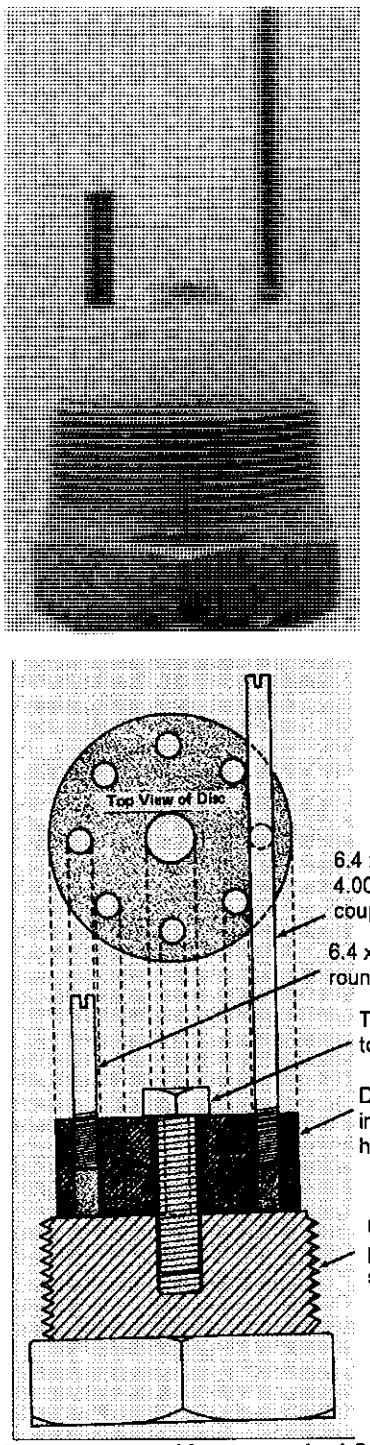


FIGURE 4: Round (rod-type) coupon holder using a 60-mm nominal OD (2-in. NPT) threaded pipe plug and special insulating disk that can accommodate eight round (rod-type) coupons.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

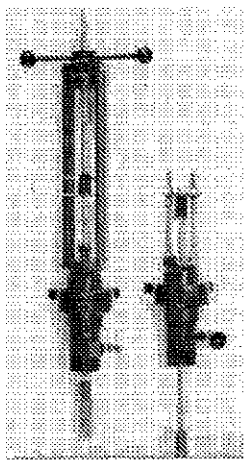


FIGURE 5: Tool for installing and removing coupons in systems under pressure. The pipe nipple screws into an existing valve on the line or vessel. Complete assembly is shown on left. After the coupon has been positioned, the drive unit is removed and the coupon holder is locked as shown on the right.

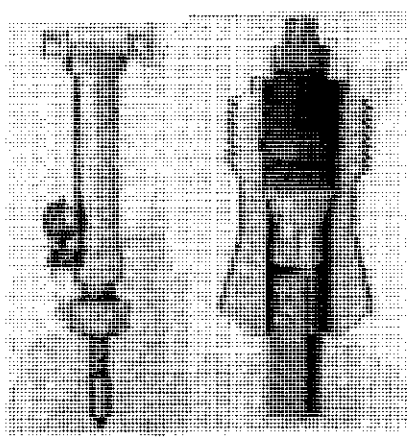


FIGURE 6: Extractor tool for inserting and removing coupons in systems under pressure: (a) insertion assembly used to install coupon holder in access fitting. Insertion assembly is removed after coupons are placed in access fitting; and (b) cutaway of special access fitting used with extractor tool. Fitting is welded to line or vessel. Shown with coupon and coupon holder installed.

3.4.8 In horizontal multiphase flow, phases can sometimes be stranded. Care must be taken to ensure the coupon is exposed to the corrosive phase(s). For example, in a wet gas system, flush disk-type coupons can be placed in annular flow sections of the pipe to ensure contact with the water phase.

3.5 Exposure Time

3.5.1 Exposure time must be considered when interpreting corrosion coupon data. Short-term exposure (15 to 45 days) provides quick answers but may give higher corrosion rates than long-term exposures. Aggravating conditions, such as bacterial fouling, may take time to develop on the coupon. Short exposure times may be advantageous when evaluating inhibitor effectiveness. Longer exposures (60 to 90 days) are often required to detect and define pitting attack. Multiple coupon holders can be used so that both the short- and long-term effects can be evaluated. Because exposure time affects test results, exposure periods should be as consistent as practical. A tolerance of ±7% allows a variation of ±2 days on a 30-day exposure. This is satisfactory for most applications.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

3.5.2 When coupons are used to evaluate and monitor corrosion-inhibitor treatment, new coupons should be installed just prior to treatment. This is particularly important when there is a long period between treatments (as in inhibitor squeeze, tubing displacement, and infrequent batch treatment of gas wells).

3.6 Other Monitoring Devices

3.6.1 **Test Nipples/Spools.** These are normally short (300- to 900-mm [1- to 3-ft]) lengths of tubular goods of the same size and metal composition as the material used in the system. If test nipples are made from the same material as adjacent piping, galvanic corrosion of the test nipple is not a problem and insulating the nipples from the pipe should not be necessary. If the compositions of test nipples and piping are different, electrical isolation should be used to prevent galvanic corrosion. Electrical isolation of test nipples in lines operating above 14 MPa (2,000 psi) and 93°C (200°F) is practical only if flanged spools are used for test nipples.

3.6.1.1 Test nipples are usually exposed for longer periods (90 days to two years) than coupons. Shorter exposure periods can provide some information, but accurate pitting rate or mass-loss determinations may require exposure of six months or more.

3.6.1.2 Test nipples should be cleaned and accurately weighed prior to and after exposure to allow calculation of corrosion rate during the exposure period.

3.6.1.3 Mass loss may also be determined by accurate measurement of the internal volume of the test nipple before exposure and again after exposure and cleaning. To measure pit depths, nipples can be split longitudinally after mass loss is determined.

3.6.1.4 The external surface of the test nipple should be protected from atmospheric or soil corrosion if the mass loss is to reflect only internal corrosion. The addition of heavy flanges to a corrosion nipple may prevent accurate direct mass-loss measurements. However, flanged nipples can provide useful data on pitting rates.

3.6.1.5 Test nipples/spools should be cleaned, and volume, mass, or wall thickness measurements accurately determined prior to and after exposure to allow calculations of corrosion rate during the exposure period.

3.6.2 **Electronic Devices.**[15-17] Electronic corrosion and inhibitor film monitoring instruments include electrical resistance measuring instruments, polarization instruments, galvanic probes, and electrolytic and vacuum-type hydrogen probes. All of these instruments are useful in detecting short-term upsets that may not be detected by coupons, which measure average corrosion rates. Some of the polarization and galvanic probes have removable metal elements that can be weighed before and after exposure.

3.6.3 **Hydrogen Probes.** Corrosion coupons may be attached to the ends of pressure-type hydrogen probes to compare coupon mass loss to the amount of hydrogen collected in the hydrogen probe. The coupon is isolated electrically from the body of the hydrogen probe.[18]

3.6.4 **Additional Methods for Monitoring Corrosion.** Additional monitoring methods that can be used in conjunction with coupons are listed in Paragraph 1.3.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

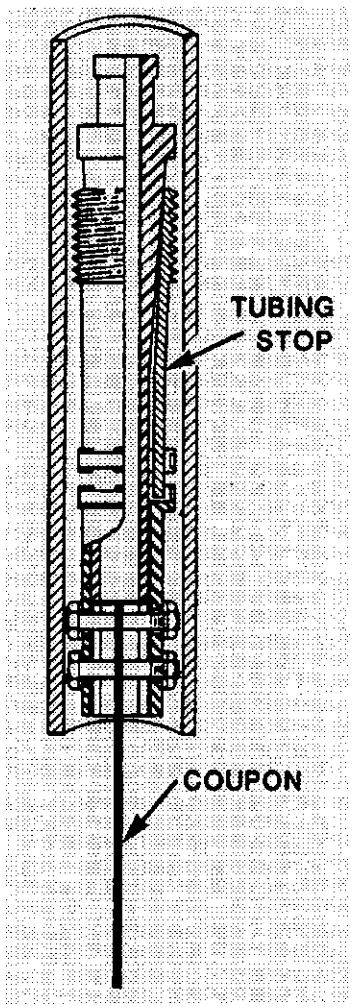


FIGURE 7: Wire-line-operated tubing stop adapted as downhole coupon holder.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

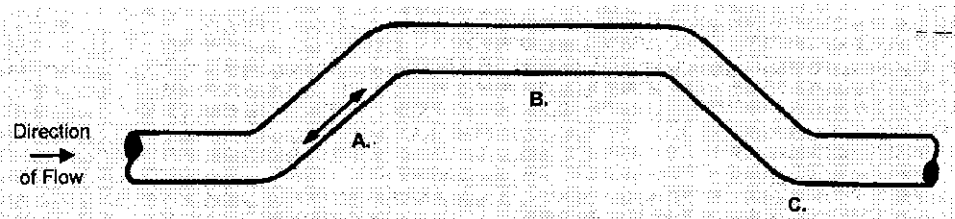


FIGURE 8A: With Low Flowrate (Below Limiting Velocity)*

A. Water oscillates—corrosion accelerated.
B. Corrosion not accelerated.
C. Water impinges at C—corrosion accelerated with higher flow rate (above limiting velocity).*
Corrosion most severe at impingements.

*Limiting velocity—velocity above which erosion damage can be expected.



FIGURE 8B: Low Flow Rate

Corrosion most severe at B and C.

HIGH FLOW RATES
Corrosion most severe at A.

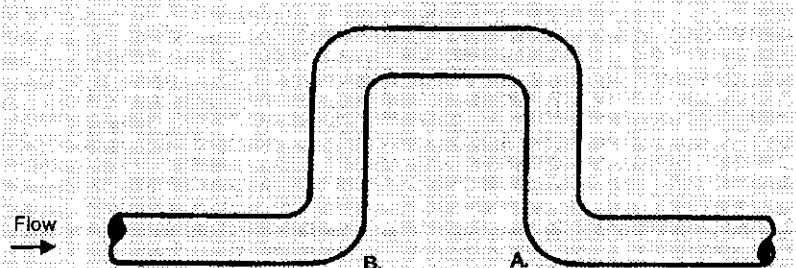


FIGURE 8C: Vertical Riser in Gas Line Carrying Small Volume of Water

A. In high-velocity flow, water impinges on Points A and B, accelerating corrosion.
B. At low velocity, water accumulates in upstream leg of loop, cascades down in downstream loop, impinging at Point A.

FIGURE 8: Choice of location for coupon installation and interpretation of coupon corrosion rate measurements must take into consideration possible fluid-build-up locations and impingement points. This figure shows what can occur at changes in direction and elevation in a wet gas system. Whether the conditions described actively exist depends on many factors, particularly velocity.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

Section 4: Recording Data on Corrosion Coupon Report

4.1 The typical corrosion coupon report form in Appendix A shows the type of information that should be reported in a corrosion-monitoring program. A separate form should be used for each coupon. Similar coupon report forms are available from commercial laboratories and inhibitor suppliers. Complete records of coupon testing are very important in evaluating corrosion-mitigation programs.

Section 5: Interpretation of Corrosion Coupon Data

5.1 Data from corrosion coupons and other monitoring instruments seldom correlate exactly with the rate of corrosion observed in the system. Factors that can contribute to the lack of correlation include coupon location and multiphase flow characteristics. Coupons installed in a single-phase system, such as a water injection line, correlate with corrosion rates on system components better than coupons in three-phase systems of oil, water, and gas. In stratified multiphase systems, attack may be confined to the part of the coupon exposed to the corrosive phase. Coupons provide valuable information for long-term exposures. Intermittent conditions such as periodic entry of oxygen into a water system or water into a gas system usually cannot be characterized by standard corrosion coupons with any degree of accuracy. Banded coupons can sometimes provide qualitative evidence of intermittent oxygen entry. Such intermittent conditions may be detected by recording polarization or galvanic instruments (liquid phase) or by resistance-type instruments that are read frequently (liquid or gas phase). Coupon data reflect only the average rate of corrosion during the test period.[18] Major changes such as the initiation of an effective mitigation program may be evaluated with corrosion coupons. Coupons can be useful in providing back up for other types of corrosion monitors.[15-18] Coupon data should be correlated also with the corrosion failure frequency in the system being studied.

5.2 Continuous monitoring is essential so that changes in the corrosion rate in a system may be detected as soon as possible after they occur. This permits early mitigation, which can prevent dangerous and expensive equipment failures.

5.3 Qualitative guidelines for interpretation of measured corrosion and pitting rates are given in Table 2. The average corrosion and pitting rates shown in Table 2 are intended for use only as guides. The table was compiled from information on carbon steel systems. Common sense must be exercised in the evaluation of corrosion rates as shown by corrosion coupons. Coupons installed in dynamic systems may indicate a higher rate of corrosion than is actually occurring on the interior wall of the system piping. Conventional coupons protrude into the flow stream and are thus subject to more turbulence than the pipe wall. Also, coupons are initially clean and free of protective films that may be providing considerable protection to the pipe wall. The rate of corrosion of a coupon may be much greater during the first days than after an exposure of one month. After the coupon has been exposed to the environment, protective films such as oil, carbonates, iron oxides, and sulfides may begin to form on the coupon and slow the rate of corrosion. In other systems, corrosion rates may increase with longer exposure time. Pitting sometimes begins only after an "incubation period." Underdeposit corrosion usually becomes severe only after the coupon is exposed long enough for deposits to form. A coupon made of a corrosion-resistant metal may be exposed adjacent to the coupon under test to assess the effects of mechanical erosion.

5.3.1 Use of guidelines in Table 2 must be tempered by economic considerations and safety requirements. For example, a short-lived project can normally tolerate a higher corrosion rate than a long-term, high-investment project.

5.3.2 The average corrosion rate calculation (Paragraph 2.4.1) assumes a uniform loss of metal, which is usually not the case in production operations. These data must be tempered by the maximum pitting rate (Paragraph 2.5) to determine the severity of the corrosion from an operation standpoint. A pitting rate of 0.13 mm/y (5.0 mpy) on a thin-walled heat exchanger tube is serious. The same rate of pitting on a 76-mm (3.0-in.) thick casting is normally inconsequential. Pitting rates should be evaluated in light of the considerations outlined in Paragraph 2.5.

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

Table 2: Qualitative Categorization of Carbon Steel Corrosion Rates for Oil Production Systems

	Average Corrosion Rate		Maximum Pitting Rate (See Paragraph 2.5)	
	mm/y[A]	mpy[B]	mm/y	mpy
Low	<0.025	<1.0	<0.13	<5.0
Moderate	0.025-0.12	1.0-4.9	0.13-0.20	5.0-7.9
High	0.13-0.25	5.0-10	0.21-0.38	8.0-15
Severe	>0.25	>10	>0.38	>15

[A] mm/y = millimeters per year
[B] mpy = mils per year

References

1. NACE MR0175/ISO 15156 (latest revision), "Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production" (Houston, TX: NACE).

2. E.M. Moore, J.J. Warga, "Factors Influencing the Hydrogen Cracking Sensitivity of Pipeline Steels," CORROSION/76, paper no. 144 (Houston, TX: NACE, 1976).

3. I. Kayafas, "Technical Note: Corrosion Product Removal from Steel Fracture Surfaces for Metallographic Examination," Corrosion 36, 8 and 10 (1980): pp. 443, 585.

4. NACE Standard TM0169 (latest revision), "Laboratory Corrosion Testing of Metals" (Houston, TX: NACE).

5. H.G. Byars, B.R. Gallop, "An Approach to the Reporting and Evaluation of Corrosion Coupon Exposure Results," Materials Performance 14, 11 (1975): p. 9.

6. ASTM G 1 (latest revision), "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens" (West Conshohocken, PA: ASTM).

7. ASTM G 4 (latest revision), "Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications" (West Conshohocken, PA: ASTM).

8. Journal of Petroleum Technology, "Part 1—The International System of Units," 37 (1982): pp. 2019-2056.

9. Journal of Petroleum Technology, "Application of the SI Metric System, Part 2—The Basic Units," 37 (1985): p. 1801.

10. ASTM SI 10 (latest revision), "American National Standard for Use of the International System of Units (SI): The Modern Metric System" (West Conshohocken, PA: ASTM).

11. ASTM G 46 (latest revision), "Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion" (West Conshohocken, PA: ASTM).

12. API RP 13B-1 (latest revision), "Recommended Practice for Field Testing Water-Based Drilling Fluids" (Washington, DC: API).

13. F.L. LaQue, T.P. May, and H.H. Uhlig, Corrosion in Action (New York, NY: International Nickel Co. Inc., 1955), p. 27.

14. Corrosion of Oil and Gas Well Equipment, 2nd ed. (Dallas, TX: API, 1990).

15. T.W. McSpadden, "Corrosion Monitoring Techniques" AGA Operating Section Proceedings, paper no. 78-T-36 (Arlington, VA: American Gas Association [AGA], 1978).

16. E.L. Cole, "Evaluation of Corrosion Monitoring Methods in Oilfield Systems," Materials Performance 18, 1 (1979): p.16.

17. D.R. Fincher, A.C. Nestle, and J.J. Marr, "Coupon Corrosion Rates Versus Hydrogen Probe Activity," Materials Performance 15, 1 (1976): p. 34.

18. NACE Publication 1C184 (latest revision), "Monitoring Internal Corrosion in Oil and Gas Production Operations with Hydrogen Probes" (Houston, TX: NACE).

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

Appendix A—Typical Corrosion Coupon Report

Lease or facility_____Well number _____

Well or facility type _____

Flowrates—Oil, m^3/d (BOPD)_____Water, m^3/d (BWPD) _____

Gas, m^3/d (MMCFPD)_____

Temperature_____°C (°F) Pressure _____MPa (psig)

Fluid analysis (attach if lengthy)_____

Gas analysis (attach if lengthy)_____

Coupon location in system

Sketch of system with coupon position shown:

Coupon number_____Material_____

Surface finish_____Exposed area_____

Dimensions _____

Installation date_____Installation mass _____

Removal date_____Removal mass _____

Days in system_____Mass after cleaning_____

Mass loss _____

Average corrosion rate:_____mm/y (mpy)

Deepest measured pit_____mm (mil) Maximum pitting rate_____mm/y (mpy)

Description of deposit before cleaning _____

Analysis of deposit _____

Description of coupon after cleaning (e.g., etch, pitting, erosion, etc._____

Chemical treatment during exposure _____

Other remarks_____

ISBN 1-57590-086-6

Copyright NACE International
Provided by IHS under license with NACE
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale