

## -S O M M A I R E

### ELEMENTS DE BASE DE LA CORROSION

- I - DEFINITION DE LA CORROSION
- II - ENVIRONNEMENTS CORROSIFS
  
- III - MECANISMES ELECTROCHIMIQUES
  - 1 - Réaction chimique et thermodynamique
  - 2 - Phénomènes d'oxydo-réduction
  - 3 - Electrode de référence
  - 4 - Anode et cathode
  - 5 - Potentiel d'une électrode et possibilité de corrosion
- IV - DIAGRAMMES DE POURBAIX
- V - TAUX DE CORROSION ET POLARISATION

### TYPES DE CORROSION

- I - CORROSION UNIFORME OU GENERALISEE
  - 1 - Prévention
- II - CORROSION GALVANIQUE
  - 1 - Prévention
- III - CORROSION PAR CREVASSE 1 -
  - 1 - Mécanisme
  - 2 - Prévention
- IV - CORROSION PAR PIQUES
  - 1 - Prévention
- V - CORROSION INTERGRANULAIRE
  - 1 - Aspect métallurgique
  - 2 - Aciers inoxydables austénitiques
    - a - Prévention
  - 3 - Aciers ferritiques

- VI - CORROSION SOUS CONTRAINTE
  - 1 - Effets de contrainte
  - 2 - Environnements agressifs
  - 3 - Facteurs métallurgiques
  - 4 - Le mécanisme
  - 5 - Prévention
- VII - CORROSION SOUS FATIGUE
  - 2 - Prévention
- VIII - CORROSION SELECTIVE
- IX - CORROSION-EROSION
  - 1 - Prévention
  - 2 - Cavitation
- X - CORROSION DE CONTACT
  - 1 - Prévention

## **CORROSIONS PARTICULIERES RENCONTREES DANS LES INSTALLATIONS**

- I - CORROSION PAR L'HYDROGENE
  - 1 - Sources d'hydrogène naissant ou hydrogène atomique
  - 2 - Hydrogène Blistering
    - a - Prévention
  - 3 - Fragilisation par l'hydrogène
    - a - Prévention
  - 4 - Décarburation et attaque par l'hydrogène
    - a - Phase d'incubation
    - b - Attaque proprement dite
    - c - Prévention
- II - CORROSION PAR LES DERIVES SOUFRES EN PHASE ANHYDRE
  - 1 - Corrosion par les composés sulfurés
  - 2 - Corrosion par H<sub>2</sub>S en phase anhydre et absence d'hydrogène
  - 3 - Corrosion par H<sub>2</sub>S en présence de H<sub>2</sub>
- III - CORROSION PAR H<sub>2</sub>S EN PRESENCE D'HUMIDITE
  - 1 - Corrosion généralisée
  - 2 - Corrosion par hydrogène atomique
  - 3 - Prévention

## IV - CORROSION PAR LES GAZ DE COMBUSTION DANS LES FOURS ET CHAUDIERES

### 1 - Formation du SO<sub>3</sub>

### 2 - Corrosion à haute température

a - Influence de la température métal

b - Influence de la température des fumées

c - Influence de l'excès d'air

d - Influence du vanadium, du sodium et des sédiments

e - Influence du soufre

f - Lutte contre la corrosion à haute température

### 3 - Corrosion à basse température

a - Mécanisme

b - Influence de la teneur en eau

c - Lutte contre la corrosion à basse température

## V - CORROSION PAR LES ACIDES NAPHTENIQUES

### 1 - Equipements concernés et remèdes

## VI - CORROSION DANS LES UNITES DE DISTILLATION

### 1 - Bilan des agents corrosifs contenus dans le brut

### 2 - Examen des mécanismes et réactions liés à la corrosion des équipements de tête atmosphérique

### 3 - Moyens de lutte contre la corrosion

a - Utilisation d'alliages résistant à la corrosion

b - Dessalage du brut et utilisation de ballon préflash

c - Neutralisation et protection par inhibiteurs

## VII - CORROSION PAR LES ACIDES POLYTHIONIQUES

### 1 - Introduction

### 2 - Facteurs initiateurs de la PSCC

### 3 - Moyens de prévention

## VIII - CORROSION PAR LA SOUDE CAUSTIQUE

### 1 - Remèdes

## IX - CORROSION BIOCHIMIQUE

### 1 - Macroorganismes

### 2 - Microorganismes

a - Bactéries sulfato-réductrices

b - Bactéries oxydant le soufre

c - Bactéries du fer

d - Moyens de lutte

## **ELEMENTS DE BASE DE LA CORROSION**

### I - DEFINITION

C'est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Les propriétés mécaniques des matériaux sont altérées.

La détérioration par des moyens physiques n'est pas appelée corrosion, mais suivant le cas : Erosion - Usure - Grippage - etc

### II - ENVIRONNEMENTS CORROSIFS

Les environnements corrosifs rencontrés dans les installations pétrolières sont principalement

- les gaz de combustion ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  + sels de vanadium) à haute et basse température dans les fours et chaudières.
- les acides naphthéniques et les acides polythioniques.
- l'hydrogène et l' $\text{H}_2\text{S}$  sec ou humide à haute et basse température
- l'eau, l'air, l'humidité, les sols, les vapeurs qui se condensent.
- les acides minéraux ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc ...) et les bases ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etc ...).
- l'eau de mer ( $\text{ClNa}$ ) et l'eau recirculée (bactéries).

### III - MECANISMES ELECTROCHIMIQUES

#### 1 - Réaction chimique et thermodynamique

La plupart des métaux existent dans la nature sous forme de composés (oxydes, sulfures, etc ...). C'est leur état thermodynamique stable.

Le passage de l'état de minerai à celui de métal pour article de consommation courante, exige un apport de chaleur considérable (haut fourneau, etc ...).

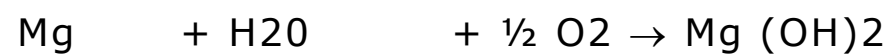
Ce métal exposé à l'environnement naturel reviendra après corrosion à l'état de composé (oxyde, sulfure, ...)

Les métaux comme l'or, qui existent quelquefois à l'état pur dans la nature ont une excellente résistance à la corrosion dans un environnement naturel.

La corrosion ne peut se produire que si les produits de corrosion sont plus stables que le métal et le milieu environnant. Plus précisément les lois de la thermodynamique disent qu'une corrosion ne se développe que si le système formé par le métal et le milieu environnant possède une enthalpie libre positive par rapport aux produits de corrosion.

La thermodynamique permet de calculer cette enthalpie libre dans le cas de métaux purs placés dans des conditions bien définies et par suite de prévoir leur comportement.

#### Exemples

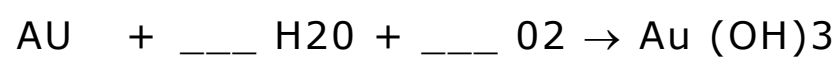


Solide liquide gaz solide

G1 G2

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -142 \text{ kcal/Mole}$$

3 3



2 4

$$\Delta G = 16 \text{ kcal/Mole}$$

L'or ne se corrodera pas.

#### Remarque

1/  $\Delta G$  donne la direction de la réaction, mais ne donne aucune indication sur la vitesse de corrosion.

2/ L'enthalpie libre G est encore appelée Potentiel thermodynamique.

3/  $\Delta G$  est fonction de la température et de la pression.

(Il peut changer de signe).

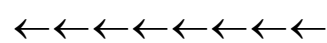
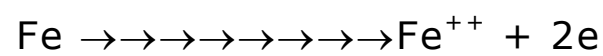
## 2 - Phénomènes d'oxydo-réduction

On appelait communément "oxydation" la fixation de l'oxygène sur un système chimique.

Cette notion est maintenant généralisée. L'OXYDATION correspond à une perte d'électrons. La REDUCTION correspond à un gain d'électrons.

Considérons la réaction équilibrée suivante :

Oxydation



Réduction

Un OXYDANT est un système qui peut capter des électrons.

Exemple : Oxygène dans l'eau :  $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Un REDUCTEUR est un système qui peut libérer des électrons.

Exemple : Sodium dans l'eau :  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$

Comportement d'une tige de métal plongée dans l'eau pure

L'électrolyte est de l'eau pure parfait

tement désaérée. Des atomes de métal

perdent des électrons et entrent en so-

lution. L'équilibre est rompu à la sur-

face du métal qui contient un excès d'électrons- et est devenu négatif, tandis

ns

qu'il se forme dans la solution au voisinage de la surface métallique un nuage d'ions positifs.

Les forces électrostatiques d'attraction maintiennent les ions positifs et les électrons au voisinage immédiat de la surface métallique. Il s'établit une couche double et un champ électrique constant. On a une différence de potentiel entre le métal et la solution, au voisinage immédiat du métal - c'est le "potentiel d'électrode".

### 3 - Electrode de référence

La mesure directe serait très délicate. On préfère mesurer la différence de potentiel par rapport à une électrode à hydrogène dans des conditions "standards" dont le potentiel est pris égal à 0 par convention, et avec

Pression hydrogène = 1 bar

Température = 25°C

Activité de l'ion  $\text{H}^+$  = 1

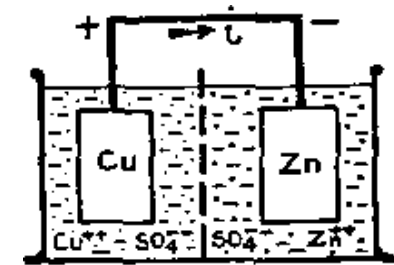
En pratique on utilise des électrodes de référence, moins délicates à manipuler - calomel saturé  
- Cu/SO<sub>4</sub>Cu

#### 4 - Anode et cathode - Définition

Un système composé de 2 électrodes différentes plongées dans un électrolyte est appelé "pile galvanique" en souvenir des travaux de Luigi GALVANI (- en 1791).

Si l'on court-circuite une telle pile - un courant s'écoule de l'électrode positive jusqu'à l'électrode négative

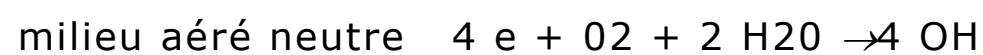
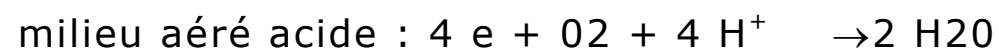
(sens conventionnel du courant).



Au sein de l'électrolyte le courant est

transporté à la fois par des porteurs positifs et négatifs -les ions - Ce sont des atomes ou groupes d'atomes chargés électriquement.

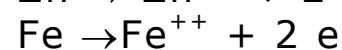
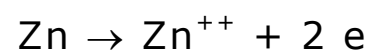
- SUR UNE CATHODE, la réaction qui se produit est une REDUCTION du type



(devient alcalin)



- SUR UNE ANODE, la réaction qui se produit est une OXYDATION du type



#### 5 - Potentiel d'une électrode et possibilité de corrosion

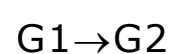
C'est un métal M plongé dans une solution ; les lois de la thermodynamique nous disent que

$$\Delta G = - nFE$$



$$\Delta G = G_2 - G_1$$

←



E : est le potentiel d'électrode. C'est la force électromotrice en volts mesurée par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

n : la valence du métal (c'est-à-dire le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction).

F : la constante de Faraday = 96500 Coulombs.

NERNST a trouvé, pour le cas particulier d'un métal plongé dans un électrolyte la relation suivante

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log [Mn^+] \quad \text{en volts}$$

[Mn<sup>+</sup>]: concentration ions-grammes par litre d'eau

E<sub>0</sub>: potentiel normal d'équilibre du métal en contact avec une solution à la concentration unité [Mn<sup>+</sup>] = 1.

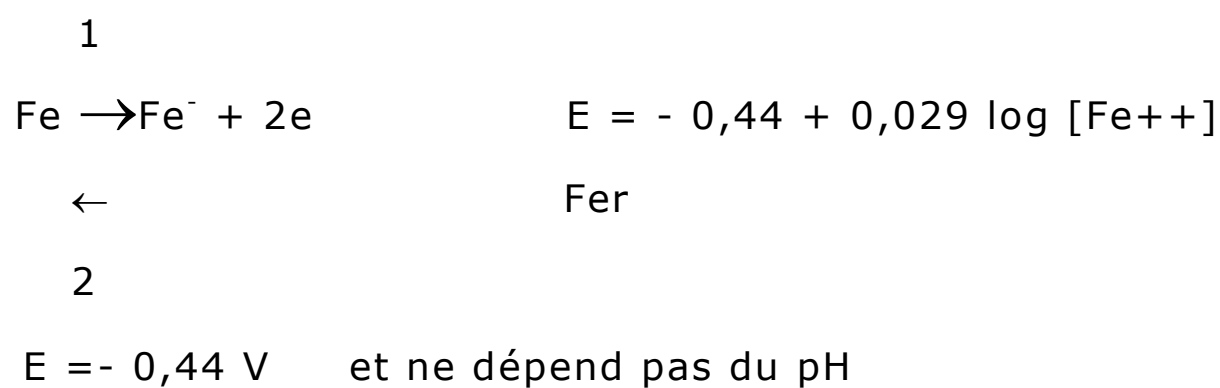
Il n'y a possibilité de corrosion, c'est-à-dire progression de la réaction dans la direction 1 qui si  $\Delta G < 0$

c'est-à-dire  $E > 0$

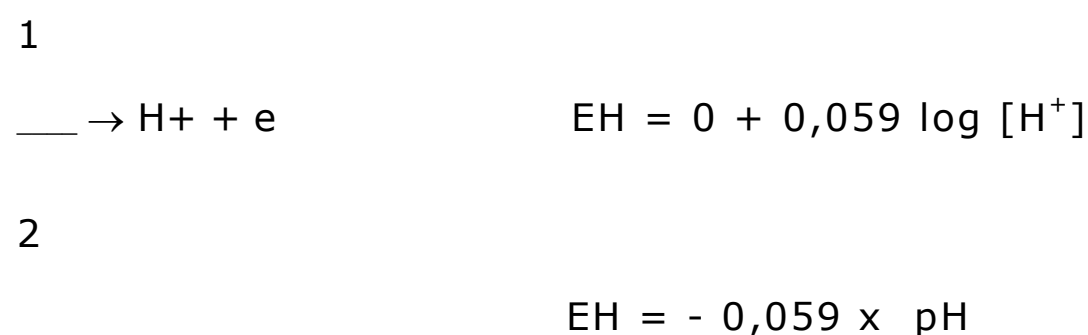
Exemple: Fer dans la solution acide avec [Fe<sup>++</sup>] = 1 et

[H<sup>+</sup>] = 1

A l'anode :



A la cathode :



Dans le cas de l'exemple  $E_H = 0$   
On a une pile avec  $E = E_H - E_{F_e} = 0 - (-0,44) = +0,44 \text{ V}$ .  
Le fer se corrode (1) et de l'hydrogène se dégage à la cathode (2)

## DIAGRAMMES DE POURBAIX

Le comportement électrochimique des métaux dans l'eau a été présenté sous forme de diagramme exprimant le potentiel d'électrode en fonction du pH. On peut ainsi voir d'un seul coup d'oeil dans quelle condition on aura :

- corrosion
- immunité
- passivité.

Mais on n'aura aucun renseignement

1 - sur la vitesse de corrosion

2 - sur l'influence d'impuretés ou d'ions en solution dans l'eau

3 - sur l'efficacité des films passifs en présence de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4$ , etc

Le domaine d'immunité correspond à une teneur de  $10^{-6}$  mol/litre en ions ferreux  $\text{Fe}^{++}$ .

On voit sur le diagramme que l'on peut s'échapper du domaine de corrosion de 3 façons différentes

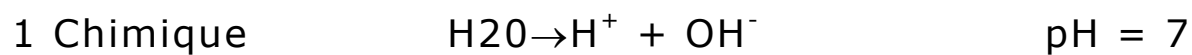
1 - en abaissant E au-dessous de - 0,62 V (protection cathodique)

2 - en augmentant le pH - (neutralisation des eaux acides)

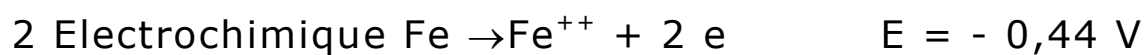
3 - en ajoutant des oxydants (qui élèvent E) (inhibiteurs).

Le domaine de passivation correspond à la précipitation des hydroxydes mais le précipité ne forme pas toujours un film protecteur. (Il doit avoir pour cela des propriétés physico-chimiques convenables).

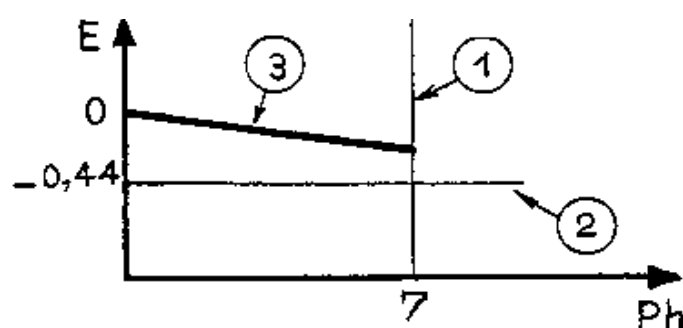
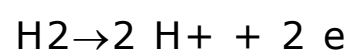
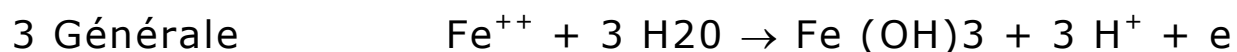
On aperçoit nettement sur ce diagramme, la différence entre une réaction chimique et une réaction électrochimique.

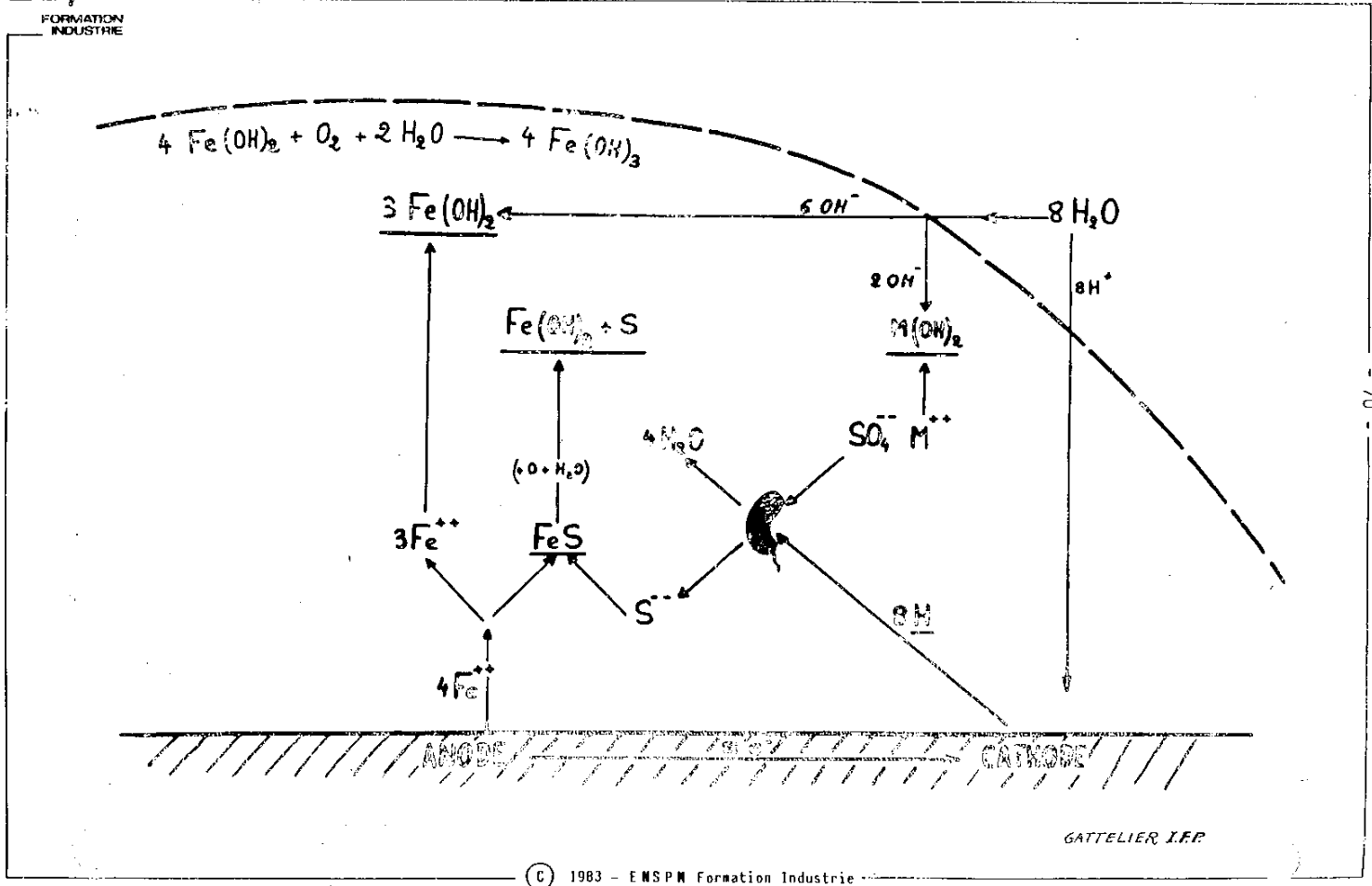


←



(1 mol/litre)







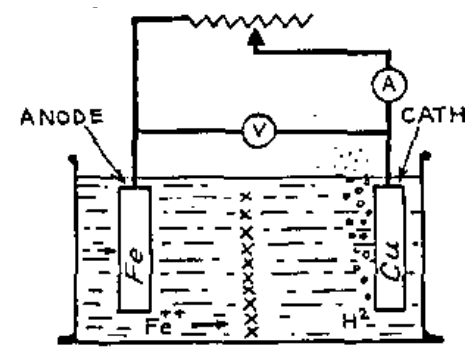
V - TAUX DE CORROSION ET POLARISATION

La thermodynamique et l'électrochimie permettent de déterminer la possibilité de corrosion mais ne renseignent pas sur le point essentiel "la vitesse de corrosion".

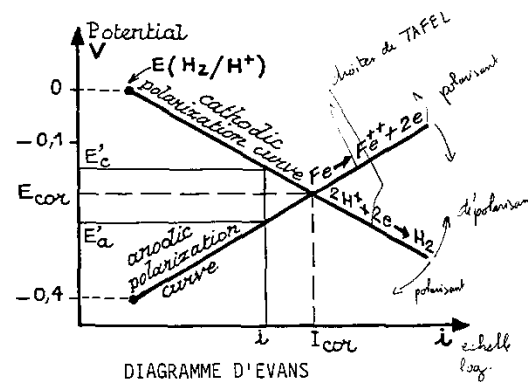
C'est le phénomène de polarisation des piles qui nous indiquera le taux de corrosion.

Que se passe-t-il lorsqu'on court-circuite 2 électrodes plongées dans un électrolyte.

Quand le courant circule entre l'anode et la cathode, les 2 potentiels d'électrode changent - la tension entre les 2 électrodes diminue - c'est la polarisation



A l'équilibre on a le taux de corrosion  $I_{corr}$  et le potentiel  $E_{corr}$  qui correspondent à l'équilibre des réactions chimiques.



Le taux de corrosion :

$$\frac{m}{t} = \frac{A}{nF} I_{corr}$$

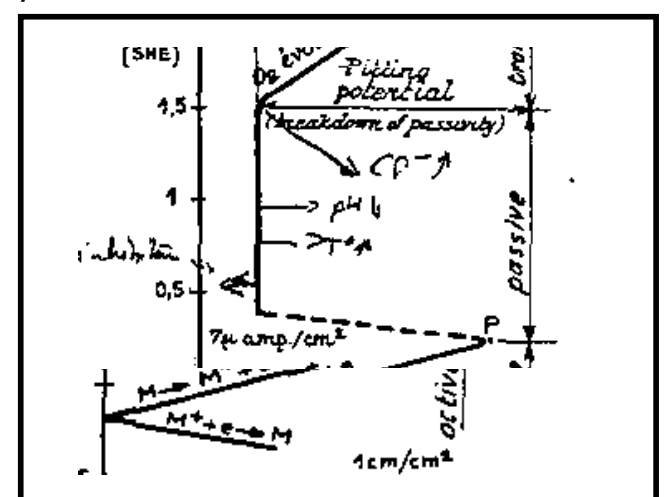
g/s

- m : masse corrodée en gramme
- t : temps en secondes
- A : masse moléculaire
- $I_{corr}$  : courant en Ampères

PASSIVITE

C'est une perte de réactivité de certains matériaux, dans certaines conditions, liée à la présence d'un film très fin ( $<30\text{\AA}$ ) qui abaisse le taux de corrosion à une très faible valeur.

La courbe de polarisation de certains métaux passivables (Fe, Cr, Ti, Ni) présente l'allure ci-contre.



On trouve sur ces courbes un domaine de passivité.

## TYPES DE CORROSION

### I - CORROSION UNIFORME OU GENERALISEE

C'est la forme la plus commune caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée.

Exemple : -acier ordinaire ou Zinc immergé dans une solution acide sulfurique diluée.

- acier ordinaire en présence d'air humide
- acier ordinaire en eau de mer.

#### Taux de corrosion

Il s'exprime ne :            mdd : milligrammes par dm<sup>2</sup> et par jour  
                                      mm/an : millimètres par an  
                                      iPY : pouces par an

                                     mpy : millième de pouce par an

#### Classification

TAUX DE CORROSION	TENUE
< 0.002 iPY	Excellente
<0,05 mm/an	Excellente
0,002 à 0,005 iPY	Bonne
0,05 à 0,130 mm/an	
0,005 à 0,05 ipy	Satisfaisante
0,130 à 1,25 mm/an	
>0,05 ipy	Non satisfaisante
>1,25 mm/an	

Taux de corrosion :  $\frac{\text{(Masse perdue en g)} \times 8750}{\text{Surface} \times (\text{densité}) \times \text{temps en heures}}$

en mm/an

Surface x (densité ) x temps en heures

en mm<sup>2</sup> du métal

### 1 - Prévention

a - C'est le type de corrosion le plus facile à mesurer ; des inspections régulières permettent d'éviter les catastrophes. On peut aussi prévoir une surépaisseur de corrosion dès la conception de l'appareil.

b - On peut utiliser des revêtements (peintures, plaquages, etc ... ), des inhibiteurs ou la protection cathodique.

## II - CORROSION GALVANIQUE

Entre deux métaux dissemblables plongés dans un électrolyte, existe une différence de potentiel. Si ces métaux sont en contact (c'est-à-dire connectés électriquement), un courant électrique s'établit. Le métal le moins noble (qui a un potentiel de dissolution moins élevé dans la série galvanique) joue le rôle d'anode et se corrode. C'est ce qui se passe dans une pile sèche avec le zinc.

La loi de Faraday donne

$$\text{Perte de métal en g} = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

avec : t : temps en secondes

I : courant en Ampères

n : valence du métal

A : masse atomique en grammes

F : nombre de Faraday = 96500.

La corrosion d'origine galvanique se situe toujours au voisinage de la jonction des 2 métaux.

### Exemples de piles

- hélice bronze connectée à coque en acier dans eau de mer
- canalisation acier oxydée avec canalisation masse enterrées.
- métal écroui en contact avec métal non écroui
- zone de soudure thermiquement affectée par la chaleur
- assemblage à brides réunissant des métaux différents
- boîtes de distribution des échangeurs et tubes laiton sur eau de mer.

### 1 - Prévention

a - Sélectionner des métaux très près les uns des autres dans l'échelle galvanique.

- b - Eviter de présenter une petite surface anodique en regard d'une grande surface cathodique.
- c - Isoler deux métaux dissemblables (par exemple par utilisation d'entretoises et de rondelles en Bakélite).
- d - Mettre en place des parties anodiques facilement remplaçables ou les concevoir plus épaisses pour assurer une plus grande durée de vie.
- e - Installer une électrode qui sera anodique par rapport aux deux autres métaux.
- f - Utiliser des inhibiteurs.

### III - CORROSION PAR CREVASSE

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires.

#### 1 - Mécanisme

Considérons une pièce de Fe plongée dans un eau de mer

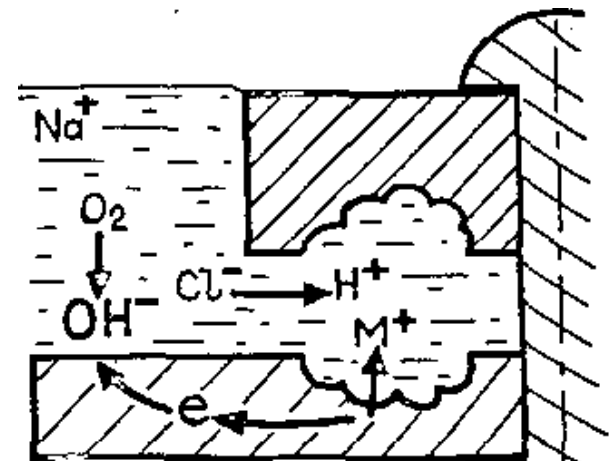
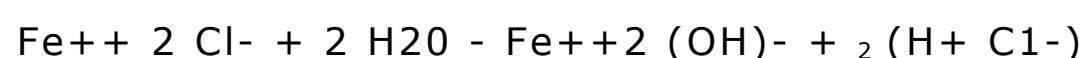
Les 2 réactions suivantes intéressent initialement, toute la surface.

Oxydation :  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e$

Réduction :  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow 2 \text{OH}^-$

(Il y a conservation des charges électriques).

Après un court intervalle de temps, l'oxygène à l'intérieur de la crevasse est épuisé à cause de la restriction de la connection, mais la dissolution du métal continue à l'intérieur de la crevasse, tandis qu'à l'extérieur, l'oxygène continue à se réduire. L'excès de charges positives  $\text{Fe}^{2+}$  dans la crevasse est balancé par la migration de  $\text{Cl}^-$  qui diffusent plus rapidement que  $\text{OH}^-$ . On a concentration dans la crevasse de chlorures de fer qui subissent une hydrolyse.



C'est une zone acide qui peut tomber à  $\text{pH} = 2$  et qui accélère la corrosion à l'intérieur de la crevasse.

A l'extérieur de la crevasse on a une zone protégée à tendance alcaline.  $2 \text{Na}^+ + 2 (\text{OH})^- \rightarrow 2 \text{Na OH}$

## 2 - Prévention

- a - Les assemblages soudés sont préférables aux assemblages boulonnés. Il faut exiger pour les soudures une pénétration complète.
- b - Refermer les crevasses lorsque c'est possible par soudage.
- c - Concevoir des récipients facilement nettoyables et lavables de façon à empêcher tout dépôt de se former.
- d - Inspecter et enlever les dépôts régulièrement.
- e - Prévoir l'enlèvement des solides en suspension dès le début du procédé.
- f - Utiliser des joints qui n'absorbent pas l'humidité.

## IV - CORROSION PAR PIQUES

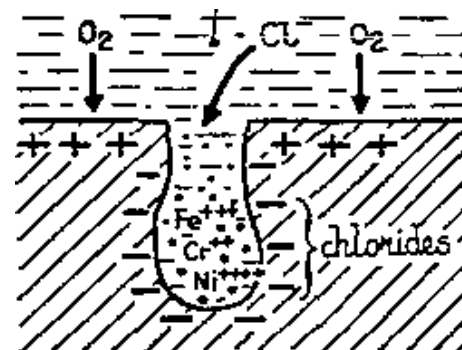
L'attaque se limite à des trous, très localisés, pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques heures avec une perte en poids négligeable. C'est la forme de corrosion la plus insidieuse.

Le mécanisme est assez semblables à celui de la corrosion par crevasse.

La différence réside surtout

dans l'auto-propagation par

gravité et l'auto-stimulation par  $\text{Cl}^-$  et aussi le fait qu'à l'intérieur de la crevasse le métal n'est pas protégé par le film passif qui n'a pas le temps de se former.



Les solutions les plus agressives contiennent : des chlorures, des bromures, des hypochlorites (sels dont l'anion est  $\text{ClO}^-$ ), des thiosulfates (sels dont l'anion est  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ). La présence d'un cation oxydant ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ..) permet la formation de piqûres lorsque l'oxygène est absent. En présence d'oxygène, tous les chlorures sont dangereux

## 1 - Prévention

a - Les méthodes déjà retenues pour la corrosion par crevasse sont utilisables.

b - Augmenter la vitesse de circulation des fluides.

c - Affiner l'état de surface.

d - L'acier ordinaire résiste mieux au pitting que l'acier inoxydable dans certains milieux (eau de mer par exemple)

e - L'addition de 2 % de Mo en 18/8 améliore considérablement la résistance au pitting. La liste ci-après donne la résistance au pitting de certains matériaux.

304

316

Résistance

Hastelloy F

au pitting

Hastelloy C

accrue

Titane

f - Les matériaux qui présentent du pitting lors des essais (même très peu) doivent être éliminés.

g - Les inhibiteurs ne sont utilisables que s'ils sont efficaces à 100% ; dans le cas contraire ils peuvent renforcer le pitting.

h - La protection cathodique au-dessous d'un potentiel critique de pitting peut être intéressante.

## V – CORROSION INTERGRANULAIRE

### 1 - Aspect métallurgie

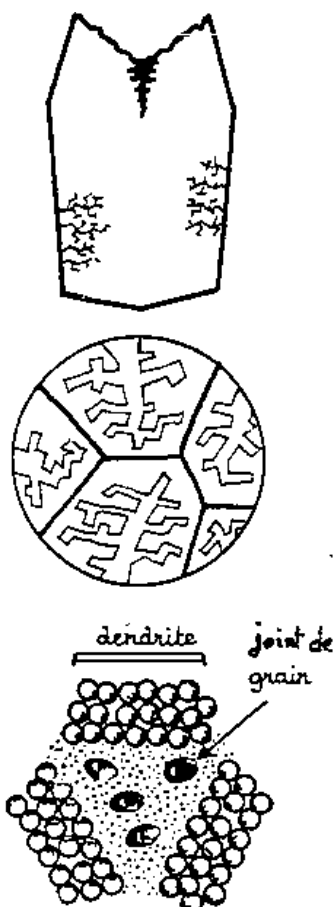
Le métal en fusion versé dans une lingotière forme en se refroidissant des cristaux composés d'atomes, qui se rangent suivant des dendrites.

Entre chaque cristal viennent s'interposer des atomes non rangés accompagnés d'atomes d'impuretés qui vont constituer les joints de grain.

Les joints de grain sont chimiquement plus actifs et par conséquent sont attaqués plus rapidement que les faces des grains lorsqu'ils

sont exposés dans un milieu corrosif.

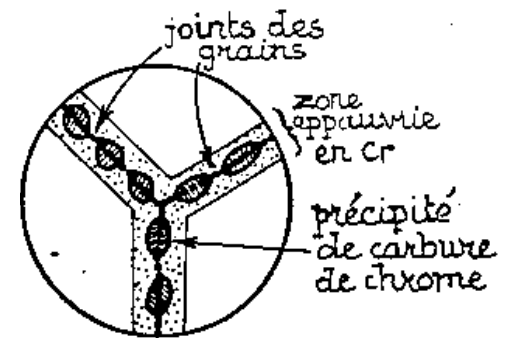
Dans certaines conditions les joints de grain sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué.



L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques (la charge à la rupture et l'allongement décroissent sensiblement). La corrosion intergranulaire est due à la présence d'impuretés dans le joint et à l'enrichissement ou l'épuisement local de l'un des constituants dans la zone proche du joint.

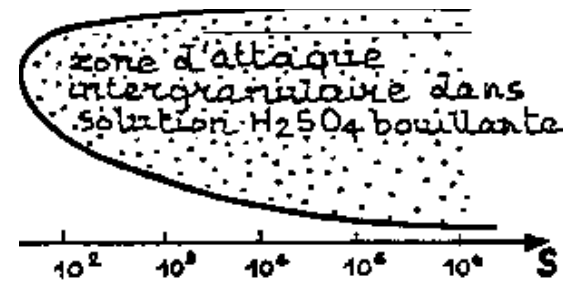
## 2 - Aciers inoxydables austénitiques

L'appauvrissement en Cr près du joint de rain se traduit par la corrosion intergranulaire. Ce phénomène est sensible à la chaleur. La susceptibilité à l'attaque intergranulaire résulte d'un traitement thermique (par exemple soudage ou relaxation des contraintes) et peut être corrigé par un autre traitement thermique.



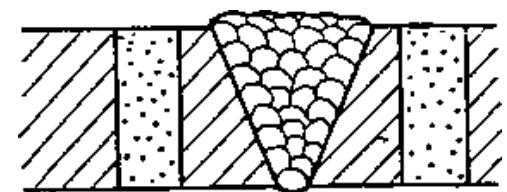
La zone de susceptibilité thermique se situe entre 400 et 850°C. Le soudage électrique par point qui est suivi d'un refroidissement très rapide ne

présente pas de susceptibilité thermique pour les austénitiques par contre le soudage à l'arc présente à quelques millimètres de la soudure une zone thermiquement affectée par la chaleur susceptible de l'attaque intergranulaire.



Dans cette zone comprise entre 420 et 850°C les carbures de Cr précipitent hors de la matrice si la teneur en carbone est supérieure à 0,02 %. Les grains de la zone appauvrie en chrome ne résistent pas à certains environnements corrosifs et se désagrègent.

Frappée avec un marteau, une zone attaquée rend un son sourd à l'opposé du son métallique d'une pièce saine.



### a - Prévention

- 1 - Traitement thermique à 1100°C suivi d'une trempe rapide. A cette température le carbure de chrome est dissous et un alliage plus homogène est obtenu.
- 2 - Stabilisation de l'acier par des éléments ayant une plus grande affinité pour le C que le Cr (Niobium, Ta, Titane)
- 3 - Abaissement de la teneur en C (on a moins de carbures de Cr).

## 3 - Aciers ferritiques

La zone de susceptibilité se situe au-dessus de 925°C. L'immunité est restaurée par réchauffage à 650-815°C pendant un temps relativement court (10 à 60 minutes).

Dans les assemblages soudés, les dégradations apparaissent dans la soudure elle-même et la partie immédiatement adjacente. Il semble que la diffusion du Cr et du C soit plus rapide dans le réseau cubique centré  $\alpha$  que dans le réseau cubique à face centrée  $\gamma$  de l'austénite. Ainsi les carbures précipitent plus vite, mais aussi on rétablit plus rapidement une composition uniforme en Cr après précipitation des carbures.

## VI - CORROSION SOUS CONTRAINTE

Les actions simultanées de contraintes et d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont intergranulaires ou transgranulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée.

### 1 - Effets de contraintes

Les contraintes ont diverses origines : thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion (action de coin). Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement. Dans certains cas il ne faut pas dépasser 10 % de la limite élastique.

Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses.

Effet du temps

la vitesse de fissuration est constante au démarrage du phénomène, mais elle s'accélère très rapidement par suite de la diminution de la section.

### 2 - Environnements agressifs

Le tableau ci-après indique pour quelques métaux les environnements susceptibles de créer une corrosion sous contrainte

Acier au carbone :	H <sub>2</sub> S humide, soude, solutions de cyanures (HCN), nitrates en solution.
Aciers Inox	Chlorures, bromures, soude, potasse, eau de mer.
Laiton	ions ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), Hg
Alliages d'aluminium	Hg
Titane	Méthanol

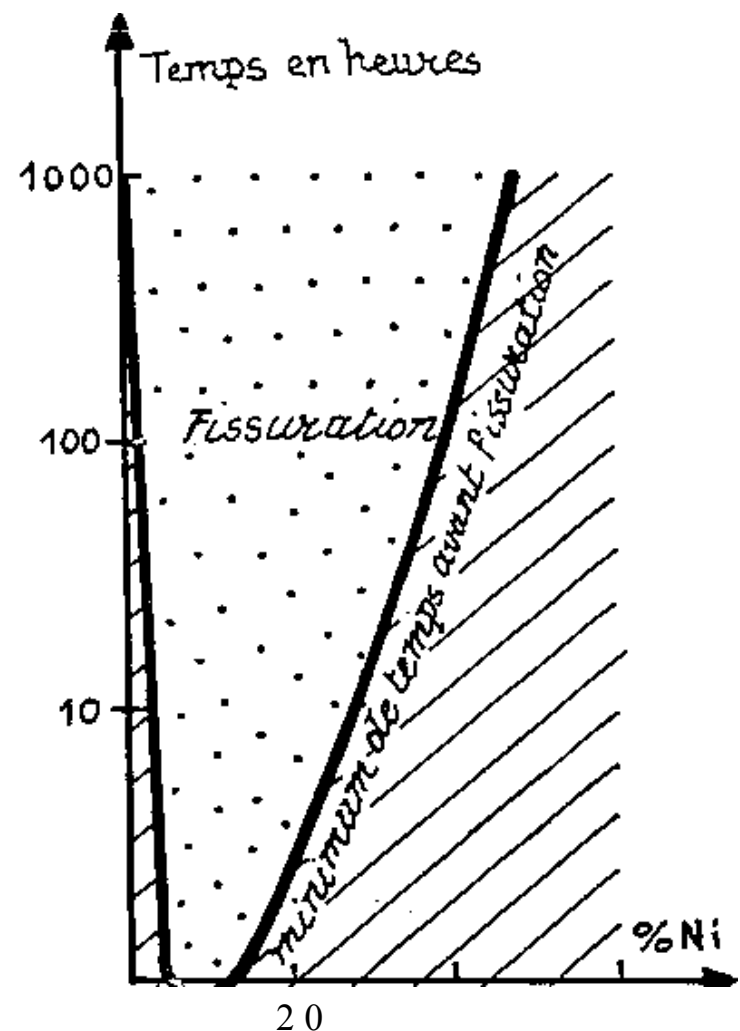
En solution NaCl neutre, la corrosion sous contrainte n'est observée qu'en présence d'oxygène.

### 3 - Facteurs métallurgiques

La susceptibilité à la corrosion sous contrainte est affectée par la composition chimique de l'alliage, l'orientation des grains, la composition et la distribution des précipités.

L'observation faite sur les aciers au nickel est valable pour d'autres alliages, mais il ne faut pas extrapoler abusivement et croire qu'un métal pur est exempt de corrosion sous contrainte.

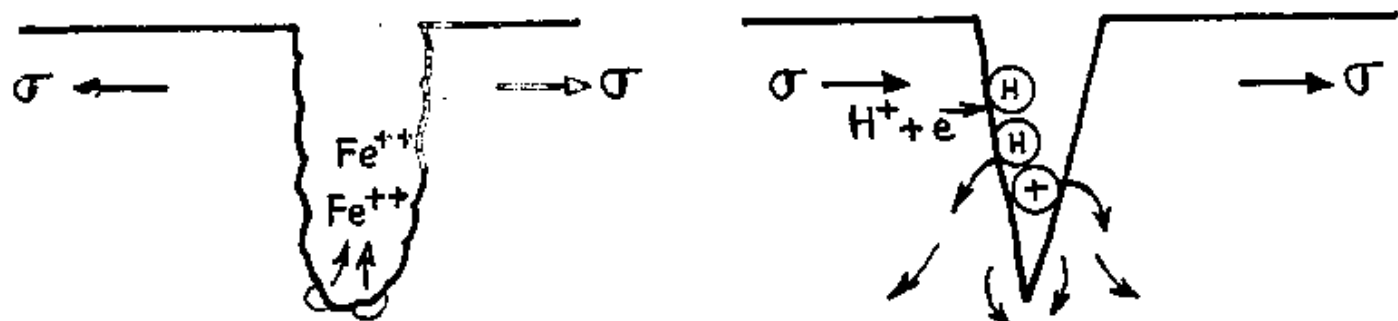
L'augmentation du pourcentage ferrite dans les aciers inox moulés améliore la résistance à la corrosion sous contrainte. Des îlots de ferrite dans la matrice austénitique bloquent la progression des fissures.



Fils acier inox dans solution bouillante de 42% Cl<sub>2</sub>Mg

Le mécanisme n'est pas très bien connu mais on peut dire toutefois que

1. la corrosion joue un rôle important dans le démarrage des fissures (piqûres ou autres discontinuités qui augmentent les contraintes).
2. La propagation d'une fissure exige l'action conjointe de la corrosion et des contraintes.
3. Les contraintes de tension, brisent les films protecteurs à la surface du métal et permettent ainsi le démarrage de la corrosion en divers points.
4. La propagation de la fissure se fait soit par entrée en solution d'ions métalliques, soit par entrée à l'intérieur du métal d'atomes d'H.



## 5 - Prévention

1 - Abaissement des contraintes par : recuit ou relaxation des contraintes résiduelles. Augmentation de la section ou réduction des charges.

2 - Elimination de l'élément corrosif dans l'environnement.

3 - Changer l'alliage. Par exemple utiliser l'Inconel (davantage de Ni) quand le 304 n'est plus satisfaisant. L'acier ordinaire, bien que moins résistant à la corrosion généralisée que l'acier inoxydable, est plus résistant que celui-ci à la corrosion sous contrainte.

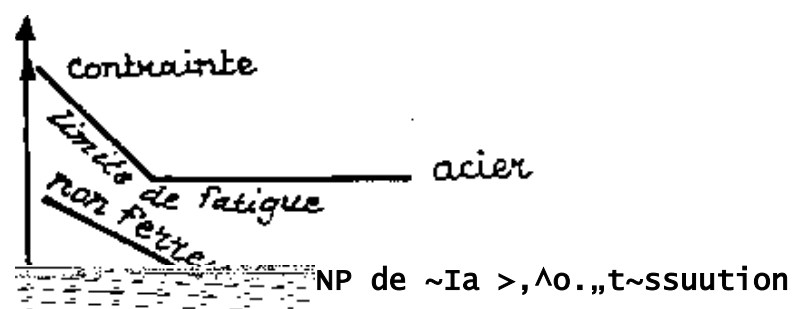
4 - La protection cathodique est efficace quand la fissure se propage par dissolution d'ions métalliques, mais il faut s'assurer qu'il n'y a pas dégagement d'hydrogène, car l'effet de la protection cathodique s'inverserait et deviendrait néfaste.

5 - Utiliser des inhibiteurs (avec les réserves déjà précisées antérieurement, c'est-à-dire utilisation suffisante d'inhibiteur pour s'assurer qu'il n'y a pas possibilité de corrosion localisée ou piqûres).

6 - Mise en compression de la surface par sablage.

## V - CORROSION PAR FATIGUE

La fatigue représente la tendance du métal à se fracturer sous l'action répétée d'un cycle de contraintes. La fissuration apparaît normalement au-dessous de la limite élastique.



La "corrosion sous fatigue" est une réduction de la résistance à la fatigue due à la présence d'un milieu corrosif.

En eau de mer, les inox austénitiques ne conservent que 75 % de leur résistance à la fatigue.

Les fissures sont généralement transgranulaires ; elles prennent naissance grâce aux piqûres.

### 1 - Prévention

On retrouve les mêmes remèdes que pour la corrosion sous contrainte. On peut aussi utiliser un revêtement Zn, Cr, Ni, Cu, par électrodéposition.

## VIII - CORROSION

Ce mode de corrosion consiste en la dissolution de l'un des éléments de l'alliage.

### 1 - La "dézincification"

(dissolution sélective du zinc) dans un laiton (70 % Cu - 30 % Zn) est un exemple classique. Le zinc passe en solution, le laiton devient poreux et très fragile ; il perd sa couleur jaune d'origine et vire au rouge. Les dimensions de la pièce ne sont pas modifiées. La corrosion peut être localisée ou uniforme.

Le mécanisme est mal connu.

On peut minimiser le phénomène en réduisant l'agressivité de l'environnement ou par protection cathodique.

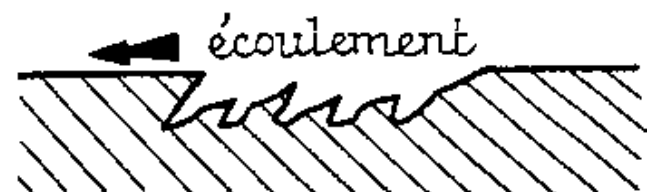
### 2 - La graphitisation de la fonte grise est également un exemple.

Le carbone présent dans la fonte quitte son réseau et apparaît à la surface. Il existe une pile galvanique "graphite Fer". Le graphite étant la cathode. Le fer dissous quitte la masse poreuse constituée de graphite, rouille, interstices.

## IX - CORROSION - EROSION

Phénomène produit par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important ; le frottement et l'usure peuvent intervenir.

On a apparition de sillons, surfaces ondulées, trous, ... ayant un aspect directionnel caractéristique.



Les phénomènes de turbulence, collision, couplage galvanique, peuvent contribuer à détruire les films protecteurs et entraîner des vitesses de corrosion très élevées sur des matériaux par ailleurs très résistants à l'état statique.

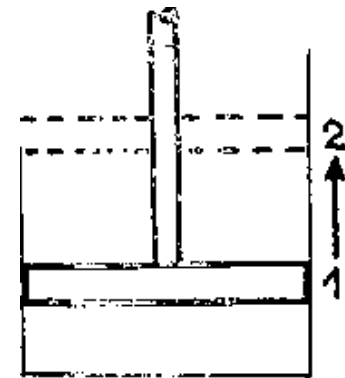
## 1 - Prévention

- a - Choisir des matériaux résistants (grande dureté)
- b - Meilleure conception (forme-géométrie. agrandissement des .d, renforcement de l'épaisseur des zones susceptibles, etc ...).
- c - Revêtements

## 2 - Cavitation

C'est une forme spéciale de corrosion-érosion causée par la formation et l'implosion de bulles de vapeur dans un liquide près de la surface du métal. Le phénomène apparaît sur les hélices des bateaux, impulseurs de pompes, roues de turbine ou l'on rencontre des changements de pression, ou de fortes vitesses.

Considérons un cylindre rempli d'eau. Si nous élevons le piston, la pression chute et l'eau se vaporise en formant des bulles ; si maintenant on repousse le piston la pression monte et les bulles se condensent ou implosent. Si l'on répète ce processus à haute vitesse, les calculs montrent que les rapides implosions des bulles peuvent provoquer des ondes de choc de 4000 bars de pression.



Des forces de cet ordre peuvent produire des déformations plastiques dans les métaux.

La dégradation se traduit sous forme de piqures très rapprochées. On peut dire qu'il y a corrosion dans la mesure où l'implosion des bulles détruit le film passif du métal.

### Prévention

- 1 - Les mêmes techniques déjà vues pour la corrosion-érosion restent valables.
- 2 - des surfaces mieux polies réduisent la formation des bulles.
- 3 - NPSH disponible > NPSH requis.

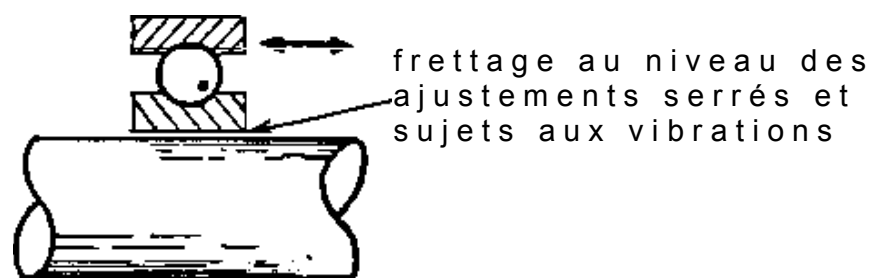
## X - CORROSION DE CONTACT (FRETTI)

Corrosion se produisant à l'interface de 2 métaux fortement chargés et soumis à un glissement relatif de nature vibratoire à faible amplitude et fréquence élevée.

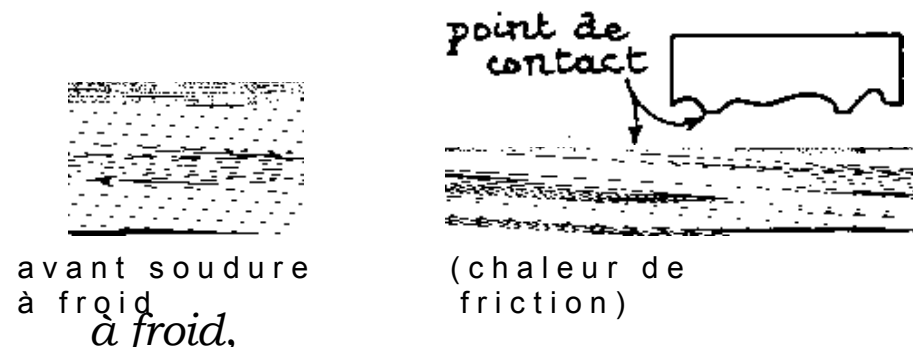
Cette corrosion se présente sous forme de piqûres et sillons encombrés par les produits de la corrosion.

On l'observe sur des éléments de machines, boulons, roulements.

C'est un phénomène de corrosion-érosion dans un milieu atmosphérique.



Le déplacement nécessaire pour obtenir le fretting est très petit de l'ordre de  $10^{-7}$  cm.



Soudage à froid au points de contact sous l'effet de la charge. Ces points de contact sont cisailés et donnent des particules oxydées par la suite qui serviront d'abrasif.

### 1 - Prévention

- a - lubrification (une huile très fluide est préférable à une graisse)
- b - augmenter la dureté des surfaces en contact
- c - absorber les vibrations par des joints
- d - augmenter les surfaces en contact par un polissage soigné, (charge mieux répartie), un serrage important (fretting) et par utilisation de produits spéciaux qui remplissent les cavités et augmentent les surfaces en contact. (résines anaérobies du type LOCTITE).

## I - CORROSION PAR L'HYDROGENE

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal et une chute catastrophique de ses propriétés mécaniques.

L'atome d'hydrogène (H) est la seule espèce capable de diffuser à travers les métaux. La forme moléculaire H<sub>2</sub> ne diffuse pas. Ainsi, seule la forme atomique de l'hydrogène peut détériorer un métal.

### 1 - SOURCES D'HYDROGENE NAISSANT OU HYDROGENE ATOMIQUE

#### - Hydrogène gazeux

La pénétration s'effectue grâce à une adsorption des molécules à la surface de la paroi, suivie d'une dissociation de ces dernières en atomes, provoquée par une action catalytique du métal. L'hydrogène pénètre ensuite sous forme atomique. La dissociation des molécules d'H<sub>2</sub> en atomes est d'autant plus sensible que la température est élevée.

#### - Hydrogène en solution

La pénétration à partir d'une solution s'effectue lorsque la paroi est le siège d'une réaction électrochimique (cathode).

La réduction de l'ion hydrogène (H<sup>+</sup>) produit des atomes d'hydrogène dans une première étape, qui forment ensuite des molécules H<sub>2</sub>.

Certaines substances telles que les ions sulfures, les composés d'arsenic et du phosphore, les cyanures réduisent le taux de la réaction de réduction de l'ion hydrogène ( $2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$ ).

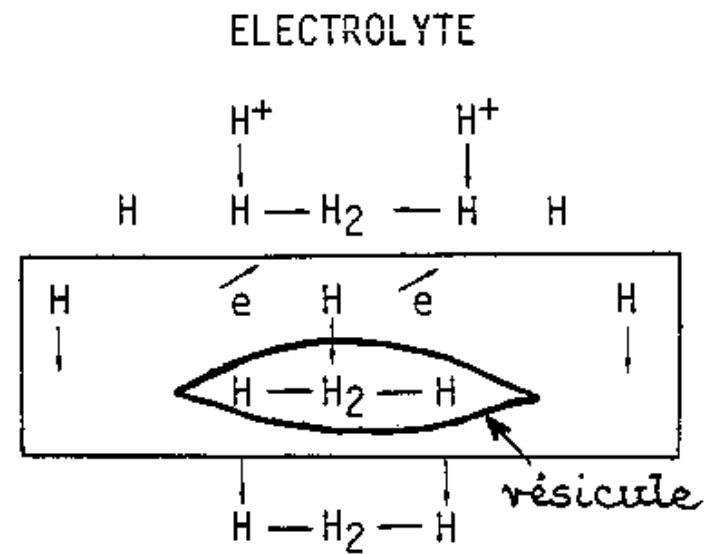
Il semble que la 2ème étape (formation des molécules) est surtout concernée. En présence de ces substances il y a une plus grande concentration d'atomes d'hydrogène à la surface du métal.

Les dommages causés par l'hydrogène se répartissent en 4 catégories

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| 1 - Hydrogène blistering           | se présentent dans des procédés  |
| 2 - fragilisation par l'hydrogène. | chimiques, des opérations de soudage ou de décapage ou à la suite de corrosions ou de protection cathodique. |
| 3 - Décarburation                  | Ne se présentent qu'à haute température.   |
| 4 - Attaque par l'hydrogène        |  |

## 2 - HYDROGENE BLISTERING

Certains atomes H diffusent à travers le métal et sont arrêtés par des porosités ou inclusions (comme les sulfures de manganèse dans les aciers laminés) où ils se combinent sous forme de molécules d'hydrogène. La pression d'équilibre  $H/H_2$  est très élevée et *suffit* pour assurer la rupture de n'importe quel équipement par formation d'ampoules.



### a - Prévention

- 1 - Utilisation d'aciers calmés (absence de porosités)
- 2 - Utilisation de revêtements métalliques, organiques, ou inorganiques.
  - plaquage avec des aciers du type 304-316 ou Monel. L'hydrogène ne diffusant pas à froid dans l'austénite, et le monel (66 Ni - 30 Cu).
  - Gunitages poreux favorisant par catalyse la transformation de H en H<sub>2</sub>.
  - Caoutchouc et plastiques.
- 3 - L'enlèvement des poisons tels que : sulfures, composés, d'arsenic, cyanures et ions contenant du phosphore qui accompagnent les acides, provoquent du blistering. (Par exemple dans les *raffineries* on lave les fractions légères à l'eau pour éliminer et diluer l'H<sub>2</sub>S et les cyanures).
- 4 - Utilisation d'inhibiteurs (ils diminuent la corrosion et le taux de réduction des ions H<sup>+</sup>) ; mais ne peuvent s'utiliser que dans des systèmes fermés et recyclés.

## 3 - FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE

Il y a là aussi pénétration de l'hydrogène atomique à l'intérieur des dislocations proches de la surface. Dans les zones plastifiées, ces dislocations forment des accumulations au droit de la particule responsable de la déformation plastique, qui bloque leur progression. L'H atomique fixé sur cet amas de dislocations, agit à la manière de coins, sur le métal, soumis par ailleurs à une contrainte de traction. Une microfissure peut dès lors se créer. Cette microfissure nouvellement formée est précédée d'une zone plastique localisée à sa pointe ; cette zone fixera à son tour les atomes d'H et la fissure pourra progresser.

Le temps mis par l'hydrogène pour démarrer une microfissure constitue le temps d'incubation.

On voit qu'il s'agit là d'un type de corrosion sous contrainte, dont le responsable est le dégagement de l'hydrogène (réduction de H<sup>+</sup>). Par ailleurs les aciers à hautes caractéristiques mécaniques sont plus sensibles à la fragilisation par l'hydrogène et d'autant plus qu'ils sont soumis à des contraintes plus élevées.

La tendance à la fragilisation est renforcée par la concentration d'hydrogène dans le métal, mais le phénomène est réversible. Ceci signifie que l'on peut pratiquement retrouver les propriétés mécaniques initiales par déplacement de l'hydrogène.

#### a - Prévention

- 1 - Réduction du taux de corrosion. Pendant les opérations de décapage il faut utiliser un inhibiteur qui protégera le métal de base du fort dégagement d'hydrogène.
- 2 - En cours de revêtement électrolytique il faut éviter les dégagements d'hydrogène.
- 3 - Etuvage par réchauffage à 150°C qui déplace l'hydrogène
- 4 - Eviter les aciers à haute résistance mécanique. Une règle empirique préconise de ne pas dépasser 22 pour la dureté Rockwel C (HRC < 22). Le nickel et le molybdène réduisent la susceptibilité à la fragilisation.
- 5 - Le soudage sera réalisé avec des électrodes à bas d'hydrogène. Il est aussi très important de maintenir une atmosphère sèche durant le soudage (électrodes étuvées), puisque l'eau et la vapeur sont des sources d'hydrogène (dissociation à haute température).

#### 4 - DECARBURATION ET ATTAQUE PAR L'HYDROGENE

Dans les unités de conversion utilisant de l'hydrogène à haute pression et haute température, les structures en acier en contact avec la phase gazeuse sont susceptibles de présenter le phénomène de fragilisation par l'hydrogène à chaud (> 200°C).

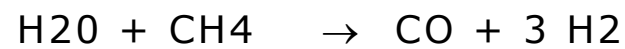
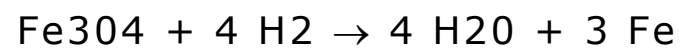
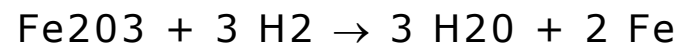
Le principal effet de l'hydrogène à haute température est une décarburation de l'alliage suivant :  $Fe_3C + 2 H_2 \rightarrow 3 Fe + CH_4$ .

#### a - Phase d'incubation

Les oxydes segrévés aux joints de grains jouent un rôle important dans une première période dite d'incubation, précédent la fragilisation proprement dite.

L'H<sub>2</sub> réduit les oxydes avec formation de vapeur d'eau qui retarde l'action fragilisante du méthane.

Les réactions suivantes sont mises en jeu :



L'oxyde de carbone formé pendant la période d'incubation diffuse dans l'acier le long des joints de grains évitant les phénomènes de fragilisation par surpression.

#### b - Attaque proprement dite

Lorsque tous les oxydes ont été réduits, la phase finale d'attaque des carbures (cémentite) suivie de fragilisation commence. Le méthane ne peut diffuser et provoque une fissuration intergranulaire. (Le méthane s'est rassemblé de préférence au joint des grains).

Les zones entourant la fissure contiennent une perlite partiellement décarburee (les lamelles de cémentite y sont plus ou moins discontinues et plus ou moins denses).

#### c - Prévention

1 - Remplacement de la cémentite par un carbure stable. On élabore des aciers à carbures stables par addition d'éléments stabilisants - qui sont par ordre croissant d'efficacité : Mn, Mo, Cr, W, V, Ti, Nb.

Le Ni - le Si et le Cu qui ne donnent pas de carbures n'ont aucun effet.

Les aciers au Ti sont difficiles à forger ; on leur préfère les aciers au Cr-Mo. Les courbes de Nelson renseignent sur les limites des aciers Cr-Mo.

Pour des conditions de température et pression très sévères on aura recours aux Inox 18/8, 18/8/3 à très bas carbone ou stabilisés.

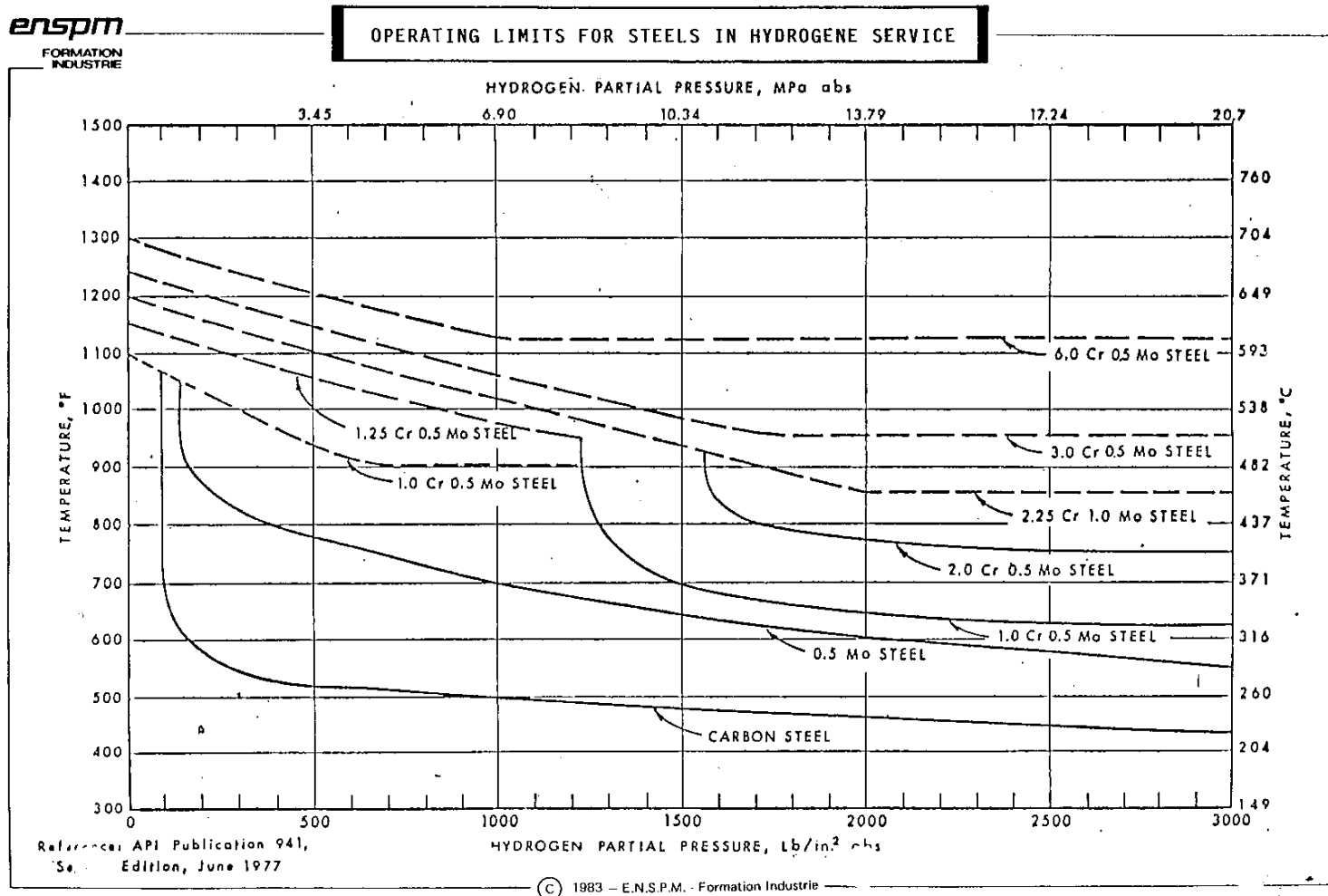
Mais il faudra éliminer le danger de corrosion intergranulaire.

2 - Utilisation d'aciers avec structure homogène à grains fins.

La cémentite sous forme sphéroïdale est plus stable que sous forme lamellaire.

3 - Détensionnement des soudures. Les soudures présentent des gros grains, des différences de dureté importantes, des contraintes résiduelles élevées et pour ces raisons sont susceptibles de fragilisation par l'hydrogène.

4 - Eviter les surchauffes locales ou accidentelles. Même pour des durées relativement brèves (2 ou 3 heures), la pénétration de la décarburation est considérablement accélérée par une augmentation de température. (Des observations ont été faites à ce sujet entre 500°C et 650°C).



## II - CORROSION PAR LES DERIVES SOUFRES EN PHASE ANHYDRE

### 1 - CORROSION PAR LES COMPOSES SULFURES

La teneur en soufre des bruts varie de 1,8 à 2,6 % et a tendance à augmenter compte tenu de la conjoncture actuelle du marché. Ce soufre est sous forme de sulfures organiques plus ou moins complexes dont les bases sont les Thiophènes, Mercaptans, Disulfures, etc ... la corrosivité étant variable selon la composition.

Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études au sein des sociétés pétrolières et chaque composé a été relié à un indice chiffré permettant de le situer dans l'ordre de l'échelle de la corrosion vis à vis de l'acier. Ainsi est-il possible connaissant la composition exacte des dérivés soufrés d'un brut, d'avoir une idée de son agressivité potentielle vis à vis des installations existantes.

#### Etudes des mécanismes de la corrosion

Le principal agent corrosif dans l'industrie du pétrole est l'hydrogène sulfuré naissant qui provient à la fois du brut mais aussi principalement de la décomposition thermique des composés sulfurés. Le cracking thermique a lieu principalement dans les tubes de four des unités de distillation et peut provoquer dans les zones de températures de 380°C à 400°C des corrosions catastrophiques de l'acier au carbone, liées parfois à des phénomènes de carburation d'aciers. C'est ce qui explique l'emploi d'aciers à 5 % de Cr dans les fours sous-vide des distillations initiales.

Dans les raffineries deux cas distincts se présentent a -

#### La corrosion par H<sub>2</sub>S en absence d'hydrogène

ce qui est le cas des unités de distillation initiale, des cracking thermiques et catalytiques et des visco-réducteurs.

#### b - La corrosion par H<sub>2</sub>S en présence d'hydrogène

ce qui est le cas des unités de désulfuration, de reforming et d'hydrocracking catalytique ; dans ce cas il y a un effet synergétique de H<sub>2</sub>S en présence de H<sub>2</sub> qui accroît la corrosion.

### 2 - CORROSION PAR H<sub>2</sub>S EN PHASE ANHYDRE ET ABSENCE D'HYDROGENE

Cette corrosion est essentiellement fonction de la concentration en H<sub>2</sub>S et de la température, elle est indépendante de la pression.

L'attaque au début est très rapide ; pour l'acier au carbone elle devient importante à partir de 285 °C ; cette corrosion a tendance ensuite à diminuer dans le temps, la couche de sulfure de Fer formée faisant écran à la pénétration des ions soufrés. Il faudra donc tenir compte de ce facteur dans l'interprétation de résultats de corrosion sur sondes ou échantillons rétractables.

Dans la littérature spécialisée il existe de nombreuses courbes donnant la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et des alliages courants utilisés en raffineries pour des fractions d'hydrocarbures et les coupes correspondants à des bruts donnés. Cependant il ne s'agit que des moyennes de résultats à extrapoler avec précaution aux cas particuliers.

On voit que la vitesse de corrosion augmente rapidement avec la température entre 300 °C et 400 °C environ. A cette température les hydrocarbures commencent à donner naissance à un peu de coke et d'autre part le sulfure de fer devient moins poreux et forme une couche protectrice (<0,5 mm/an) à partir de 460 °C. Cependant dans les unités traitant des hydrocarbures légers, la formation de coke est insuffisante et la corrosion continue de croître - au delà de 400 °C.

#### Limites d'utilisation des alliages en corrosion sulfhydrique

En général, l'acier au carbone est utilisable jusqu'à 285 °C en respectant une surépaisseur de corrosion compatible avec la durée rentable de l'équipement.

Pour les températures supérieures on utilisera les aciers faiblement alliés au Cr et Cr Mo ; le plus couramment employé pour les tubes de fours sous-vide étant le 5 % Cr. Pour les cas extrêmes de haute turbulence ayant tendance à éliminer le film protecteur de FeS par abrasion on pensera au 9 % et 13 % de Cr.

Au-delà de 460 °C bien que le FeS formé forme une barrière efficace à la pénétration du S, l'acier au C est à déconseiller du fait des phénomènes de graphitisation (425 °C) qui prennent naissance.

En ce qui concerne l'utilisation des aciers austénitiques de la série 304-304L ou 316 qui ont une bonne résistance spécifique à l'H<sub>2</sub>S, il ne faudra jamais oublier les problèmes secondaires de la corrosion par les acides polythioniques qui peuvent surgir lors de l'ouverture des appareils (présence d'eau et d'air). C'est pourquoi dans le cas où les aciers austénitiques sont nécessaires, n'utiliser que des nuances stabilisées type 321 ou 347 au niobium. En cas d'impossibilité procéder à une neutralisation avant ouverture.

A la corrosion par le soufre est lié un problème de bouchage par les écailles de sulfure de fer qui se détachent des points de corrosion ; on considère que ce problème apparait quand le taux de corrosion dépasse 0,3 mm/an. On peut avoir un colmatage des faisceaux tubulaires ou de certains filtres.

### 3 - CORROSION PAR H<sub>2</sub>S EN PRESENCE DE H<sub>2</sub>

Ce phénomène de corrosion se présente en particulier sur les unités de désulfuration où le soufre est éliminé par hydrogénation sous forme H<sub>2</sub>S, l'effluent étant un gaz chargé d'H<sub>2</sub>S (forte proportion de H<sub>2</sub>).

Le seuil de température d'attaque est plus bas qu'en absence de H<sub>2</sub> et la vitesse de corrosion croît en fonction linéaire de la température sans passer par un maximum. (Les molécules sont ici saturées et ne se polymérisent pas pour donner naissance à du coke).

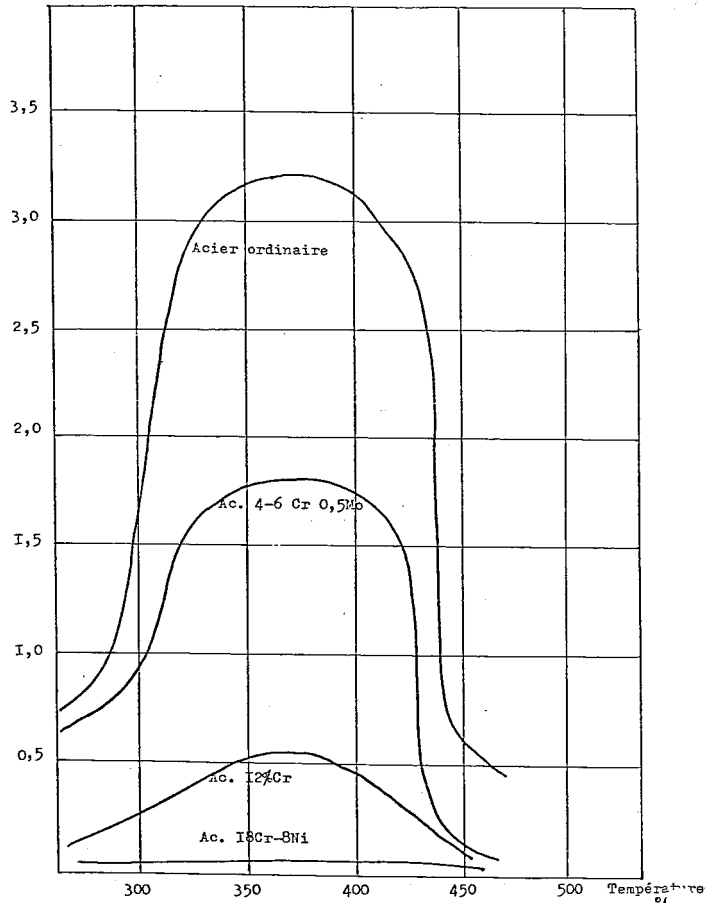
Du fait de la présence d'hydrogène et compte tenu de sa pression partielle, il faut pratiquement utiliser des aciers alliés (voir courbes de Nelson). Le 5 % de Cr se corrode par H<sub>2</sub>S comme l'acier au C. En conséquence à partir de 315 °C on devra utiliser des nuances d'aciers austénitiques stabilisées si possible.

Des essais effectués en laboratoire montrent que la pression partielle de H<sub>2</sub>S n'influence la vitesse de corrosion de l'acier que jusqu'à 0,4 bars, au-delà cette vitesse de corrosion ne dépend plus que de la température.

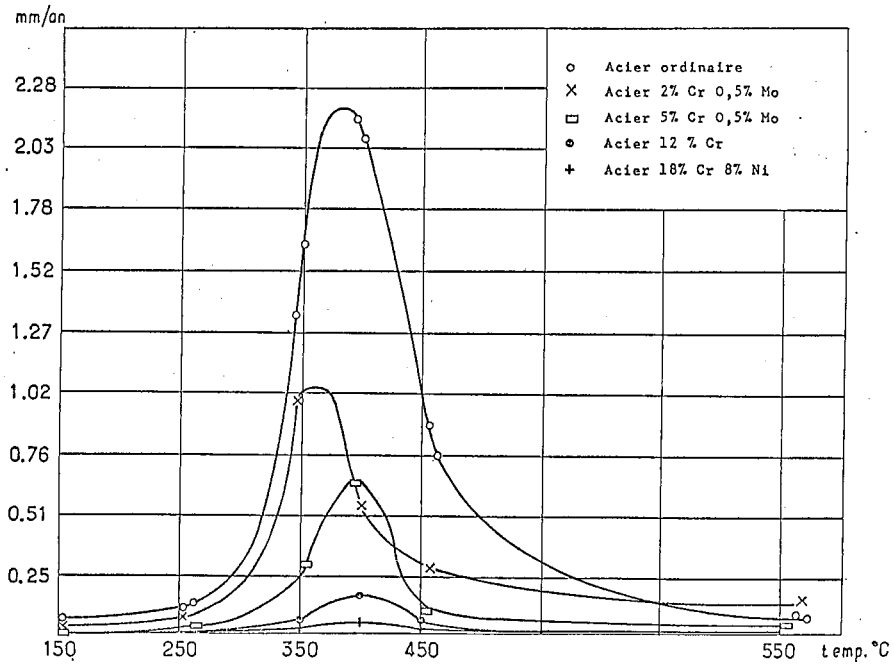
Outre les nuances d'acier austénitiques, des études récentes aux USA ont montré l'excellente tenue d'aciers au Cr Mo aluminisés ou

9 % Cr 1 % Mo recouverts par diffusion d'une couche de 0,1 mm d'aluminium.

Ici aussi les produits de corrosion peuvent entraîner des bouchages ce qui peut présenter de gros inconvénients car ils peuvent entraîner le colmatage des lits de catalyseur. Le taux de corrosion doit être maintenu en-dessous de 0,3 mm/an.

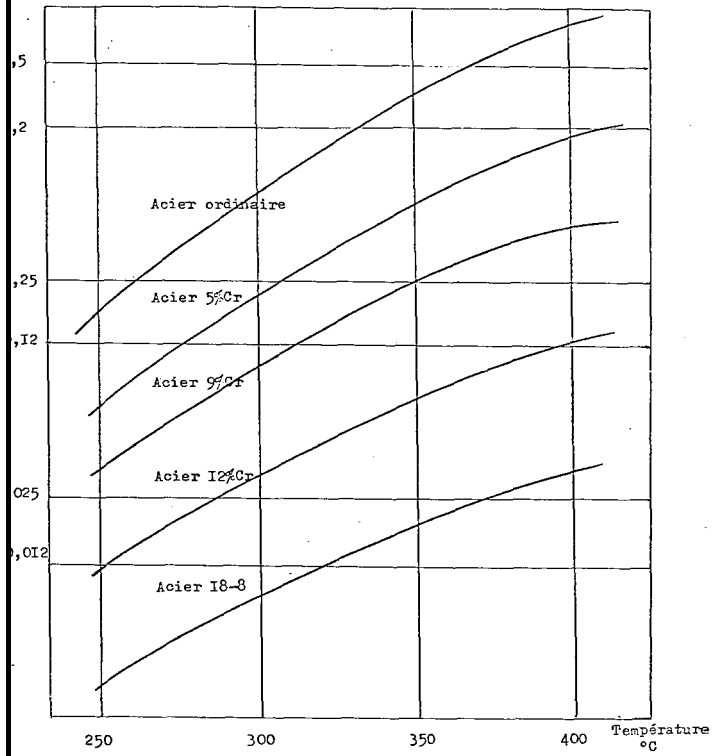


Vitesse de corrosion de différents alliages par H<sub>2</sub>S, sans présence d'hydrogène, en fonction de la température, à partir d'un brut contenant 1,5% S (T.S. CLAIRBORNE - A.W. COULTER)

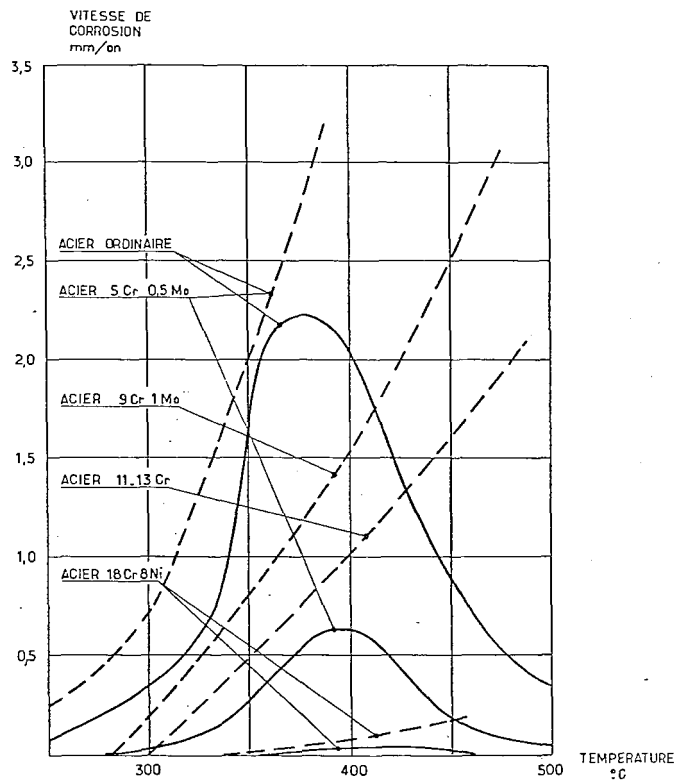


Vitesse de corrosion par le soufre de différents aciers, dans un reforming thermique (d'après Geerlings et Van Nieuwenhuizen - Symposium on Equipment for High Pressure Processes in Petroleum Refineries, Amsterdam 1972).

Vitesse de  
corrosion  
mm/an

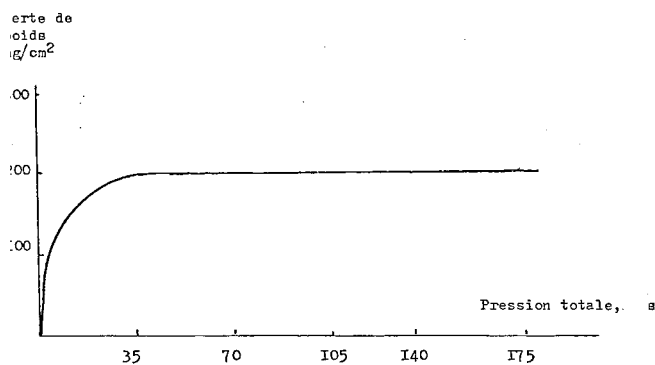


Vitesse de corrosion de différents aciers en fonction de la température, dans un milieu d'hydrogène sulfuré, sans présence d'hydrogène, provenant de produits contenant 0,6% de soufre (Mc Connomy, Proceedings, API Division of Refining Vol 43 (III), 1963).

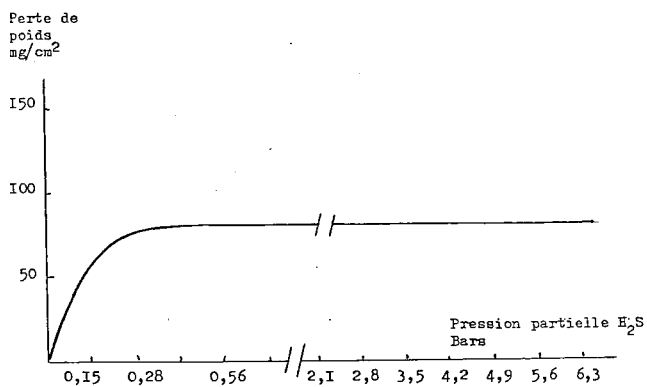


TAUX DE CORROSION PAR LE SOUFRE EN PRESENCE  
D'HYDROCARBURES

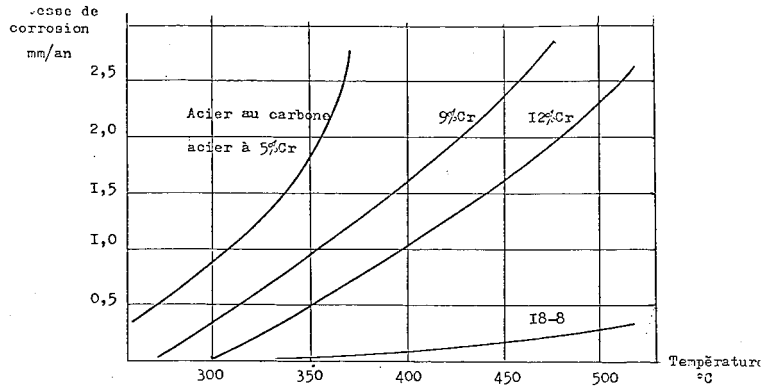
— H<sub>2</sub>S seul  
- - - H<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>



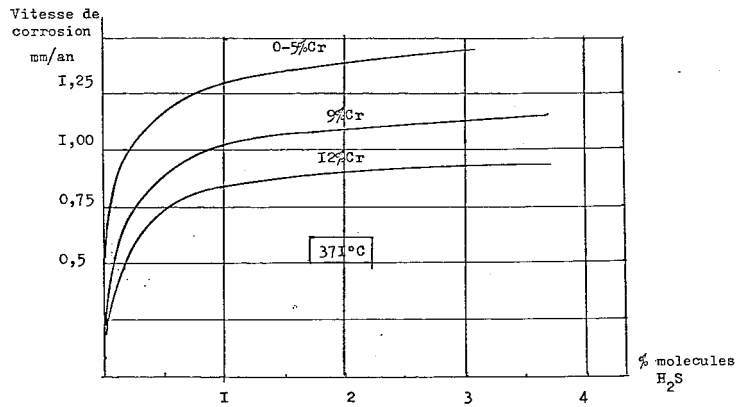
Effet de la pression sur la corrosion de l'acier 9Cr-1Mo par  $H_2S + H_2$  ( $H_2S$  5%vol, 400°C). (J.D. Mc Coy, Materials Performance - May 1974 p.21).



Effet de la pression partielle d' $H_2S$  sur la corrosion de l'acier 9Cr-1Mo dans un mélange  $H_2S + H_2$  (36 bars, 370°C). (J.D. Mc Coy, Materials Performance - May 1974 p.21).

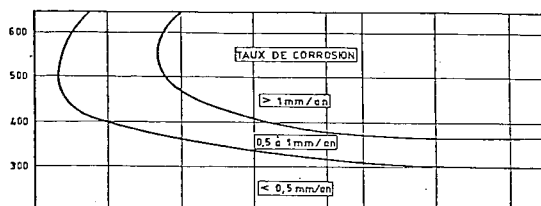


Vitesse de corrosion de différents aciers dans un milieu  $H_2 + H_2S$  (concentration en  $H_2S$  supérieure à 1 molécule) en fonction de la température.

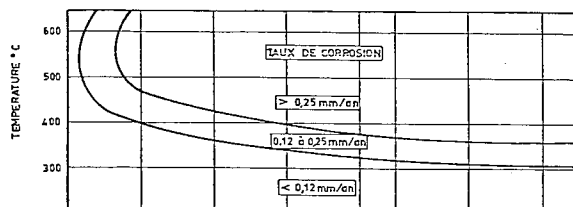


Vitesse de corrosion des aciers au chrome à 371°C en fonction de la teneur en  $H_2S$  dans un milieu  $H_2 + H_2S$ . (J.D. Mc Coy, Proceedings, API Division of Refining, Vol. 43 (III), 1963 p.20).

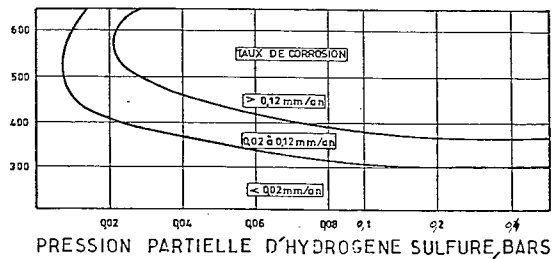
ACIER CONTENANT 0 A 5% Cr



ACIER A 12% Cr



ACIER INOXYDABLE 18%Cr - 8% Ni

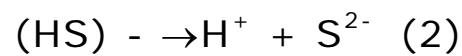
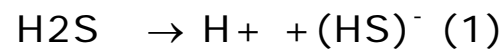


RESISTANCE A LA CORROSION DE DIFFERENTS  
ACIERS EN PRESENCE D'HYDROGENE SULFURE ET D'HYDROGENE

### III - CORROSION PAR HYDROGENE SULFURE FROID EN PRESENCE D'HUMIDITE

#### 1 - CORROSION GENERALISEE

L'hydrogène sulfuré est un biacide faible. L'ionisation s'effectue en 2 étapes



L'hydrogène sulfuré en milieu humide produit une corrosion généralisée assez importante pour des pH compris entre 6 et 8 (voir la courbe de dissociation de H<sub>2</sub>S dans l'eau). En effet les films de sulfures sont peu protecteurs ; ils sont dissous par les variations de pH et surtout par l'érosion (des vitesses d'écoulement élevées supérieures à 1 m 50 par seconde activent la corrosion considérablement).

On peut se prémunir de cette corrosion par des revêtements du type SAKAPHEN, ou si le coût n'est pas rédhibitoire par utilisation des métaux comme le titane.

#### 2 - CORROSION PAR L'HYDROGENE ATOMIQUE

On a la réaction :  $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe} \rightarrow \text{S Fe} + 2 \text{H}^+$

Cette corrosion se rapproche du phénomène de fragilisation par l'hydrogène et se présente de deux manières :

##### Corrosion sous contrainte

Elle se manifeste sur des aciers ou des soudures dont la dureté dépasse 22 Rockwell C, sur des tubes en acier au carbone ou acier inoxydable austénitique cintrés et non ou mal détensionnés.

Blistering : c'est un phénomène déjà évoqué qui se traduit par formation de cloques, puis dédoublement. Cette attaque est due, comme on l'a déjà vu, à la diffusion de l'hydrogène atomique et à sa transformation en hydrogène moléculaire qui ne diffuse plus.

#### 3 - PREVENTION

- dessèchement du gaz
- revêtement empêchant l'action de l'H<sub>2</sub>S sur le fer
- inhibiteurs (amines filmantes ou polysulfures d'ammonium qui se transforment en sulfo-cyanures).
- utilisation de tôles d'acier de qualité spéciale (grande pureté inclusionnaire, faible teneur en soufre et hydrogène) faites pour résister au phénomène d'arrachement lamellaire.

#### IV - CORROSION PAR LES GAZ DE COMBUSTION DANS LES FOURS ET CHAUDIERES

L'encrassement et la corrosion des faisceaux tubulaires perturbent la marche des fours et chaudières et entraînent des arrêts fréquents.

Par ailleurs l'environnement est dégradé par les émissions corrosives qui se font à la sortie des cheminées. L'administration règlemente la conception d'une installation (qualité du combustible, hauteur de cheminée, etc ... ). Les combustibles utilisés contiennent des produits indésirables tels que le soufre, le sodium, le vanadium, qui jouent un rôle important dans la formation des dépôts et de la corrosion.

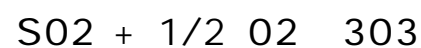
##### 1 - FORMATION DU S03

Les difficultés d'exploitation par encrassement et corrosion à haute et basse température ont pour origine la formation de S03 à partir du soufre contenu dans le combustible.

Les fuels lourds BTS à moins de 1 % de S sont de plus en plus rares et l'on utilise de plus en plus de fuels HTS de 1 à 5 % de S.

La combustion du S donne :  $S + O_2 \rightarrow SO_2$

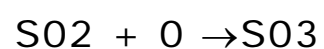
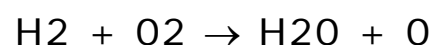
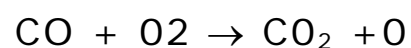
La présence d'excès d'air donne ensuite l'équilibre



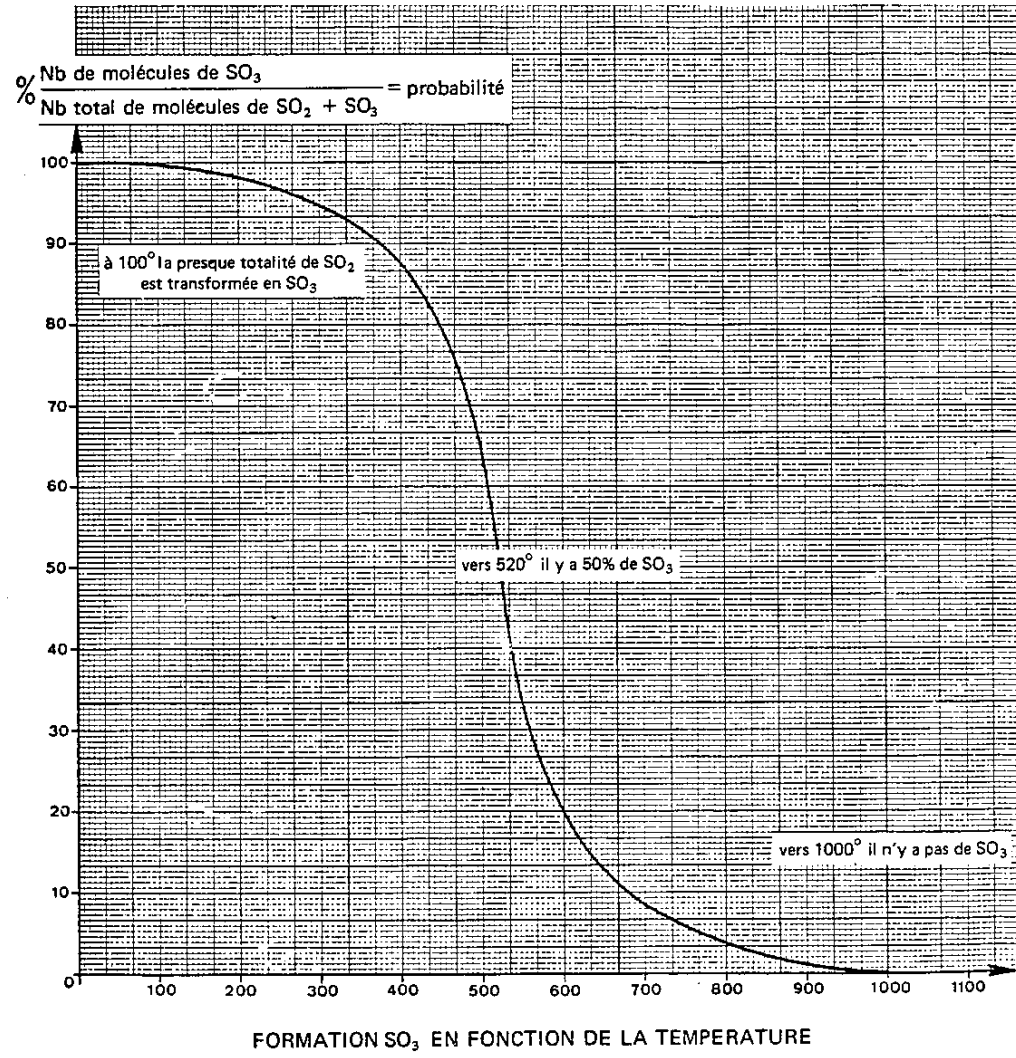
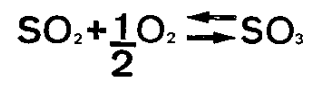
Théoriquement il n'y a pas de S03 dans la flamme au-dessus de 1000°C ; en réalité il y en a au moins 5 % et certains avancent même le chiffre de 50 % de S03 pour les raisons qui suivent

1 - catalyse de la réaction par Fe2O3 (oxyde ferrique) et V2O5 (pentoxyde de vanadium)

2 - l'oxygène atomique existant dans la flamme à haute température a une activité chimique beaucoup plus importante que l'oxygène moléculaire.



3 - Un excès d'air important favorise la réaction chimique.



## 2 -CORROSION A HAUTE TEMPERATURE

### a - Influence de la température métal

Cette corrosion se manifeste au-dessus de 540°C. Au-dessus de cette température les corrosions doublent pour une augmentation de - température métal de 35°C, la température des fumées restant constante.

Cette corrosion limite en fait le rendement des grosses chaudières pour lesquelles on estime en effet que l'on a des rendements de :

39,5 % à 540°C

40 % à 593°C

42 % à 649°C

### b - Influence de la température des fumées

Les températures des fumées influençant la température métal, et certaines réactions chimiques secondaires, agissent en conséquence sur le taux de corrosion.

Le taux de corrosion double quand la température des fumées augmente de 150°C.

### c - Influence de l'excès d'air

Cette influence est surtout caractéristique pour des fumées très chaudes > 950°C.

- plus la température est élevée, plus l'action de l'oxygène est importante.
- une température de flamme élevée donne de l'oxygène atomique très réactif.
- la présence de S et O<sub>2</sub> donne SO<sub>3</sub> en fonction de la température
- la présence d'oxygène augmente la probabilité de transformations de l'oxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pentoxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui est plus oxydant et agit comme catalyseur de la transformation SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>.

### d - Influence du vanadium du sodium et des sédiments

Les composés de sodium et de vanadium ont des températures de fusion différentes en fonction des proportions de Na et V.

Aux températures du foyer la plupart de ces corps sont à l'état gazeux ; ils se condensent à partir de 1500°C.

Certains ont un point de fusion très bas, vers 500°C.

Les sédiments tels que Azote, Si, Ca, hg, K, Al s'oxydent dans la flamme et donnent encore des phases gazeuses, liquides ou solides au contact des tubes

Tous ces composés liquides dissolvent les oxydes de fer qui protégeaient les tubes. On peut avoir des oxydations catastrophiques. Une oxydation en phase liquide est en effet beaucoup plus rapide qu'une oxydation par l'oxygène en phase gazeuse. Par ailleurs, tous les corps pâteux formés, facilitent l'accrochage des dépôts de métal et augmentent par conséquent l'encrassement.

#### e - Influence du soufre

Le SO<sub>3</sub> formé réagirait avec le métal de base et l'on aurait par oxydo-réduction  $SO_3 + 3 Fe \rightarrow Fe_2O_3 + FeS$  qui expliquerait la présence de sulfure de fer à l'interface métal-dépôt.

#### f - Lutte contre la corrosion à haute température

##### 1 - Elimination des impuretés

- possible pour le Na
- pour le V et le Ni le coût est très élevé et la viscosité du fuel augmente.
- les unités de distillation possèdent toutes une installation de dessalage qui élimine 90 % des sels obtenus dans le brut (à l'exception du vanadium et du Ni).

##### 2 - Limitation de l'excès d'air

##### 3 - Injection d'additifs

On rencontre 3 modes d'action

- relèvement de la température de fusion des cendres par formation d'Eutectiques appropriés.
- réduction du SO<sub>3</sub> (par neutralisation ou adsorption)
- transformation de la structure physique des cendres pour en faciliter l'élimination.

Additifs au Magnésium : (sous forme d'oxyde)

On a :  $MgO + V_2O_5 \rightarrow MgO \cdot V_2O_5$  qui fond au-dessus de 1000 °C

La teneur en Na doit être la plus faible possible car il y a d'abord formation du complexe Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui est plus ou moins pâteux et favorise la formation de dépôts. La réaction avec le mg n'intervient qu'après. Certains auteurs préconisent pour une température de 700 °C un rapport Mg/V = 2,5.

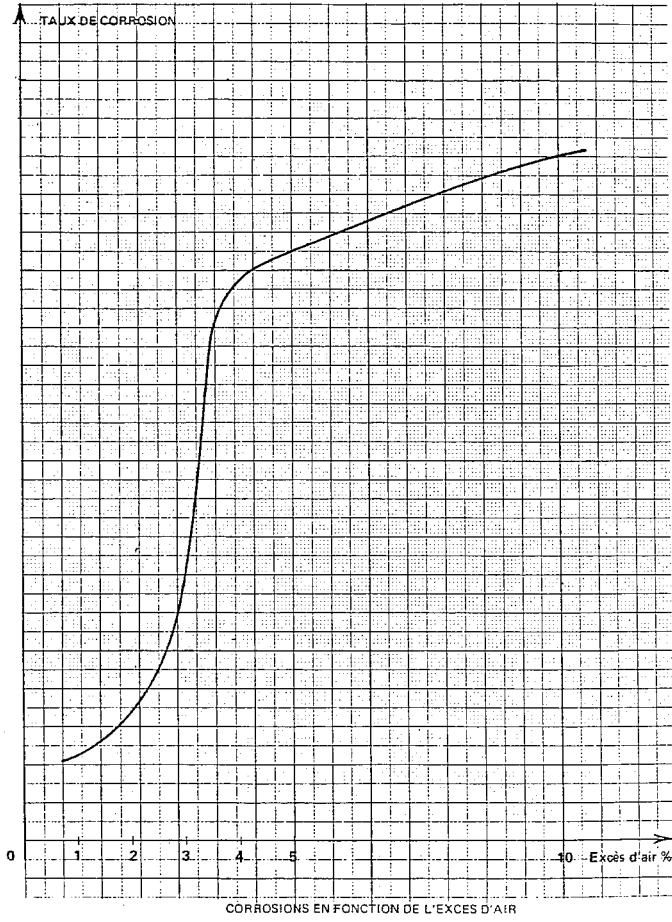
Additifs au calcium : c'est une poudre de CO<sub>3</sub> Ca à très fine granulométrie. La décarbonatation de la poudre sous l'action de la flamme forme de la chaux vive très réactive.

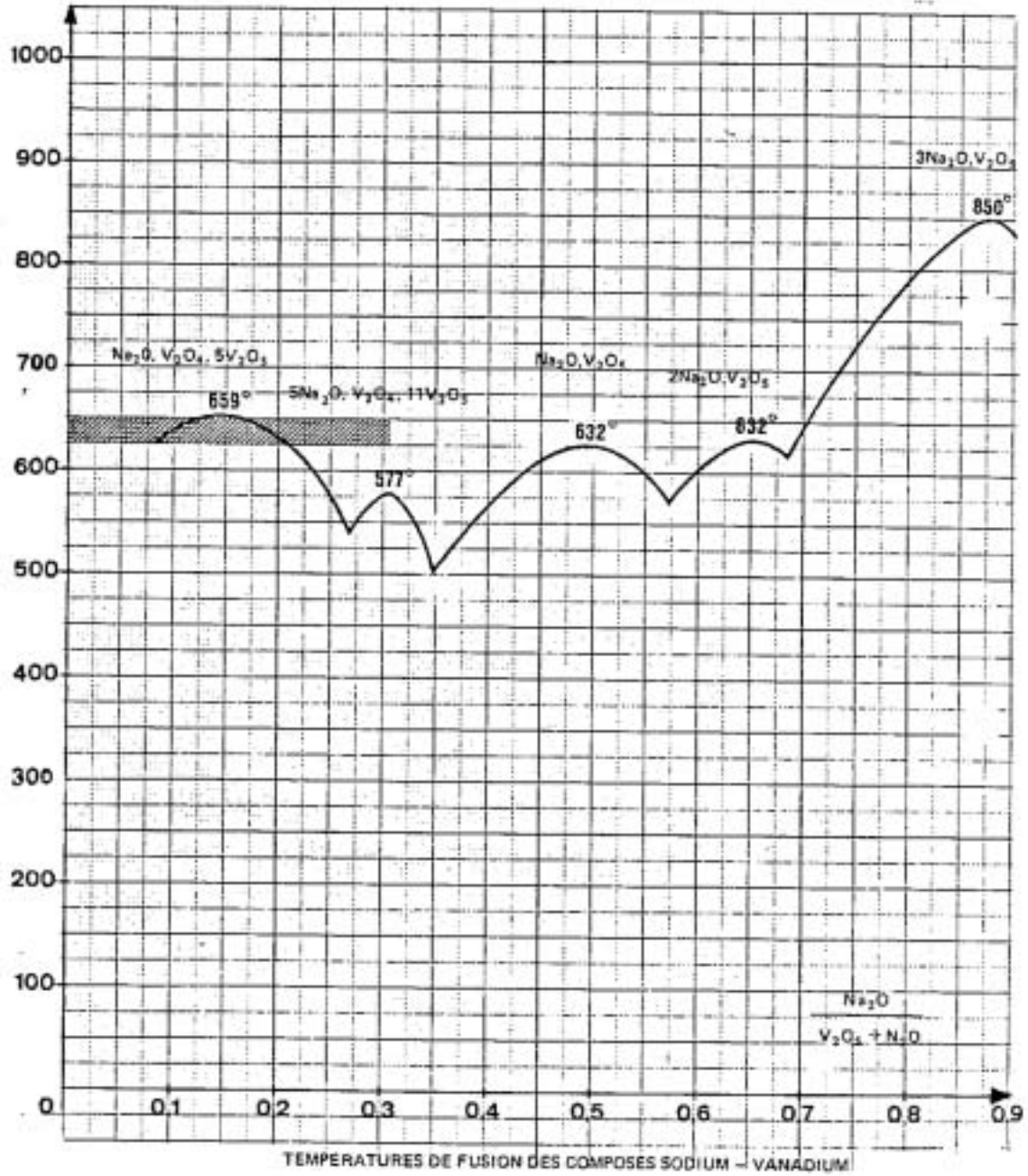
Les composés obtenus présentent des points de fusion élevés et les cendres sont fines, pulvérulentes et non corrosives (elles créent une pellicule protectrice).

#### 4 - Métallurgie

Les aciers ferritiques sont plus résistants que les aciers austénitiques bien que ces derniers présentent un meilleur comportement mécanique à haute température justifiant leur utilisation.

Pour les supports de tubes de four qui atteignent des températures de 1000°C on utilise des alliages 25 Cr, 20 Ni ou pour des conditions plus sévères 50 Cr, 50 Ni ou 60 Cr, 40 Ni.





### 3 - CORROSION A BASSE TEMPERATURE

L'amélioration du rendement des équipements modernes se traduit par l'abaissement de la température des fumées, ce qui rend vulnérable tous les équipements situés en aval du point de rosée acide. Ça peut être le cas des réchauffeurs d'eau, des réchauffeurs d'air, ainsi que des gaines de liaison des ventilateurs et des cheminées.

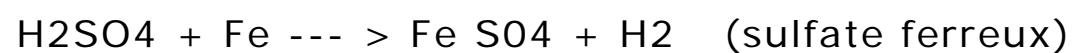
L'acide sulfurique prend naissance à partir de SO<sub>3</sub> et de la vapeur d'eau produite par la combustion de l'hydrogène du fuel.

On a les 2 équilibres : 
$$\begin{array}{l} \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

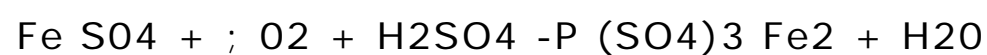
Le mélange "eau-acide" se condense sur les parties froides dès que la température atteint le point de rosée-acide entre 100° et 150°C.

#### a - Mécanisme

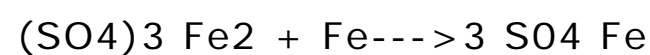
1 - L'acide sulfurique en se condensant attaque l'acier



2 - En présence d'oxygène une autre réaction se poursuit



3 - Le sulfate ferrique formé peut réagir sur le fer pour revenir à l'état ferreux



d'où une nouvelle raison de brûler sans d'excès d'air. b -

#### Influence de la teneur en eau

L'acide sulfurique en phase vapeur a une activité négligeable.

L'hydratation en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est pratiquement complète à la température du point de rosée (voir la courbe jointe).

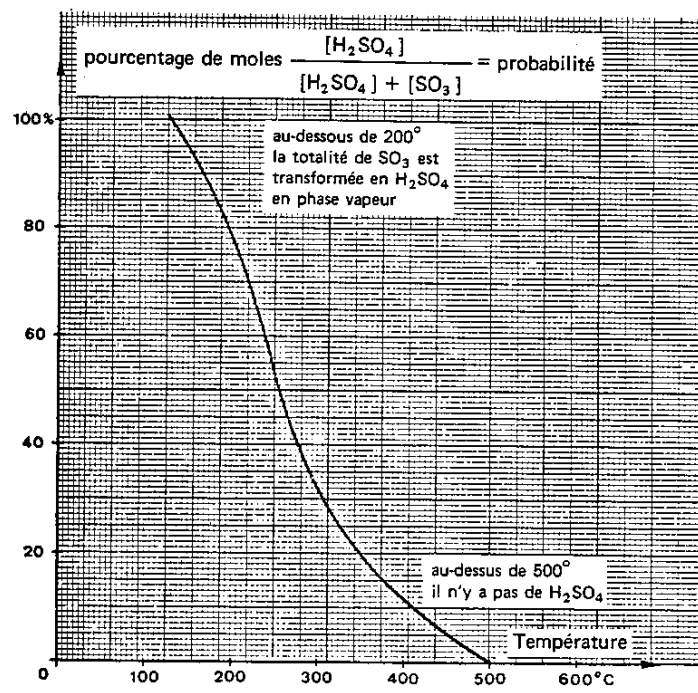
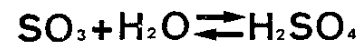
Pour un certain type de fuel, et un excès d'air de 10 % on peut noter les étapes suivantes

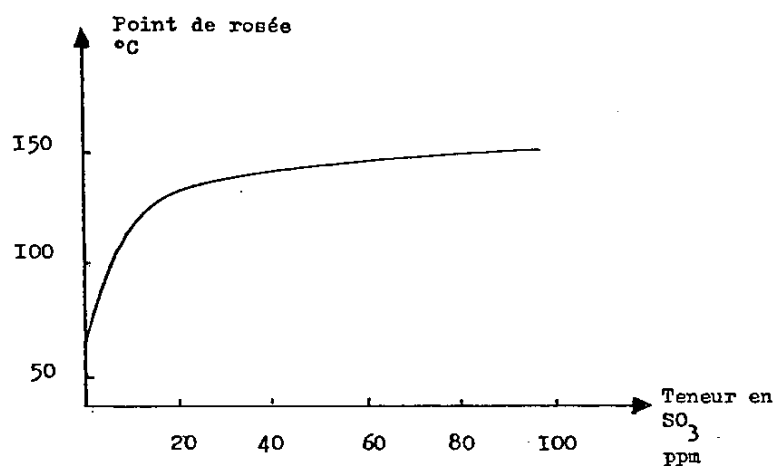
A 170°C c'est de l'acide pur qui se condense et qui est peu actif.

De 140°C à 100°C l'eau commence à se condenser et diluant l'acide, provoque une ionisation de celui-ci qui devient actif. De 100°C à 60°C la corrosion se stabilise et l'on a une certaine passivation.

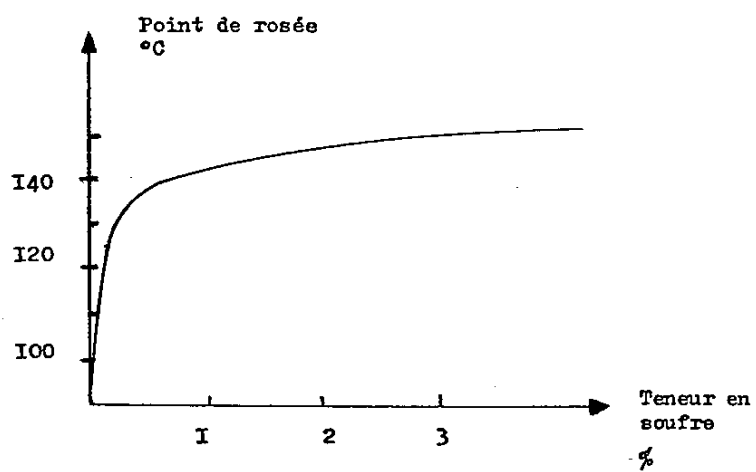
Au-dessous de 60°C la corrosion redevient très importante, la passivation n'arrive plus à se maintenir.

document EDF

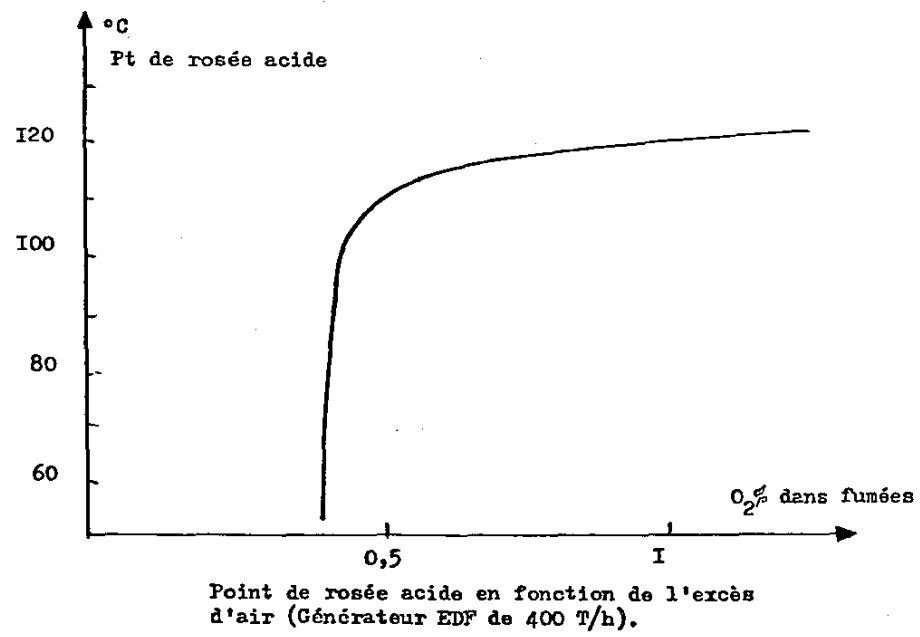
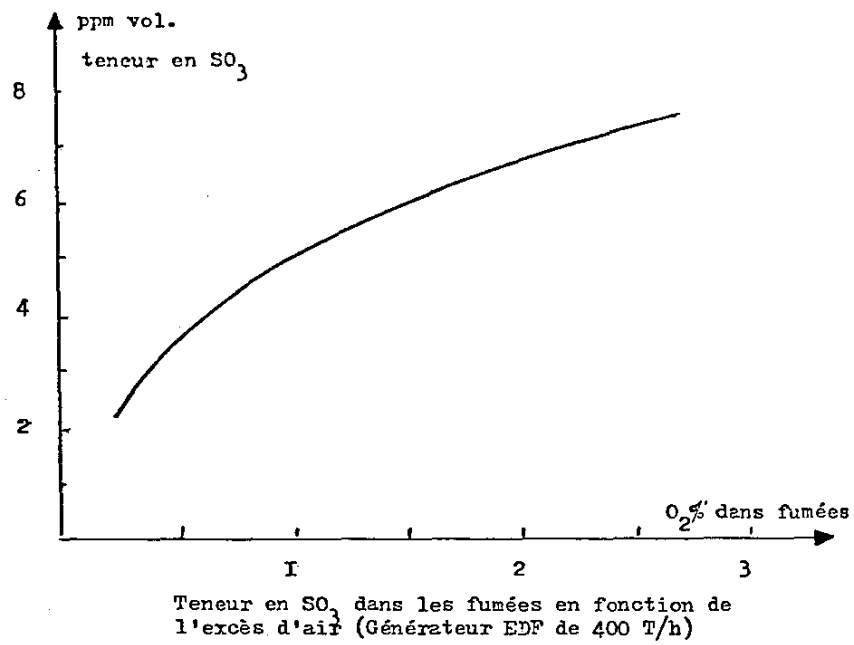


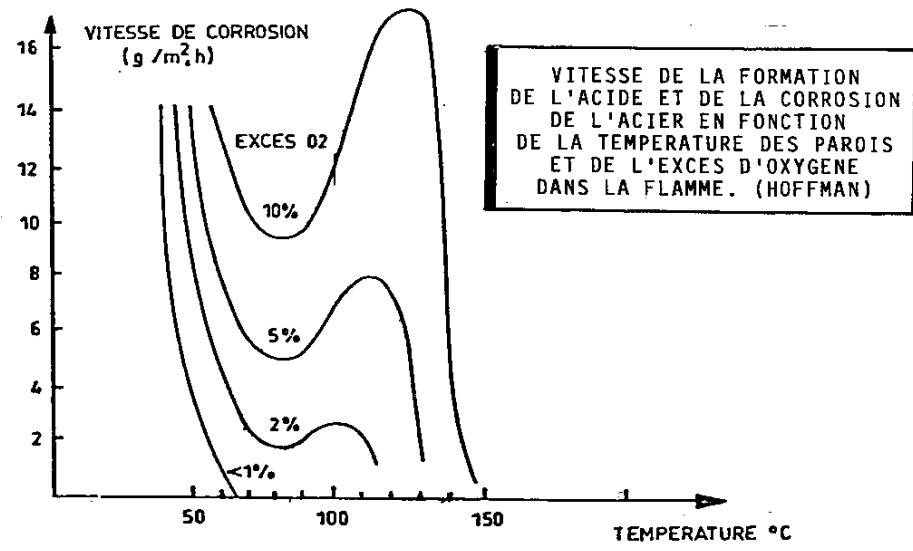
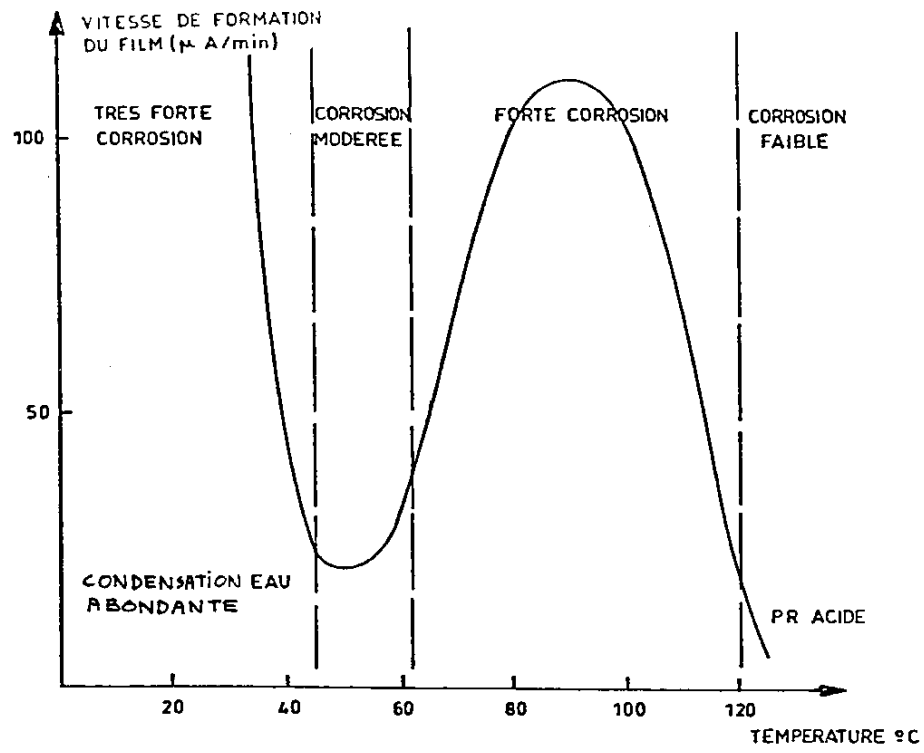


Point de rosée des fumées en fonction de leur teneur en SO<sub>3</sub>.



Point de rosée des fumées en fonction de la teneur en soufre du fuel. (%CO<sub>2</sub> = 7,5%)





c - Lutte contre la corrosion à basse température

1. Utiliser des fuels désulfurés (solution coûteuse)
2. Diminuer le pourcentage de O<sub>2</sub> dans les fumées, en abaissant l'excès d'air ce qui diminue
  - la formation de SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tous les polluants) - la corrosion à haute température par V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
  - la corrosion à basse température par SO<sub>3</sub> - SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>
- 3 - Tenter de rejeter les fumées à des températures à 160°C de façon à avoir au moins 140°C sur les parois internes (avec une très bonne isolation). On a une baisse de rendement par augmentation des pertes par chaleur sensible.

4 - Installer des réchauffeurs d'air en verre - Pyrex. 5 - Injection

d'additifs pulvérulents

- la magnésie MgO
- le carbonate double de Ca et de Mg : CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (dolomie)

Ils protègent contre les corrosions

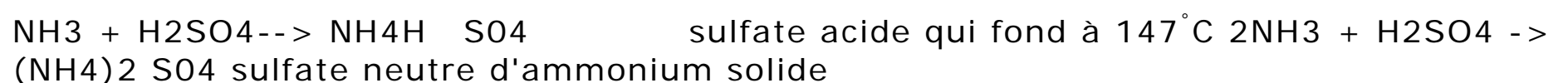
1/ par formation de sels, fusibles seulement à haute température (sulfates)

2/ à basse température par neutralisation de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> suivant CO<sub>3</sub> Ca +



Par contre, ils contribuent comme les oxydes de vanadium et de sodium, et au contact des réfractaires chauds à produire des eutectiques à bas point de fusion. La gangue ainsi formée et rendue fluide peut dégrader rapidement les revêtements réfractaires.

6 - Injection de gaz ammoniac NH<sub>3</sub> dans les fumées.



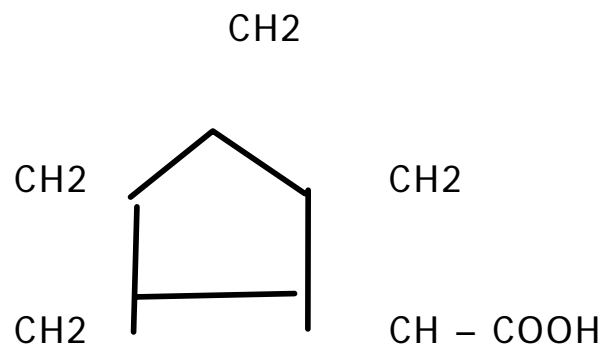
On sait aussi que NH<sub>3</sub> se dissocie entre 370 et 700°C.  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ . Il faudra donc éviter d'injecter NH<sub>3</sub> à une température supérieure à 300°C.

On voit que ce procédé est assez délicat à mettre en oeuvre.

## Y - CORROSION PAR LES ACIDES NAPHTENIQUES

Cette corrosion est provoquée par les acides organiques présents dans certains bruts. Ces acides ont un poids moléculaire variable ; leur radical est du type cyclique saturé contenant des groupes acides.

On a par exemple



Point d'ébullition 60°C à 20 mm Hg.

Il ne s'agit que d'un ordre

Poids moléculaire = 114,

de grandeur.

La plupart des acides naphthéniques dans les bruts se retrouvent dans les fractions gazoil et huiles légères.

L'attaque de l'acier ordinaire se produit entre 220 et 400°C et habituellement pour un indice d'acide supérieur à 0,5 mgKOH/g.

On peut en fait rencontrer des indices d'acide jusqu'à 10 mgKOH/g.

Le produit de corrosion, le naphthénate de fer est soluble dans 1:; hydrocarbures, il n'y a donc pas d'effet de ralentissement de l'attaque par le produit de corrosion lui-même comme dans le cas de la corrosion par le soufre. On a donc une corrosion rapide qui est accentuée dans les zones de turbulence et de grande vitesse. L'aspect des cratère; de corrosion aux bords vifs et perpendiculaires à la surface du métal est très caractéristique.

Se présente aussi sous forme de sillons orientés. Les cavités sont lisses et dépourvues de dépôts.

Il n'y a pas de corrosion de l'acier ordinaire pour des températures inférieures à 220-230°C ; au-dessus de ces températures, la corrosion commence à se manifester et sa vitesse augmente très rapidement avec la température jusqu'aux environs de 400°C, température au-delà de laquelle ces acides sont décomposés. La figure jointe montre quelle est la vitesse de corrosion des différents aciers et alliages en fonction de la température. On voit que seul l'acier inoxydable 18-83 (AISI 316) a une tenue acceptable.

La différence bien marquée de vitesse de corrosion entre les aciers 18-8 et 18-8-3 peut servir à identifier la corrosion naphthénique s'il y a un doute. On place dans une phase liquide une plaquette de chacun de ces alliages ; si la corrosion est une corrosion naphthénique, seul l'acier 18-8 sera attaqué. Par contre, si la corrosion est due au soufre, les deux échantillons resteront inattaqués.

On a pu constater que, pour une température donnée, la vitesse de corrosion est directement proportionnelle à l'indice d'acide : la corrosion de l'acier ordinaire et des aciers faiblement alliés double quand l'indice double ; ce n'est qu'à partir des aciers du type 18-8 que ce taux de corrosion diminue.

Des essais de laboratoire ont montré que la corrosion par les acides naphthéniques se produit principalement en phase liquide ; il en résulte que leur vaporisation, qui commence pour certains vers 230 C, entraîne un abaissement de concentration dans la phase liquide qui peut compenser l'augmentation du taux de corrosion dû à l'élévation de la température. Par contre, la condensation locale, par exemple sur certains plateaux, enrichit en acides naphthéniques la phase liquide, ce qui peut entraîner une corrosion localisée.

Paradoxalement, la corrosion augmente ; parfois très sérieusement dans des zones de grande vaporisation. Ceci ne peut s'expliquer que par l'influence de la vitesse de circulation de la mixture "liquidevapeur" qui est alors très grande et affecte le taux de corrosion.

L'activité des acides affecte également les taux de corrosion. On peut considérer que l'activité augmente dans les cas suivants

quand les molécules deviennent plus petites,

quand on se situe près du point d'ébullition de l'acide, en phase liquide par rapport à la phase vapeur.

Il apparaît en conclusion que la corrosion par les acides naphthéniques dépend

de la qualité du matériau

de la concentration en acide (indice d'acide)

de la température

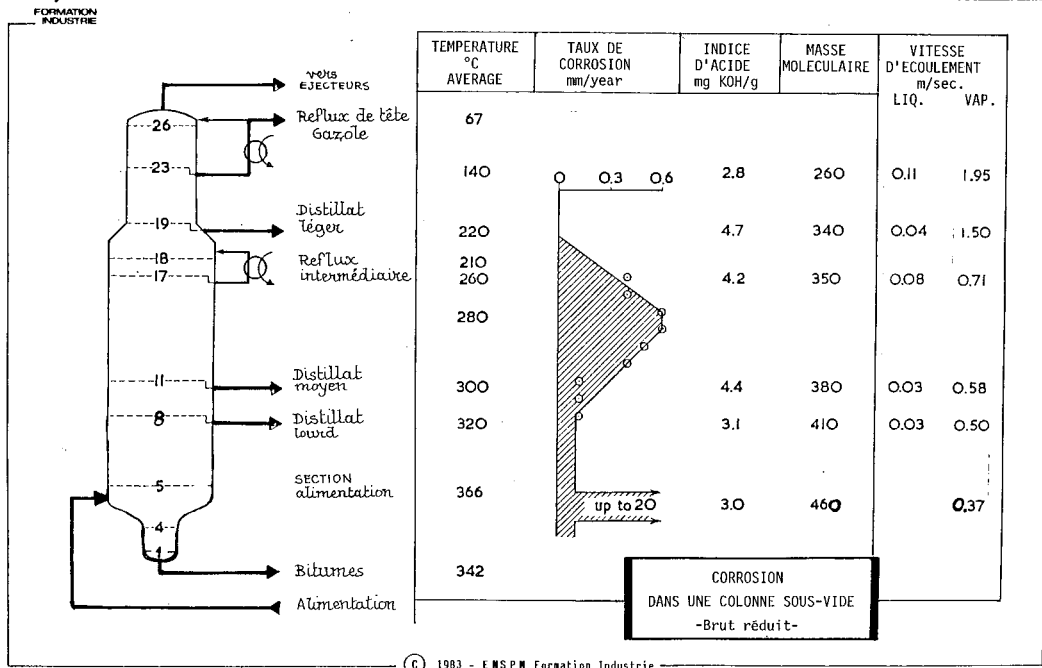
de la vitesse de circulation

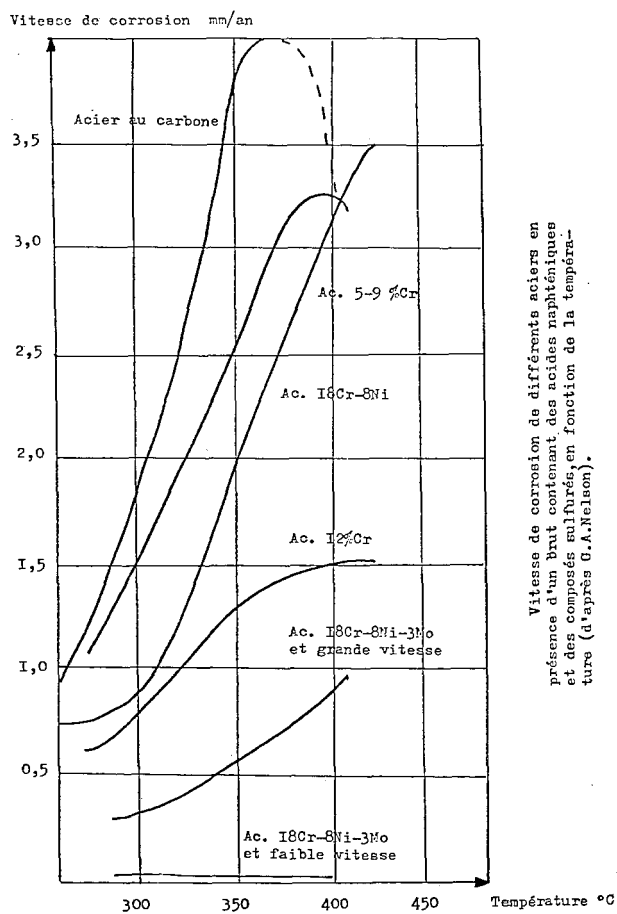
de l'activité des acides naphthéniques

## 1 - EQUIPEMENTS CONCERNES ET REMEDES

Les équipements susceptibles d'être attaqués par la corrosion naphthénique dans une unité de distillation sont les zones de la colonne atmosphérique dont la température atteint 220-230 °C, le four sous vide (tubes, transfert), la colonne sous vide et ses équipements : plateaux, pompes, vannes, tuyauteries.

La neutralisation par la soude ou la potasse peut être une solution acceptable dans certains cas, par exemple pour des fractions légères. Les fractions lourdes nécessitent des solutions très concentrées (avec encrassement important des installations), et il est alors souvent préférable d'utiliser l'acier 18-8-3 (AISI 316) qui a une bonne résistance. On l'utilise soit massif, parfois centrifugé pour les tubes de four, soit à l'état de plaquage pour les parois des capacités ou certaines lignes de transfert.





## VI - CORROSION DANS LES UNITES DE DISTILLATION

La cause principale de la corrosion en tête des unités de distillation du "brut" est la présence de chlorures hydrolysables à chaud et pouvant donner de l'acide chlorhydrique.

Les chlorures proviennent des eaux de forage et de la pollution par l'eau de mer lors des opérations de ballastage et déballastage des pétroliers (75 % de NaCl, 15 % de MgCl<sub>2</sub> et 10 % de CaCl<sub>2</sub>).

### Facteurs de colmatage

Les sédiments solides contenus dans le brut se retrouvent en partie dans le train de préchauffage et dans les tubes de four où ils accentuent la tendance au cokage. Pour éliminer ces dépôts il faudrait un temps de rétention au stockage de 400 h minimum, ce qui est rarement respecté.

### 1 - BILAN DES AGENTS CORROSIFS CONTENUS DANS LE BRUT

Dans l'ordre décroissant de l'action corrosive.

1 - En tête les chlorures Cl<sub>2</sub>Mg, Cl<sub>2</sub>Ca, ClNa, qui donnent naissance par hydrolyse à de l'acide chlorhydrique dans les zones de température de 120 à 180°C températures courantes au niveau du préchauffage avant et après dessalage. (En fait ClNa n'est normalement hydrolysable que vers 900°C).

2 - Les composés soufrés tels que H<sub>2</sub>S, sulfures, mercaptans qui par décomposition dans les fours donnent principalement naissance à de l'H<sub>2</sub>S qui se retrouve aussi en tête de colonne et dans le condenseur.

3 - L'oxygène, bien qu'en faible quantité dans le brut (1 ppm), agit comme dépolarisant des zones cathodiques, il peut avoir pour origine des phénomènes d'électrolyse dans l'électrodesalageur.

4 - Les acides Naphténiques

Ces composés cycliques saturés n'ont pas d'action directe sur la corrosion en tête de tour mais au niveau du brut, ils favorisent l'hydrolyse du chlorure de sodium à un niveau de température où elle ne se produirait pas. Compte tenu que le ClNa représente 75 % de la teneur en sels des bruts la quantité de HCl ainsi générée n'est pas négligeable.

## 2 - EXAMEN DES MECANISMES ET REACTIONS LIES A LA CORROSION DES EQUIPEMENTS DE TETE ATMOSPHERIQUE

### a - Corrosion chlorhydrique

Les chlorures contenus dans l'eau du brut se répartissent à titre d'exemple moyen en 85 % de ClNa, 11 % de Cl<sub>2</sub>Ca et 4 % de Cl<sub>2</sub>Mg. Ce dernier (Cl<sub>2</sub>Mg) s'hydrolyse à chaud suivant la réaction suivante :  
$$\text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2$$

HCl sec n'est pas corrosif vis à vis de l'acier au carbone, par contre en présence d'eau il forme un acide fortement ionisé et très agressif vis à vis de l'acier qu'il dissout en donnant FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>. Ce phénomène se rencontre dans les équipements de tête de tour aux emplacements où le point de rosée de la solution d'acide est atteint. Cet acide peut atteindre la concentration de l'azéotrope soit 6,6 fois Normal (241 g/litre).

### b - Corrosion sulfhydrique due à H<sub>2</sub>S

L'hydrogène sulfuré est émis par craquage de molécules sulfurées à la sortie du four de distillation.

Aux niveaux de température des équipements de tête (104 à 120°C) H<sub>2</sub>S seul aurait une action relativement faible, le FeS formé ayant tendance à former une barrière protectrice contre la pénétration de S<sup>--</sup> mais en présence de HCl libre cette couche de FeS est dissoute avec formation de FeCl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S et il n'y a plus de protection possible, la corrosion croît avec le temps jusqu'au percement des tubes de condenseurs.

Ce phénomène peut aussi se produire sur les premiers plateaux de tête de distillation atmosphérique s'il y a utilisation d'un reflux froid ; dans ce cas ces plateaux devront, ainsi que le sommet de tour, être conçus pour résister à ce milieu agressif (Hastelloy B - Monel - Nicromaz).

## 3 - MOYENS DE LUTTE CONTRE LA CORROSION

Trois types d'action peuvent être envisagées

### a - Utilisation d'alliages résistant à la corrosion

C'est la méthode des années où l'industrie pétrolière était en expansion car elle est onéreuse. Le sommet de tour était cladé Monel. Les 3 premiers plateaux de tête en Nichromaz C et les condenseurs de tête en Cupro nickel 70-30 ou même en titane.

Cette méthode était utilisée avant que ne soient mis au point les moyens modernes et efficaces de neutralisation.

b - Dessalage du brut et utilisation de ballon de préflash

Le dessaleur est constitué dans la majorité des cas par un ballon horizontal de forte capacité équipé d'un système d'électrodes permettant d'accélérer la décantation des gouttes d'eaux solides en suspension dans le brut (champ électrique).

Le dessaleur peut être considéré comme l'élément régulateur de la teneur en chlorures à l'alimentation de l'unité ; il évite des arrivées massives d'eau salée, diminue l'encrassement du train de préchauffage en piègeant les boues, enfin il est le complément indispensable à la neutralisation qui lui fait suite.

- Une étude récente a montré que l'adjonction d'un dessaleur permet d'économiser en moyenne 1 faisceau de condenseur de tête par an.

- Rôle du ballon de préflash

Le préflash du brut, entre autres avantages, élimine l'eau des sels de brut qui se retrouvent à l'état de suspension de cristaux anhydres dans une phase hydrocarbure, il en résulte un taux d'hydrolyse plus faible et une diminution de l'encrassement du train de préchauffe.

c - Neutralisation et protection par inhibiteurs

Actuellement la pratique de la neutralisation simultanément dans le brut et en tête de tour, constitue le moyen le plus efficace pour lutter contre la corrosion des équipements de tête.

1 - Neutralisation du brut

But - La neutralisation a pour but de transformer les chlorures de Ca et Mg hydrolysables en ClNa beaucoup moins hydrolysable.

Cette pratique permet de réduire la teneur en chlorures des eaux condensées en tête au-dessous de 20 ppm (pratiquement 1 à 2 ppm - ClNa). Outre l'action sur les chlorures il y a neutralisation d'une partie de l'H<sub>2</sub>S et des acides naphthéniques.

2 - Pratique de la neutralisation

Cette opération s'effectue par injection simultanée de soude ( < 60 ppm) et d'ammoniaque ( < 1 ppm) dans le brut après dessalage.

### 3 - Neutralisation complémentaire en tête

L'injection sous forme de  $\text{NH}_3$  gazeux dans la ligne de vapeur de tête a pour but de maintenir le pH des eaux condensées entre 6 et 7 correspondant à la corrosion minimum. Elle est un complément à l'injection de  $\text{NH}_4\text{OH}$  dans le brut limitée à 1 ppm  $\text{NH}_3$  qui ne suffit pas toujours à neutraliser  $\text{HCl}$  en tête.

$\text{H}_2\text{S}$  est moins dissocié en ions  $\text{SH}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  aux environs de pK5 - mais pour  $\text{ClH}$  il vaut mieux un pH 7 ; c'est donc un compromis qu'il faut adopter.

L'usage des bases volatiles neutralisantes en tête de distillation peut entraîner des risques de dépôt cristallin ( $\text{ClNH}_4$ ) qui se forme le cas échéant avant condensation de l'eau. Ces dépôts seront entraînés partiellement par des hydrocarbures déjà condensés et causeront des salissures. Il faudra donc s'arranger pour que le point de rosée de l'eau soit supérieur au point de cristallisation de  $\text{ClNH}_4$ . (Il y a une relation entre la teneur en chlorures en tête et la température de cristallisation). Il faudra donc jouer sur le dessalage et sur la neutralisation complémentaire essentiellement pour éviter ces salissures.

### 4 - Rôle de protection complémentaire par les inhibiteurs de corrosion.

Le rôle des inhibiteurs de corrosion est de former un film protecteur entre la surface des appareils et le milieu corrosif environnant.

Ils permettent d'éliminer les pointes de corrosion suite à la défaillance momentanée de la neutralisation sans toutefois pouvoir s'y substituer.

Les inhibiteurs classiques sont des amines filmantes à longues chaînes qui se comportent comme des dipôles et viennent s'absorber sur les surfaces métalliques sur lesquelles ils perdent leur charge et doivent être remplacés par d'autres molécules, d'où injection continue même à dose homéopathique (2 à 5 ppm).

### 5 - Critères d'injection des agents de neutralisation 1 - Injection de

soude

L'injection de soude sous forme de solution de 3 à 6° Baumé est injectée pour obtenir une teneur en chlorures de l'eau condensée en tête inférieure à 20 ppm, par contre cette injection est limitée à 60 ppm ( $\text{NaOH}$ ) pour des raisons de colmatage du train de brut et des phénomènes de fragilisation caustique des tubes de four et lignes de transfert.

L'utilisation de soudes usées pour économiser la soude fraîche et pour éliminer ces résidus bien qu'efficace est à déconseiller du point de vue corrosion et colmatage du train de préchauffage.

## 2 - Injection d'ammoniaque dans le brut

L'injection d'ammoniaque est effectuée sous forme d'une solution à 10°B.

Le débit d'injection est réglé pour obtenir une teneur maximum de 1 ppm de NH<sub>3</sub> par rapport au brut. C'est cette injection qui règle à la base le pH en tête de tour dans les eaux condensées à la valeur de 6 à 7.

## 3 - Contrôle de l'efficacité de la neutralisation

Le but final de la neutralisation est de ramener la vitesse de corrosion des condensées de tête à 0,2 mm/an sur acier au carbone.

- Un contrôle journalier de différents paramètres doit être effectué pour s'assurer de l'efficacité des diverses injections, la corrosion étant suivie par sondes de corrosion.

## 4 - Critères analytiques

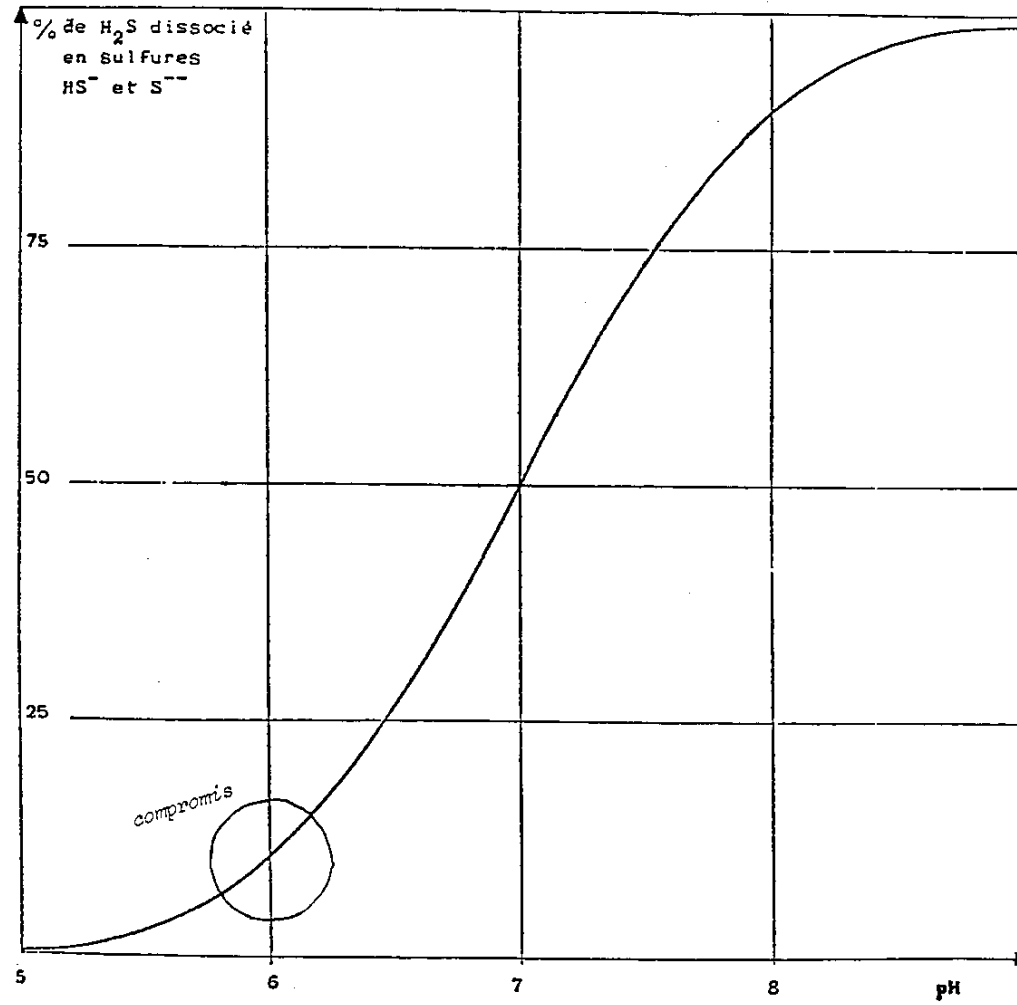
Les eaux du dessaleur et parfois des fonds de bac ainsi que les condenseurs des ballons de tête sont analysés journalièrement pour détermination du pH, teneur en chlorures (ClNa ppm), teneur en H<sub>2</sub>S - Teneur en fer dissous.

## 5 - Contrôle de la corrosion

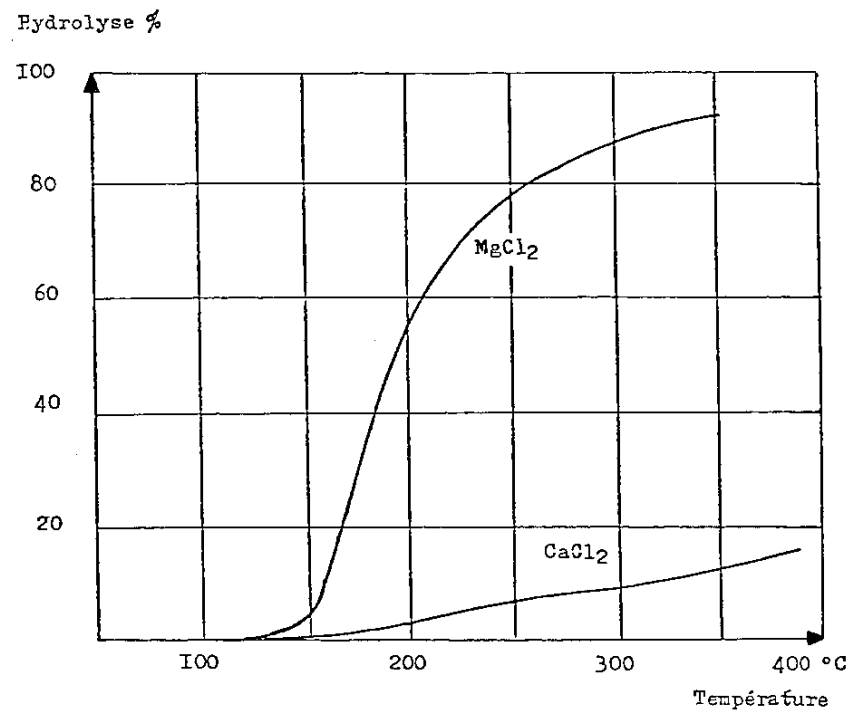
Les sondes sont respectivement placées dans les circuits d'eau condensée à la sortie des ballons de tête - des courbes de vitesse de corrosion sont ainsi établies en fonction du temps.

Parallèlement à ces contrôles "in situ" on doit relever les paramètres d'injection des différents produits.

DISSOCIATION DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE,  $H_2S$  DANS L'EAU EN  
FONCTION DU pH.



D'après " Les méthodes de la chimie analytique "  
G.CHARLOT



Hydrolyse du chlorure de magnésium et du chlorure de calcium en cours de distillation (D'après le Petreco manual "Impurities in Petroleum" Fig. I, p. 6).

## VII - CORROSION PAR LES ACIDES

### POLYTHIONIQUES 1 - INTRODUCTION

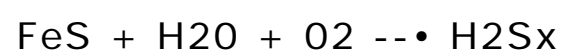
Les acides polythioniques ne sont pas présents naturellement dans les produits pétroliers. De formule générale  $H_2S_xO_6$  ils prennent naissance par oxydation et hydrolyse des sulfures en présence d'eau.

Ce type de corrosion peut être considéré comme une conséquence secondaire de la corrosion sulfhydrique. Il s'agit d'un phénomène de corrosion intergranulaire des aciers austénitiques intervenant à froid sur des structures sous tension recouvertes de dépôts de sulfures en présence d'oxygène et d'eau. (Par exemple lors de l'ouverture des récipients).

### 2 - FACTEURS INITIATEURS DE LA PSCC (Polythionique Stress Cracking corrosion)

Sur l'ensemble des équipements pouvant véhiculer de l' $H_2S$  et de structure austénitique, hydrofiners, reforming catalytique, cat cracker, etc ... il peut y avoir formation de dépôts de sulfures en cours normal d'opération.

Au cours des périodes d'arrêt, la mise à l'air libre des capacités fait rentrer de l'air humide et il y a aussitôt hydrolyse des sulfures de fer en présence d'oxygène et d'eau donnant naissance à des composés appelés acides polythioniques suivant la réaction



$O_6$  (x pouvant être égal à 2-3 ou 4).

Le pH descendant entre 3 et 5.

Les conditions pour que la corrosion intergranulaire par les acides polythioniques intervienne sont les suivants

- a - Sensibilisation de l'acier dans sa structure par précipitation des carbures aux joints de grain. Ce facteur est lié ainsi qu'on le sait à la composition de l'acier (haut carbone) et à la durée d'exposition en température de migration des carbures.
- b - Présence de sulfures ou polysulfures sur la surface du métal
- c - Présence d'oxygène et d'eau
- d - Présence de contrainte résiduelle en particulier dans les HA, des assemblages soudés ou dans les tôles laminées non hyper-trempées (cas de certains doublages).

L'acier au carbone n'est pas sensible à la corrosion par les acides polythioniques.

a - Sensibilisation des aciers austénitiques de la série AISI 300

La prévention de la sensibilisation des aciers austénitiques est le facteur le plus important de la lutte contre le phénomène de PSSC.

La sensibilisation des austénitiques est due à la précipitation des carbures qui se rassemblent aux joints de grain créant au voisinage des zones ainsi déchromisées des passages préférentiels pour toute attaque à caractère intergranulaire.

Ce phénomène se produit très rapidement à haute température, donc au voisinage des soudures. Cas de la construction et en cours de marche pour des températures au-dessus de 400°C sur des périodes plus longues. Cette température de sensibilisation est portée à 450° pour les aciers dits stabilisés au titane ou au Nb type 321 ou 347 dont la cinétique de précipitation et de migration des carbures est beaucoup plus lente. En ce qui concerne les structures insensibles à cette fissuration nous citerons, les dépôts de soudage austénitiques à structure dendritiques weld (overlay)\_qui sont de ce fait utilisées en revêtement interne de certains réacteurs d'hydrofining.

b - Présence de dépôts de sulfures

Ces dépôts sont le résultat de la corrosion sulfhydrique en cours d'opération des installations en inox ou de lignes en acier C situées en amont. Si ces dépôts sont susceptibles d'être éliminés par oxydation lors d'opérations de décokage ou par sablage ou nettoyage chimique alcalin avant ouverture le phénomène de PSSC peut être évité.

c - Présence d'eau et d'oxygène

Ces deux éléments sont toujours présents lors de l'ouverture des installations. Pour éviter le contact avec les dépôts il est recommandé lors des arrêts sans ouverture, de pressuriser les appareils à l'azote pour éviter toute rentrée d'air et de maintenir la température interne au-dessus du point de rosée de la vapeur d'eau.

d - Présence de contraintes dans l'acier

Dans le cas général on est toujours au-dessus du seuil de niveau critique en dessous duquel il n'y aurait pas fissuration en présence d'acides polythioniques.

### 3 - MOYENS DE PREVENTION CONTRE LA FISSURATION POLYTHIONIQUE

1 - Utilisation d'aciers stabilisés au Ti ou Niobium ou au minimum des aciers austénitiques bas carbonés 304 L et 316 L.

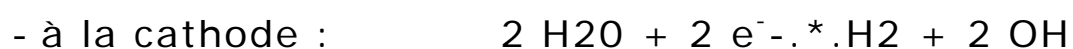
2 - Eviter toute rentrée d'air et d'eau lors des arrêts. (Conserver sous pression d'azote les appareils que l'on n'ouvre pas).

3 - Avant ouverture, neutraliser les dépôts de sulfures existants en recirculant pendant 4 heures une solution à 2 % de carbonate de soude additionnée de 0,5 % de nitrate de soude et d'un mouillant émulseur pour pénétrer la surface hydrophobe des dépôts.

## VIII - CORROSION PAR LA SOUDE CAUSTIQUE

La soude n'attaque le fer qu'au-delà d'une concentration en poids de 40 % environ en fonction de la température et de la teneur en oxygène de la solution.

C'est une corrosion électrochimique qui se traduit par les réactions suivantes



$\text{FeO}_2^{2-}$  se combine avec la soude et l'on a un dégagement d'hydrogène. Pour les concentrations de soude plus faibles comprises entre 15 et 40 % et des températures supérieures à 80°C la corrosion généralisée fait place à une fissuration intergranulaire sous contrainte. Ce type de corrosion ne se produit que s'il y a eu préalablement écrouissage du métal.

Le mécanisme de cette fissuration semble lié à la très faible vitesse de formation de la couche de passivation. Avant la formation de cette couche, on a une mise en solution des ions métalliques plus prononcée le long des joints de grains. Lorsque les joints sont trop profondément attaqués, la couche de passivation ne parvient pas à se former au fond des joints soumis à des contraintes de plus en plus élevées, et la corrosion s'accélère d'autant plus que s'établit une différence de potentiel entre le fond des grains et la surface des grains (passivée).

Le verre, le tantale, l'aluminium et le titane ne sont pas particulièrement résistants à la soude.

Un matériau résistant à la soude, résistera également à la potasse. La sensibilité des joints à la corrosion se trouve accentuée par la présence de carbone et d'azote accumulés le long des joints.

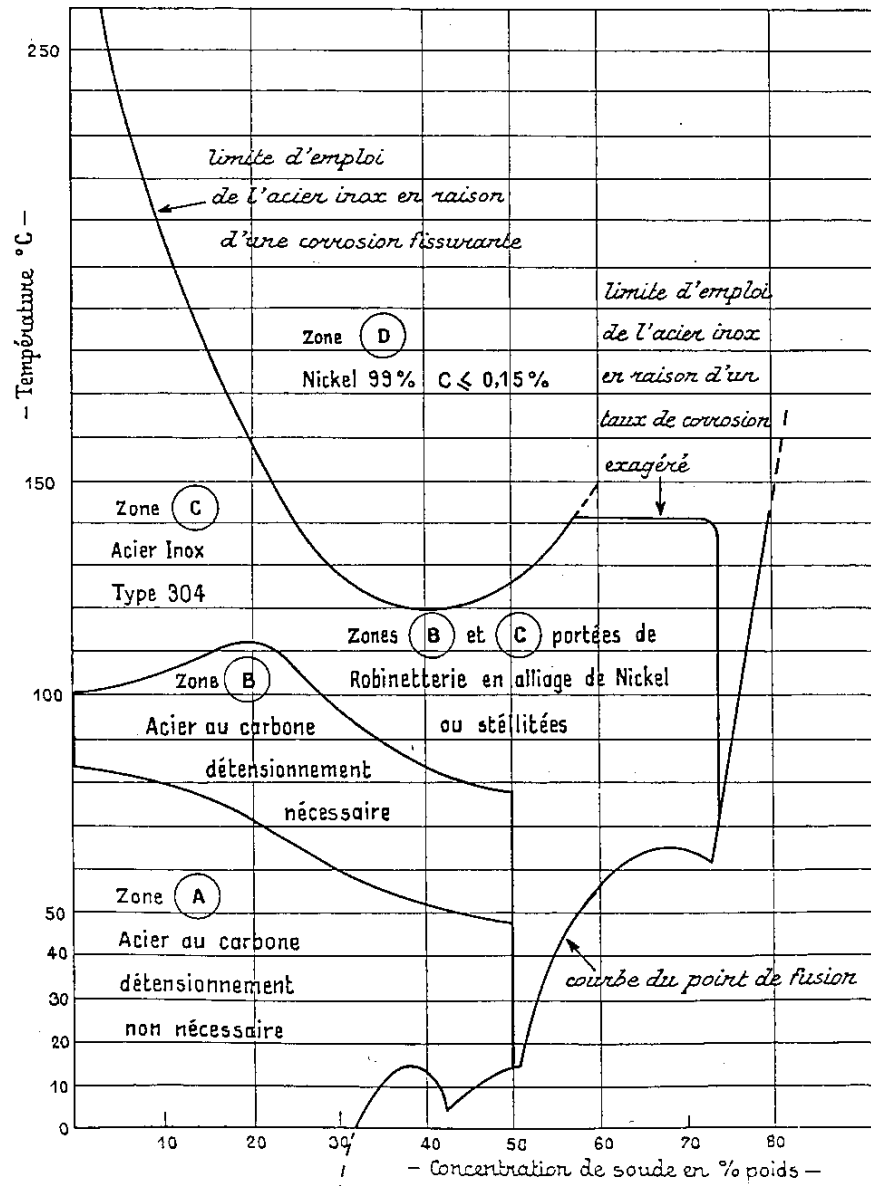
### 1 - REMEDES

1. Nuances d'acier au titane pour éviter la présence de carbone et d'azote libre dans l'acier.
2. Addition de nickel. Utilisation de Monel-Inconel-Uranus 50
3. Eviter les points chauds - (traceurs, etc ...)
4. Eviter les points où la soude peut se concentrer (pts bas)
5. Détensionner les soudures et les cintrages
6. Ne pas dépasser une dureté HRC 22
7. Utilisation de revêtements organiques (peintures)
8. Certains auteurs préconisent une élévation du potentiel qui amènera la disparition de la corrosion fissurante par passivation.

**CHOIX PRATIQUE DES MATERIAUX A UTILISER**  
— pour véhiculer la soude caustique —

ORIGINE - Chemical Engineering - November 12 - 1962 -  
- Catalogue "Gilby - Fodor" (alliages de nickel Wiggin et Huntington)

Au-delà de 300°C, employer alliage nickel 99 % - bas carbone (C ≤ 0,02 %)



## IX - CORROSION BIOCHIMIQUE

Ce n'est pas à proprement parler un type de corrosion, mais un procédé de détérioration résultant de l'activité d'organismes vivants. Ces organismes comprennent des microorganismes du type bactéries et des macroorganismes du type moules, algues, etc ... Ces organismes vivants peuvent vivre et se reproduire dans des milieux où le pH varierait de 0 à 11, des températures de - 10°C à + 50°C et sous des pressions de plusieurs centaines de bars.

Ces organismes vivants participent à la destruction des matériaux par 1 -

Dépolarisation des réactions anodiques et cathodiques

2 - Production de dépôts et corrosion par aération différentielle 3 - Production d'agents corrosifs (SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> par exemple).

### 1 - MACROORGANISMES

Ces espèces animales et végétales s'accrochent sur les parois. L'accumulation de ces organismes créent des conditions requises pour la corrosion cavernueuse et le salissement. (Ce dernier effet limite particulièrement le transfert de chaleur dans les échangeurs).

#### Moyens de lutte

1. Circulation rapide du fluide de façon à limiter l'accrochage 2. des surfaces rugueuses ou présentant des écailles gênent l'accrochage des espèces.

3. Utilisation de peintures "anti-fouling" (ces peintures contiennent des substances toxiques comme les composés du cuivre)

4. Nettoyage périodique.

5. Dans les systèmes fermés (eaux recirculées) on peut injecter des produits tels que le chlore qui détruisent les espèces vivantes.

6. Détachement des coquillages. 2 - MICROORGANISMES

Ce sont surtout les bactéries qui se manifestent dans la corrosion des métaux. Elles ont une taille de l'ordre du µm et se reproduisent par simple division cellulaire à une allure qui peut être extrêmement rapide.

L'énergie nécessaire à la vie des bactéries est procurée par des réactions métaboliques catalysées par des enzymes.

La corrosion biologique se manifeste souvent sous forme de tubercules très rapprochés qui provoquent éventuellement des corrosions cavernueuses. L'amas tuberculiforme, feuilleté, est très souvent creux à l'intérieur et contient parfois une masse fluide noirâtre.

L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la rouille *suffit* pour déceler la présence de sulfure de fer (dégagement de H<sub>2</sub>S).

Nous ne rappellerons ici que les principaux types

a - Bactéries sulfato-réductrices (désulfovibrio-desulfuricans

Ce sont des bactéries anaérobies réductrices des sulfates, qui donnent des sulfites suivants :  $SO_4^{-2} + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2S + 2 H_2O$ . (Production de sulfures et d'hydrogène sulfuré. - ~

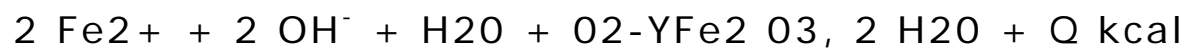
L'hydrogène est fourni par les plages cathodiques ou les composés organiques de l'environnement.

b - Bactéries oxydant le soufre (thiobacillus thio-oxydans)

Ces bactéries aérobies sont capables d'oxyder le soufre des composés soufrés suivants :  $2 S + 3 O_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 H_2SO_4$ . On les retrouve dans les gisements de pétrole et dans les égouts où elles attaquent rapidement le ciment. Il y a d'ailleurs là, des effets concomittants des bactéries sulfato-réductrices à la partie inférieure (fermentation anaérobie des boues déposées) et des bactéries aérobies à la partie supérieure.

c - Bactéries du fer (gallionella) filaments bactériens gainés d'oxyde de fer .

Elles vivent en milieu aérobie et puisent leur énergie de synthèse dans la consommation des ions ferreux et leur oxydation en ions ferriques (oxydes ferriques qui forment une gaine autour de la cellule).



Cette réaction consomme les ions ferreux et les ions oxhydriles, dépoliarise à la fois les anodes  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$  et les cathodes  $2 e^- + O_2 + H_2O \rightarrow 2 OH^-$

Où une augmentation du courant de corrosion.

Par ailleurs, la croissance des bactéries du fer, épuise l'oxygène et recouvre l'acier de tubercules, favorisant ainsi l'attaque par corrosion caverneuse.

d - Moyens de lutte

1. Revêtement des structures enterrées avec brai de houille, ruban plastique, béton, etc ...

Cependant certaines moisissures attaquent les revêtements plastiques.

2. Protection cathodique, le métal est aussi protégé par un revêtement.

3. Altération de l'environnement (les composés contenant du soufre peuvent être déplacés par aération des égouts).

4. Augmenter la vitesse de circulation afin d'enlever les dépôts

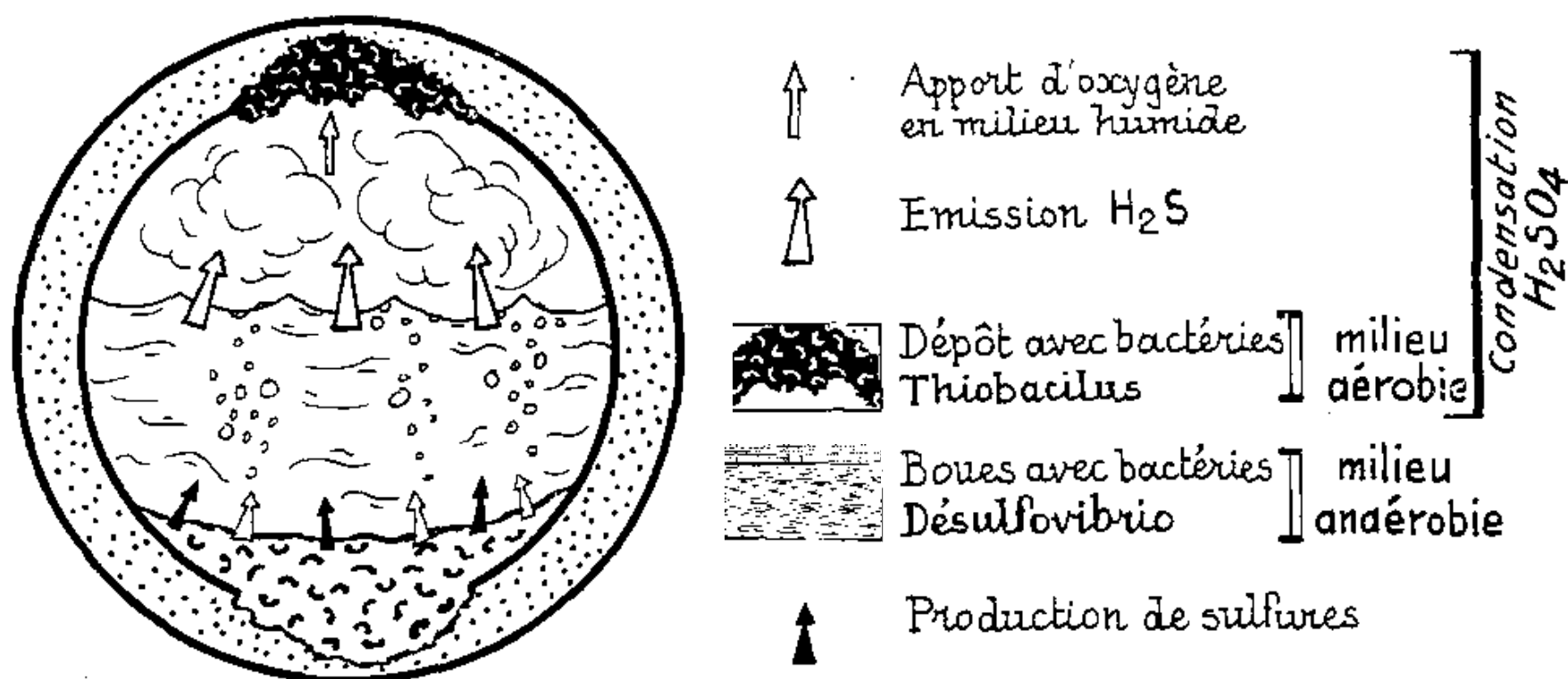
5. Injection de bactéricides (chlore, composés chlorés, etc ...).

Il faut se méfier des associations bactériennes ; les bactéries sulfato-réductrices ne sont pas seules dans les eaux, et d'autres espèces sont capables de dégrader l'inhibiteur (qui par ailleurs était très efficace dans un autre milieu).

Avant injection d'un bactéricide, il faut établir un inventaire de la flore et de tous les microorganismes présents.

Certains laboratoires préconisent de ne changer de bactéricide que lorsque l'analyse des eaux recirculées montre un début d'accoutumance. (Surtout ne pas alterner 2 bactéricides).

6. Remplacer dans certains cas les tubes aciers par des tubes en amiante ou en matière plastique.



DOUBLE ATTAQUE BACTERIENNE D'UNE CONDUITE METALLIQUE D'EAUX USEES

