

INTRODUCTION DES POLYMERES CONDUCTEURS DANS LA LUTTE CONTRE LA CORROSION SALINE DES INSTALLATIONS PETROLIERES ET GAZIERES DE SURFACE

Malha, ALLAOUA-NAZEF

Sonatrach/Amont/CRD- Boumerdès

Direction Traitement des Hydrocarbures, Laboratoire Corrosion

Tél : (213) 24 81 11 22 poste 35 69 Fax: (213) 24 81 56 05

E-Mail: malha.allaoua@ep.sonatrach.dz

Résumé : Dans l'industrie pétrolière, de nombreuses installations de surfaces telles que les pinning et les bacs de stockages subissent des endommagements causés par des phénomènes de corrosion. Les résultats occasionnés sont préjudiciables à la production (pertes de produits, coûts de réhabilitation, arrêts de production, etc.), mais également aux conditions de sécurité et à la protection de l'environnement.

La protection anticorrosion de ces installations de surface se fait par l'application de revêtements organiques, barrière passive à l'eau et à l'oxygène, couplés à une protection électrochimique. Ces revêtements sont constitués d'un primaire assurant l'adhésion avec le métal et isolé de l'atmosphère par une ou plusieurs couches intermédiaires. Le primaire assure la fonction protectrice principale et peut contenir des agents anticorrosifs pour renforcer son efficacité.

Ces dernières décennies, l'émergence d'une nouvelle classe de matériau, à savoir les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI), en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour la protection des métaux (acier au carbone, acier inoxydable, cuivre, aluminium) a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs.

Notre communication porte sur le développement d'un primaire anticorrosion destiné aux revêtements époxy, avec une charge anticorrosive à base d'un polymère conducteur (poly ortho-ethoxyaniline) pour la protection de toute installation en acier au carbone contre la corrosion saline. Son mode d'action est toutefois fondamentalement différent de celui attribué aux revêtements isolants traditionnels. En effet, les Polymères Conducteurs Intrinsèques possèdent des propriétés singulières, comme l'existence de divers états redox et l'aptitude à bien conduire à la fois les ions et les électrons (conduction mixte). Le primaire développé dans cette étude montre d'excellentes performances anticorrosion surpassant de loin celles des primaires conventionnels utilisés jusqu'à lors dans l'industrie du pétrole.

L'emploi de cette nouvelle génération de primaires à base de PCI pour la protection des installations de surface exposées à l'agressivité de l'humidité peut entraîner une réduction des coûts accrue, améliorer la sécurité des installations en acier et protéger l'environnement. Ceci est dû aux propriétés spécifiques que possèdent ces PCI, pouvant jouer indéfiniment le rôle de catalyseurs redox et protéger tout acier aussi longtemps que l'intégrité mécanique du film de polymère demeure intacte.

Mots clés : installations de surface, corrosion, protection, polymères conducteurs intrinsèques.

1- INTRODUCTION

Dans l'industrie du pétrole et du gaz, la corrosion est la principale cause de la dégradation des installations métalliques, plus particulièrement celles de surface. Les résultats occasionnés sont catastrophiques car mis à part les pertes engendrées (pertes de produits, coûts de réhabilitation, arrêts de production, etc.), des dégâts humains et environnementaux peuvent être engendrés.

Dans l'industrie pétrolière, de nombreuses installations en acier subissent des endommagements causés par des phénomènes de corrosion. Compte tenu des risques de rupture de différentes structures exposées aux divers types d'endommagements, préjudiciables aux conditions de sécurité, à la protection de l'environnement, ou au coût de fonctionnement des installations, on comprend l'intérêt de développer des moyens capable de remédier à cette problématique.

La protection anticorrosion de ces installations de surface (pinping, bacs de stockages, etc.) est toujours basée sur le même principe depuis des décennies :

Un revêtement organique très adhérent, barrière passive à l'eau et à l'oxygène, couplé à une protection active électrochimique consistant à porter à un potentiel tel que toute oxydation de fer est inhibée [1, 2, 3]. Depuis toujours, elle se fait soit par la méthode d'une anode sacrificielle, soit par courant imposé. Les revêtements ont vu par contre, leur technologie évoluer particulièrement ces dernières années [4, 5].

La conductivité des revêtements était conventionnellement obtenue par l'utilisation de pigments métalliques anticorrosion, des oxydes de métaux semi-conducteurs et des sels à des concentrations en volumes relativement élevées. Bien que toutes ces solutions efficaces et éprouvées soient à l'heure actuelle disponibles, un plus grand souci de la préservation de l'environnement a amené à une remise en question de certaines méthodes voir leur abandon. C'est notamment le cas de l'utilisation des chromates qui était l'une des solutions clés dans ce domaine.

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300°C). Ces dernières décennies, l'émergence d'une nouvelle classe de matériau à savoir les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI) a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Peu de temps après la mise au point des premières synthèses, on a laissé donc entrevoir que ces PCI pouvaient être très utiles dans la lutte contre la corrosion. Leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour la protection des métaux (acier au carbone, acier inoxydable, cuivre, aluminium) a été largement démontrée. Plus tard, d'autres travaux ont été publiés concernant leur introduction en tant qu'agents anticorrosion dans les formulations de primaires (revêtements tels que les peintures). Le mode d'action envisagé était toutefois fondamentalement différent de celui attribué aux revêtements isolants traditionnels. En effet, les Polymères Conducteurs Intrinsèques possèdent des propriétés singulières, comme l'existence de divers états redox et l'aptitude à bien conduire à la fois les ions et les électrons (conduction mixte). Ils bénéficient par ailleurs d'une grande souplesse de préparation car on peut les synthétiser soit par voie chimique soit par voie électrochimique. De même qu'ils possèdent une bonne stabilité thermique et chimique ainsi qu'une faible densité.

On assiste donc actuellement à un regain d'intérêt particulier pour les PCI, justifié entre autres par le besoin de trouver des substituts non polluants aux primaires traditionnels.

Parmi les familles génériques possibles, on trouve surtout les polymères formés à partir de monomères contenant des cycles aromatiques susceptibles d'être oxydés pour former des liaisons à électrons p fortement délocalisés, dont l'archétype est la polyaniline (PANI), ou encore les hétérocycles comme le polypyrrrole.

2- Théorie sur les Polymères Conducteurs Intrinsèques

Certains polymères après incorporation de "dopants" deviennent conducteurs d'électricité: ils sont appelés **polymères conducteurs intrinsèques (PCI)** ou plus communément **mé-taux synthétiques**. Cette classe de polymères est complètement différente des polymères conducteurs traditionnels qui ne sont rien d'autre qu'une mixture de polymères non conducteurs dans laquelle on incorpore une substance conductrice telle que du métal ou de la poudre de carbone. Ces polymères conducteurs intrinsèques possèdent en dehors des propriétés mécaniques et autres, des propriétés électriques, électroniques, magnétiques et optiques, ce qui les rend très spéciaux.

La principale caractéristique de ces systèmes est l'alternance de liaisons simples et de liaisons doubles qui crée une configuration sensible au dopage. La figure 1 présente les structures chimiques de quelques polymères conjugués. Ces polymères voient leur conductivité augmenter de façon spectaculaire par simple dopage, de 10^{-11} à 10^2 S/cm pour le polythiophène [6]. Dans le cas de la polyaniline, la conductivité passe par un maximum de 10^2 S/cm

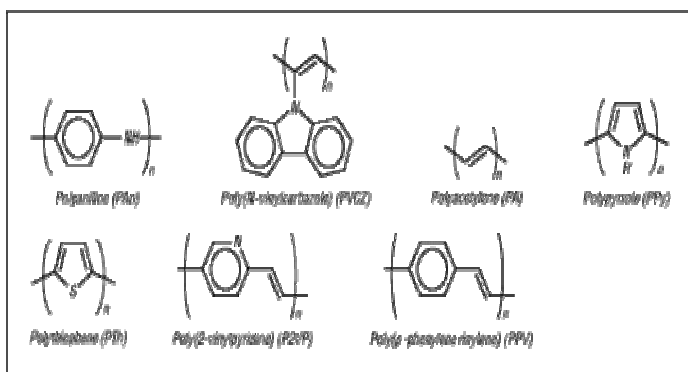


Fig.1. Structure chimique de quelques polymères conducteurs.

3- Développement de revêtements anticorrosion à base de PCI pour la protection de l'acier au carbone

En matière de lutte anticorrosion, on dispose à l'heure actuelle d'une panoplie très large de techniques bien ciblées, mais ils n'en reste pas moins que les dégâts occasionnés sont considérables et tout nouveau remède doit être accueilli avec intérêt.

Deux polymères conducteurs ont été développés et ce en vue de les incorporer dans une formulation de primaires anticorrosion à base de résine époxy.

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence de trois facteurs sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le temps. Ces facteurs sont cités ci-dessous:

- 1- Le temps d'immersion du métal revêtu de primaire dans la solution agressive ;
- 2- le solvant utilisé pour la formulation des primaires, à savoir, le xylène ou le diméthyle formamide (DMF) : le xylène étant le solvant le plus largement employé pour les primaires à base d'époxy mais néanmoins possédant un pouvoir solubilisant des polymères conducteurs plus faible que celui que possède le DMF;
- 3- le polymère conducteur utilisé comme agent anticorrosion, à savoir, le polymère A ou le polymère B. Ce dernier n'est autre que le polymère A substitué par un groupement alkoxy et ce dans le but d'augmenter sa solubilité dans les solvants organiques.

Le polymère A, à l'état non dopé, étant faiblement soluble dans les solvants organiques, et afin d'augmenter cette propriété, nous avons procédé à son dopage en utilisant de l'acide sulfosalicylique 4M.

Le tableau ci-dessous illustre bien le choix des solvants et des polymères utilisés.

Tableau 1 : Solubilité des polymères étudiés en % dans différents solvants [7].

Polymère conducteur non dopés	Méthanol	Ethanol	DMSO	DMF
Polymère A	0	0	0	0
Polymère B	72	73	98	99

DMSO : Diméthyle Sulfoxyde

DMF : Diméthyle Formamide

4- Evaluation du pouvoir inhibiteur des primaires développés

L'efficacité de protection contre la corrosion des primaires formulés a été évaluée sur une nuance d'acier au carbone par spectroscopie d'impédance électrochimique dans un milieu salin agressif (NaCl à 35 g/l), à température ambiante et au moyen d'un potentiostat / galvanostat modèle Autolab, type PGSTAT 20.

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en pyrex conçue spécialement pour l'étude des revêtements et est équipée d'un montage à trois électrodes (Fig.2) :

- une électrode de travail (ET) en acier au carbone sous forme de plaque rectangulaire revêtue du primaire à étudier,
- une électrode de référence au calomel saturé (ECS) muni d'un capillaire de luggin qui permet de minimiser la chute ohmique,
- une électrode auxiliaire (CE) de forme circulaire en acier inoxydable.

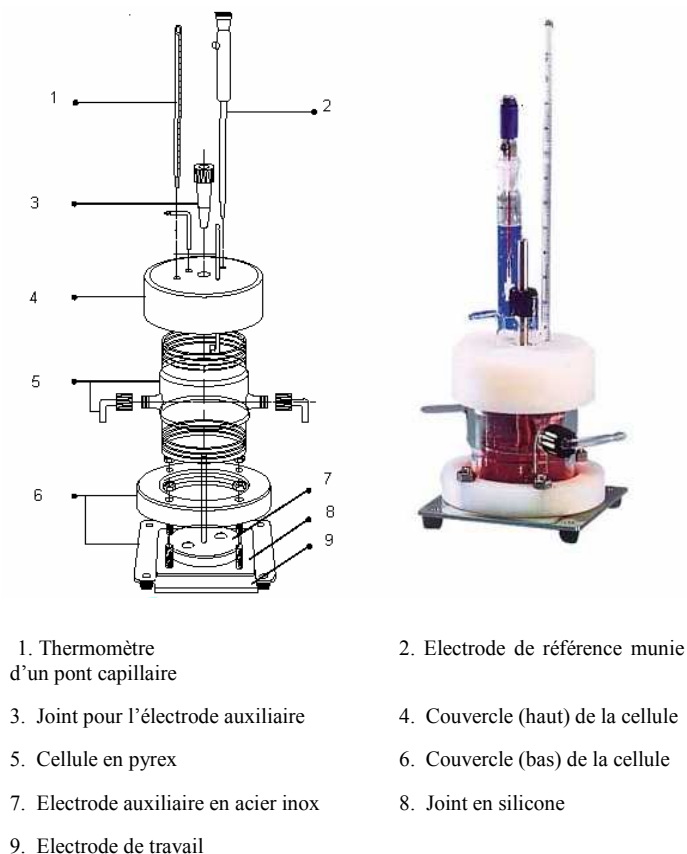


Fig.2. Cellule électrochimique pour l'étude des revêtements

Les systèmes de protection choisis sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : systèmes de protection testés.

systemes de protection	Polymère conducteur	Solvant utilisé
Primaire AX	Polymère A	Xylène
Primaire AD	Polymère A	DMF
Primaire BX	Polymère B	Xylène
Primaire BD	Polymère B	DMF

Lors des tests d'évaluation, nous avons procédé à l'établissement des diagrammes d'impédances (tracé dans le plan complexe de Nyquist) pour tous les systèmes étudiés, (y compris pour le blanc c'est-à-dire le métal nu), et pour un temps d'immersion dans le milieu agressif (NaCl 3.5%) allant jusqu'à 07 jours.

Les conditions opératoires pour le tracé des diagrammes d'impédances sont les suivantes :

- ◆ Domaine de fréquences : 100 KHz à 0.1 Hz.
- ◆ Amplitude : 10 mVolts.
- ◆ Potentiel imposé : potentiel d'abandon pour chaque électrode ($E_i=0$).
- ◆ Surface de l'électrode de travail : 20 cm².
- ◆ Electrolyte : solution de NaCl 35g/l à température ambiante.

4-1- Etude de l'influence du temps d'immersion dans NaCl à 35g/l :

Les mesures ont été effectuées périodiquement (toutes les 24 heures) sur une durée de sept (07) jours. Les diagrammes d'impédance correspondants aux quatre types de primaires testés sont présentés sur les figures 3, 4, 5 et 6.

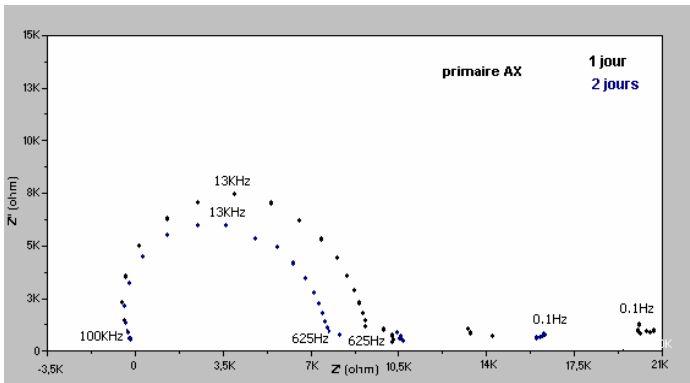


Fig. 3.a

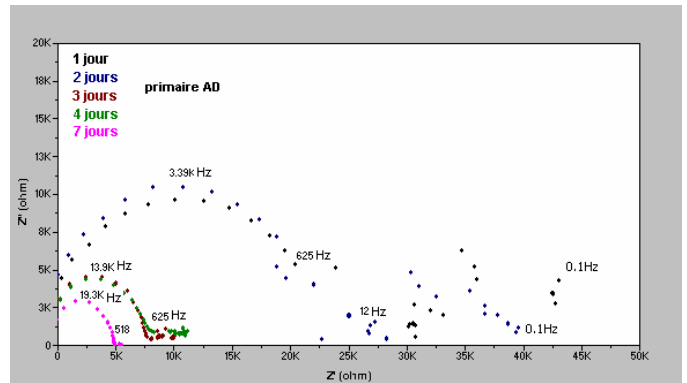


Fig.5. Influence du temps d'immersion sur l'efficacité de protection contre la corrosion de l'acier au carbone dans NaCl (35g/l) par le primaire AD.

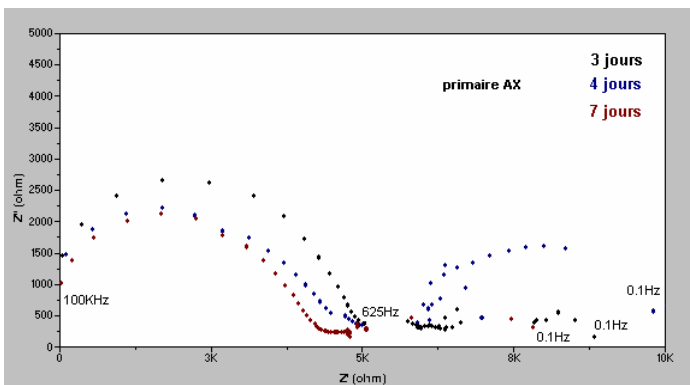


Fig. 3.b

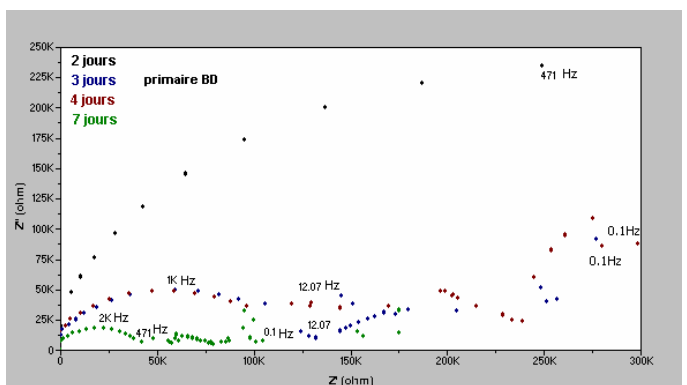


Fig.6. Influence du temps d'immersion sur l'efficacité de protection contre la corrosion de l'acier au carbone dans NaCl (35g/l) par le primaire BD.

Fig.3. Influence du temps d'immersion sur l'efficacité de protection contre la corrosion de l'acier au carbone dans NaCl (35g/l) par le primaire

Les résistances et les capacités des films de primaires sont reportées sur le tableau 3 et 4. Ces grandeurs (R_c et C_c) sont caractéristiques du film du primaire et sont obtenues par traitement de la première boucle apparaissant à haute fréquence du diagramme du Nyquist.

Tableau 3: Valeurs des résistances des films de primaires en fonction du temps d'immersion dans NaCl 35g/l.

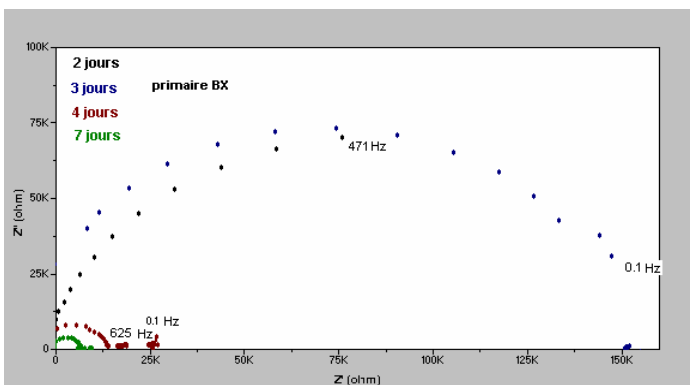


Fig.4. Influence du temps d'immersion sur l'efficacité de protection contre la corrosion de l'acier au carbone dans NaCl (35g/l) par le primaire BX.

systèmes de protection	R_c (Kohm)				
	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	7 jours
Primaire AX	10.1	7.4	5.6	5	4.6
Primaire BX	-	216	166	16.5	7.6
Primaire AD	25	23.8	8.9	8.7	5.5
Primaire BD	-	586	130	124	45

Tableau 4: Valeurs des capacités des films de primaires en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3.5% à 25 °C.

systèmes de protection	Cc (nF)				
	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	7 jours
Primaire AX	0.96	1.02	1.09	1.12	1.55
Primaire BX	-	0.14	0.16	0.39	1.30
Primaire AD	0.27	0.8	1.17	1.28	1.46
Primaire BD	-	0.02	0.09	0.10	0.21

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de protection des primaires étudiés diminue avec l'augmentation de leur temps d'immersion dans NaCl. Cette diminution est à minimiser puisque le primaire est exposé directement au milieu agressif sans être protégé par une couche supérieure d'époxy (absence de topcoat).

4-2- Etude de l'influence du type de solvant utilisé pour la formulation des primaires :

L'influence du type de solvant utilisé pour la formulation des primaires a été mise en évidence en comparant le pouvoir protecteur du même polymère (c'est à dire A ou B) solubilisé dans deux solvants différents, à savoir le xylène ou le DMF. Les diagrammes d'impédance correspondants sont présentés sur les figures 7a et 7b.

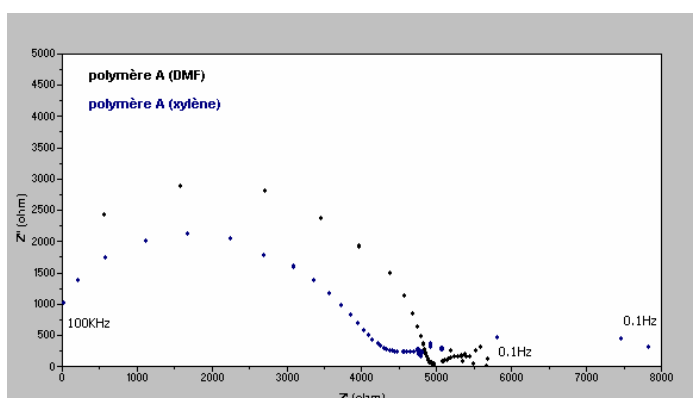


Fig. 7.a

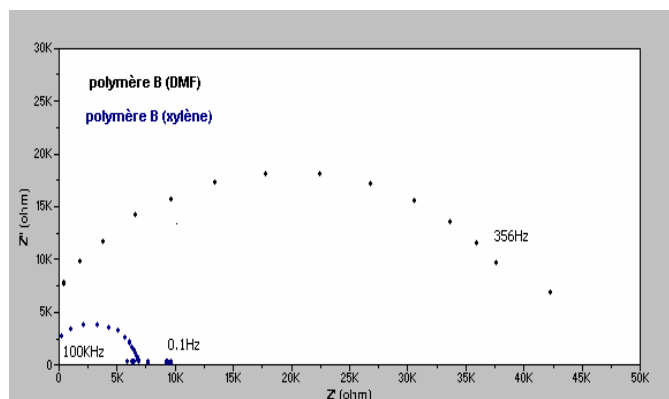


Fig. 7b

Fig.7. Influence du type de solvant sur l'efficacité de protection contre la corrosion de l'acier au carbone après 07 jours d'immersion dans NaCl (35g/l).

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation du diméthylformamide (DMF) dans la formulation des primaires conduit à l'obtention de systèmes de protection contre la corrosion de l'acier au carbone plus efficace comparativement à ceux obtenus avec le xylène. Ceci est certainement dû au pouvoir solubilisant du DMF pour les polymères A et B.

4-3- Etude de l'influence du type de polymère utilisé pour la formulation des primaires :

L'influence du type de polymère incorporé dans la formulation des primaires a été mise en évidence en comparant le pouvoir protecteur des deux polymères (c'est à dire A ou B) solubilisé dans un même solvant, à savoir le xylène ou le DMF. Les diagrammes d'impédance correspondants sont présentés sur les figures 8a et 8b.

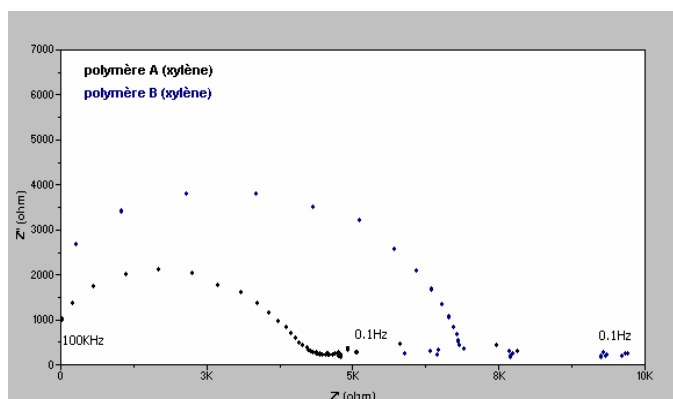


Fig. 8a

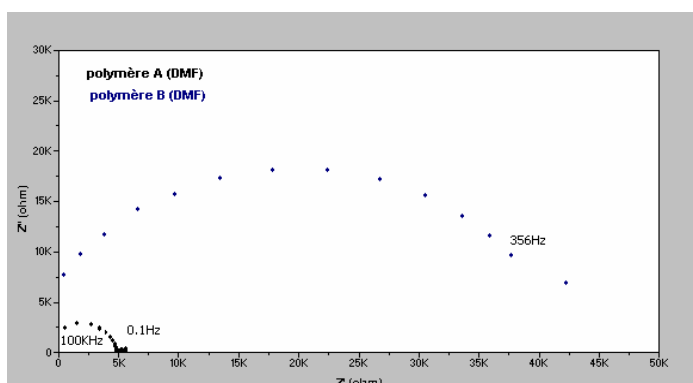


Fig. 8b

Fig.8. Influence du type de polymère sur l'efficacité de protection contre la corrosion de l'acier au carbone après 07 jours d'immersion dans NaCl (35g/l).

Les tests réalisés montrent clairement que les primaires à base du polymère conducteur B conduisent à une meilleure protection contre la corrosion par rapport aux primaires à base du polymère conducteur A et ceci quel que soit le type de solvant utilisé.

5- Conclusion générale :

La confrontation de tous les résultats obtenus conduit à l'importance de recourir à des charges anticorrosion solubles dans le système de solvant choisi. La mouillabilité du substrat par l'agent anticorrosion est en relation directe avec son pouvoir de recouvrement et donc son efficacité à protéger contre toute corrosion.

REFERENCES

- [1] "Corrosion control by organics coatings", Henry Ledheiser Jr, an official NACE publication (1981).
- [2] "Pipe line corrosion and cathodic protection", A. Field manual, by Marshall E. Parker, published by Gulf Publishing Company, 1954.
- [3] "Pipe protection bibliography", N.G. Guy, BHRA, Elsevier Applied Science Publishers, 1987.
- [4] "Internal and external protection of pipe", 7th international conference, London, England, 21-23 September 1987, BHRA sponsoring.
- [5] "Internal and external protection of pipe", 8th international conference, Florence, Italy, 24-26 October 1989, BHRA sponsoring.
- [6] T. Yamamoto, K. Sanechika et A. Yamamoto, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 18 (1980) 9.
- [7] S.K. Dhawan et D.C. Trivedi, J. Appl. Polym. Sci., 58 (1995) 815.