



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature
Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière
Physique
Physique des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
BASMA Hireche & HADJER Ferhat

Le : jeudi 4 juillet 2019

Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de
Cypres (Cupressus Sempervirens. L) sur la corrosion
de l'acier X70 (sans et avec soudure)

Jury :

Pr.	ABDELOUAHED Chala	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	NOUREDDINE Ouhabab	MAA	Université de Biskra	Examineur
Dr.	NAWEL Benyahia	MCB	Université de Biskra	Rapporteur

Dédicace

A ma mère qui m'a initié à la vie, qui m'a appris la modestie

A l'esprit de mon défunt père

A mes belles sœurs : Sara, Zahra, Ladmia, Bothaina

A mes chères frères : Amar, Amir

A ma chère tante : Dr. Hana Bouredji

A toute la famille : Hireche, Bouredji, Ferhat

A Dr. Benyahia Nawel

A mon binôme et ma sœur Hadjer Ferhat

A tous mes amis

A toute promotion " Master " physique Des Matériaux 2019

Je dédie ce modeste travail.

Basma Hireche

Dédicace

Je dédie ce travail

*Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur, mes chères parents
qui ont sacrifié toute leur vie pour m' a soutenu et m' encouragé à réaliser mes rêves
et ambitions.*

Qu' ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

À Mon cher Dr : « Benyahia Nawel »

*À mes sœurs « Hana, Nour El Hoda » et mes frères « Saber,
Yassin, Mouhamed el bachire » et ceux qui ont partagé avec moi tous les
moments d' émotion lors de la réalisation de ce travail.*

Ils m' ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

*À toute la famille Ferhat et Hirech, mes proches et à ceux qui me donnent
de l' amour et de la vivacité.*

À ma chère amie et ma sœur, que Dieu m' a donné « Basma ».

*À tous mes amis « Amina, Bouthina, Donia, Salwa et
Kalthom » qui m' on toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.*

*À ma dixième famille * Master physique Des Matériaux et fondamentale
2019 ».*

À tous ceux que j' aime.

Hadjer Ferhat

Remerciements

*Yesterday is history... tomorrow is mystery... and today is a gift...
that 's why it 's called... present !*

Eleanor Roosevelt

Cette étude a été réalisée dans le Laboratoire de Physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels et Laboratoire de Science et de la Technologie de l'Université Mohamed Khider Biskra.

Tout d'abord, nous remercions "**ALLAH**" Le Tout Puissant de nous avoir donnés le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Nous souhaitons aussi exprimer nos sincères reconnaissances à **Pr. Abdelouahed CHALA**, directeur de Laboratoire Physique des couches minces et applications, pour nous avoir accueilli au laboratoire et pour la confiance qu'il nous a accordée.

Grand merci à Madame **B. Nawel**, nous directeur de thèse, qui a dirigée et suivie nos travaux et qui a toujours su nous faire confiance et nous apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Nous tenons remercier à **Pr. Abdelouahed CHALA** d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Nous témoignons également nos reconnaissances à **Mr. Ouhabab Noureddine**, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos sincères remerciements vont également à tous les enseignants de la Département des Sciences de la Matière Mohamed Khider Biskra. Ainsi qu'à tous les gens de près ou de loin qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Merci infiniment à nos familles et nos amis pour leur soutien et leurs encouragements.

Merci à tous.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Les Pipeline

Figure I.1 : Carte des gazoducs traversant le Sahara Algérienne et la Méditerranée.....	6
Figure I.2 : Schéma du filage sur aiguille permettant d'obtenir un tube sans soudure.....	7
Figure I.3 : Etapes de fabrication des tubes soudés longitudinalement selon le procédé UOE	8
Figure I.4 : Technique de fabrication des tubes soudés en spirale.....	9
Figure I.5 : Soudage manuel des pipelines.....	10
Figure I.6 : a-b) Développement de l'acier des pipelines et leur microstructure dans le temps. Microstructure ferrito-perlitique de l'acier(C) : X42, (d) : X52, (f, g) : X60, (h):X70.(i):X80.....	11
Figure I.7 : Présentation macrographique d'un joint soudé.....	13
Figure I.8 : Microstructures représentatives en métal de base, HAZ et métal soudé.....	14
Figure I.9 : Micrographies optiques d'échantillons. X70 HAZ ; (BF = ferrite bainitique, GBF= ferrite bainitique granulaire).....	14
FigureI.10 : Corrosion uniforme et localisée d'une surface métallique.....	17
Figure I.11 : Quelques formes de corrosion métallique localisée.....	18
Figure I.12 : Corrosion humide d'un métal divalent M dans un électrolyte contenant de l'oxygène.....	20
FigureI.13. : Représentation schématique d'une piqûre sur du fer.....	21
Figure I.14 : Corrosion du fer en milieu contenant l'acide chlorhydrique.....	22

Chapitre II : Les inhibiteurs organiques

Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	32
Figure.II.2 : Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.....	32
Figure II.3 : Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique: molécules amphiphiles : parties hydrophile et hydrophobe.....	34

Figure II.4 : Techniques d'extraction des huiles essentielles et extraits.....	38
Figure II.5 : Méthodes d'extraction des huiles essentielles classique.....	39
Figure II.6 : Méthodes d'extraction des huiles essentielles moderne.	39
Figure II.7 : Distillation par entrainement à la vapeur d'eau	40
Figure II.8 : Classification détaillée de l'ordre des Cupressales.....	42
Figure II.9 : Le Cupressus sempervirens L.....	43
Figure II.10 : Fleurs mâles et femelles, cônes et écorce de Cupressus sempervirens .L....	45
Figure II.11 : Etape de formation de la graine du Cupressus sempervirens L.....	46
Figure II.12 : Aire de répartition du Cupressus sempervirens. L.....	47

Chapitre III : Matériaux et Procédures expérimentales

Figure III.1 : une tige de l'arbre Cupressus sempervirens L, a) Les Cônes séchés et broyés b) Les rameaux séchés.....	59
Figure III.2 : Montage utilisé pour l'extraction des huiles des rameaux et des Cônes.....	60
Figure III.3. Protocole de chromatographie sur couche mince (CCM).....	62
Figure III.4 : Le spectromètre infrarouge (FTIR) de type (FTIR-8400 S).....	64
Figure III .5: Photo des échantillons fournis : (a) sans soudure ; (b) avec soudure.....	66
Figure III. 6 : Les étapes de préparation des échantillons de travail.....	68
Figure III. 7 : Microscope électronique à balayage (MEB) de type (TESCAN VEGA3).....	69
Figure III.8 : a) microduremètre de type Wolpert Wilson Instruments™. b) Principe de dureté Vickers c) Empreinte laissée par un pénétrateur.....	70
Figure III.9 : Montage de la mesure de la célérité des ultrasons.....	72
Figure III.10 : Agitateur et balance avec une précision de quatre chiffres.....	73
Figure III.11 : La technique de la masse perdue.....	73

Figure III. 12 : Le dispositif expérimental pour la technique électrochimique.....	75
Figure III.13 : Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance.....	76
Figure III. 14 : Exemple de courbe Tafel avec les résultats de son traitement.....	78

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV.1 : Photographie des chromatogrammes des extraits des rameaux et des cônes.....	86
Figure IV.2 : Photographie des chromatogrammes des HE rameaux et cônes et les huiles commerciales de Camphre, Cèdre, et Rosemary. (Ether de pétrole /dichlorométhane).....	87
Figure IV.3 : Spectres FTIR de la HE des rameaux.....	88
Figure IV.4 : Spectres FTIR de la HE des cônes.....	89
Figure IV. 5 : Micrographies MEB de l'acier X70 sans soudure.....	91
Figure IV. 6 : Indication des zones reconnaissables de l'acier X70 avec soudure.....	92
Figure IV.7 : Micrographies MEB de la zone fondue l'acier X70 avec soudure.....	93
Figure IV.8 : L'évolution des valeurs de la microdureté $HV_{0.5/10}$ de l'acier X70 soudé	95
Figure IV.9. L'évolution de la microdureté $HV_{0.5/10}$ de la zone fondue de l'acier X70 soudé.....	96
Figure. IV.10 : Diagrammes de Nyquist de l'acier X70 avec et sans soudure dans HCl 1M.....	98
Figure. IV.11 : Diagrammes d'impédance de l'acier X70 avec et sans soudure dans HCl 1M en présence et en absence d'HE : a- représentation de Nyquist et b- représentation de Bode.....	99
Figure. IV.12 : Les courbes de Tafel de l'acier X70 (SS1 et AS1) dans HCl 1M sans HE.....	101
Figure. IV.13 : Les courbes de Tafel de l'acier X70 (SS et AS) dans HCl 1M sans et avec HE.....	101

Figure IV.14 : Les courbes de polarisation (Tafel) et d'impédance de l'acier X70 : Soudé et sans soudure en milieu (1M) HCl en absence et en présence des HE.....	102
Figure IV.15 : L'efficacité des'HE contre la corrosion de X70 (avec et sans soudure) dans HCl (1M) : a et b par la méthode d'impédance, c et d par la méthode de polarisation	103
Figure IV.16 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'HE des rameaux dans 1(M) HCl sur les deux échantillons.....	106
Figure IV.17 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'HE des cônes dans 1(M) HCl sur les deux échantillons.....	106
Figure IV.18 : Vu d'ensemble sur la variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité.....	107
Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption d'HE des rameaux et des cônes de X70 avec et sans soudure dans 1 M HCl selon le modèle de Langmuir.....	109
Figure IV.20 : La morphologie de la surface de l'acier X70 immergée dans (1M) HCl pendant 24h d'immersion. (a) l'acier sans soudé sans produit de corrosion, (b) l'acier soudé sans produit de corrosion, (c) l'acier sans soudé en absence d'inhibiteur, (d) l'acier soudé en absence d'inhibiteur.....	110
Figure IV.21 : La morphologie de la surface de l'acier X70 soudé immergée dans (1M)HCl pendant 24h d'immersion., (a) l'acier sans soudé en absence d'inhibiteur, (b) l'acier soudé en absence d'inhibiteur, (c), (d) l'acier sans soudé et soudé en présence l'inhibiteur (HE des rameaux), (e), (f) l'acier sans soudé et soudé en présence l'inhibiteur (HE des cônes).....	111

LISTE DES EQUATIONS

Chapitre I : Les Pipeline

$\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH} + \text{H}^+$	Eq I. 1.....	19
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	Eq I.2.....	19
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Eq I.3.....	19
$\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH} + \text{H}^+$	Eq I.4.....	20
$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_{2(aq)} + \text{H}_{2(g)}$	Eq I.5.....	22
$\text{Fe} + 2\text{H}_{(aq)}^+ + 2\text{Cl}_{(aq)}^- \rightarrow 2\text{Fe}_{(aq)}^{+2} + 2\text{Cl}_{(aq)}^- + \text{H}_{2(g)}$	Eq I.6.....	23
$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2$	Eq I.7.....	23
$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeOOH}$	Eq I.8.....	23

Chapitre III : Matériaux et Procédures expérimentales

$R = \left(\frac{m}{m_0}\right) \times 100$	Eq III.1.....	62
$D = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$	Eq. III. 2.....	62
$R_f = \frac{\text{Hauteur de tache}}{\text{Hauteur du front du solvant}}$	Eq. III. 3.....	64
$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{9.80665 d^2}$	Eq. III. 4.....	71
$E = \rho * V_t^2 * \frac{(3V_l^2 - 4V_t^2)}{(V_l^2 - V_t^2)}$	Eq. III. 5.....	72
$\vartheta = \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{2(V_l^2 - V_t^2)}$	Eq. III. 6.....	72
$V_L = \frac{2e}{\tau_L}$	Eq. III. 7.....	72
$V_T = \frac{2e}{\tau_T}$	Eq. III. 8.....	72
$\rho = \frac{m}{V}$	Eq. III. 9.....	72
$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{St}$	Eq. III. 10.....	75

$\Delta m = m_i - m_f$	Eq. III. 11.....	75
$E(\%) = \frac{V_{HCl} - V_{HCl(inh)}}{V_{HCl}} \times 100$	Eq. III. 12.....	75
$Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$	Eq. III. 13.....	77
$V_{corr} = \frac{I_{corr} \times M \times t}{nF\rho}$	Eq. III. 14.....	78
$I_{corr} = \frac{ b_a b_c }{(2.303 \times R_p(b_a + b_c))}$	Eq. III. 15.....	78
$\eta_{pol} = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100$	Eq. III. 16.....	79
$\theta = \frac{\eta_{pol} \%}{100}$	Eq. III. 17.....	79

Chapter IV : Résultats et Discussions

$\left(\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}\right)$	Eq.IV.1	108
---	---------	-----

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Les Pipeline

Tableau I.2 : Les principaux facteurs de corrosion.....	16
--	----

Chapitre II : Les inhibiteurs organiques

Tableau II.1 : Classification systématique de Cupressus sempervirens L.....	43
--	----

Tableau II.2 : Composition chimique de l'HE de Cupressus sempervirens (les rameaux et les cônes) par CG-SM.....	49
--	----

Tableau II.3 : composé majoritaire, proportion et familles.....	50
--	----

Chapitre III : Matériaux et Procédures expérimentales

Tableau III.1 : Table spectroscopique des liaisons FTIR simplifiée (classement par fonction).....	65
--	----

Tableau III.2 : Composition chimique des différents constituants de l'acier X70.....	66
---	----

Tableau III. 3 : Caractéristiques techniques de la fraiseuse verticale PMO FV 2.5.....	67
---	----

Tableau III.4 : Méthodes et paramètres des essais électrochimiques.....	75
--	----

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV. 1 : Les Propriétés organoleptiques de l'HE de Cupressus sempervirens. L (les rameaux).....	83
---	----

Tableau IV. 2 : Propriétés organoleptiques de l'HE de Cupressus sempervirens. L (les cônes).....	84
---	----

TableauIV.3 : Paramètres physico- chimiques de l'HE de Cupressus sempervirens L. Huile essentielle (les rameaux).....	84
--	----

TableauIV.4 : Paramètres physico- chimiques de l'HE de Cupressus sempervirens L. Huile Essentielle (les Cônes).....	84
--	----

Tableaux IV. 5 : Fractionnement par CCM des extraits HE (des rameaux et des cônes) dans le système d'élution.....	85
--	----

Tableaux IV.6 : Fractionnement par CCM des extraits dans le système d'élution.....	86
---	----

Tableaux IV. 7 : composé chimique majoritaire de l'huile essentielle.....	88
Tableau IV.8 : Les valeurs de la microdureté HV_{0.5/10} de l'acier X70 non soudé.....	94
Tableau IV.9 : valeurs de la microdureté HV_{0.5/10} de la ligne transversale de X70 soudé.....	94
Tableau IV.10 : Valeurs de la microdureté HV_{0.5/10} de la zone fondu de X70 soudé...	95
Tableau IV.11 : Valeurs des modules élastiques E, ν de l'acier X70 sans et avec soudure	97
Tableaux IV.12 : Paramètres de polarisation de l'acier X70 en milieu HCl 1M en présence et en absence des HE.....	100
Tableau IV.13 . Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices en absence et en présence de l'inhibiteur d'HE des rameaux.....	104
Tableau IV.14 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices en absence et en présence d'HE des Cônes.....	105
Tableaux. IV.15 : La valeur de R^2 et la constante d'adsorption K_{ads} de différentes isothermes.....	108

LISTE DES ABREVIATIONS

Symboles	Signification	Unité
STC	Systèmes de Transport par Canalisation	/
TSS	Les tubes formés sans soudure	/
API	American petroleum Institute	/
TM	Thermomécanique	/
ACC	Refroidissement accéléré	/
ACC /DQ	Refroidissement accéléré et d'une trempe	/
MB	Métal de base	/
ZAT	Zone Affectée Thermiquement	/
ZF	zone fondue	/
ZL	La zone de liaison	/
BF	ferrite bainitique	/
GBF	ferrite bainitique granulaire	/
HCl	Acide Chlorhydrique	/
ISO	Organisation internationale de normalisation	/
NACE	National Association of Corrosion Engineers	/
AFNOR	Agence français de normalisation	/
HE	Huile essentiel	/
HD	Hydro-Distillation	/
SD	La distillation par entraînement à la vapeur	/
MHG	Hydro-diffusion et gravité par micro-onde	/
CG-SM	La Chromatographie gazeuse Spectrométrie de masse	/
CCM	Chromatographique sur couche mince	/
m	masse d'huile essentielle	(g)
m ₀	masse de la matière végétale sèche	(g)
R	Rendement de l'huile essentielle	(%)
m ₃	masse du pycnomètre (éprouvette vide)	(g)
m ₁	masse du pycnomètre et de l'eau	(g)
m ₂	masse du pycnomètre et de l'huile essential	(g)
EP (C ₆ H ₁₄)	Ether de pétrole	/

CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane	/
R _f	rapport frontal	(%)
FTIR	Spectromètre infrarouge	/
IR	Les spectres infrarouges	/
F	forte.	/
M	Moyenne	/
O-H _{libre}	sans liaison hydrogéné	/
O-H _{lié}	avec liaison hydrogéné	/
C _{tri}	correspond au carbone trigonal (engagé dans une double liaison)	/
C _{tét}	correspond au carbone tétragonal (engagé dans quatre liaisons simples)	/
η _{POL}	l'effet inhibiteur	/
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	/
HNO ₃	Acide nitrique	/
H _V	dureté Vickers	[kg _f mm ⁻²]
F	Force appliquée	(N)
d	Moyenne des diagonales de l'empreinte.	(mm)
g	Accélération terrestre (g=9.80665)	m.s ⁻²
E	module d'Young	(N/ m ²)
ν	coefficient de poisson	(%)
V _l	la vitesse de propagation longitudinale	(μs)
V _t	la vitesse de propagation transversale	(μs)
ρ	la masse volumique	(g/cm ³)
V _{corr}	Vitesse de corrosion	(g/mm ² .h)
S	Surface de l'échantillon	(mm ²)
t	temps de l'expérience	(h)
Δm	différence de masse	(g)
m _i	la masse de l'échantillon avant l'immersion	(g)
m _f	la masse de l'échantillon après l'immersion	(g)
V _{HCl}	Vitesse de corrosion en milieu acide sans inhibiteur	(g/mm ² .h)
V _{inh}	Vitesse de corrosion avec inhibiteur	(g/mm ² .h)

SIE	Spectroscopie D'impédance Electrochimique	/
ECS	électrode au calomel saturé	/
ET	électrode de travail	/
Z_{Re}	Partie réelle de l'impédance	($\Omega.cm^2$)
Z_{im}	Partie imaginaire de l'impédance	($\Omega.cm^2$)
E_{cor}	potentiel de corrosion	(mV/ECS)
β_a, β_c	pentés anodiques et cathodiques	(mV/décade)
I_{cor}	densité de courant de corrosion	(A/cm ²)
E%	Efficacité inhibitrice	(%)
C_{inh}	concentration de l'inhibiteur	(g/l)
R_p	résistance de polarisation	($\Omega.cm$)
M	masse atomique du fer=55.85	(g/mole)
F	constante de Faraday (96500)	(coulombs / mole)
θ	Le recouvrement de la surface	/
FPA	ferrite proeutectoïde allotriomorphe	/
PF	ferrite polygonale	/
WF	ferrite de Widmanstätten	/
AF	ferrite aciculaire	/
B	bainite	/
QFP	quasi polygonale	/

Table des matières

Introduction générale	I
------------------------------------	---

Chapitre I : Les pipelines

I. Introduction.....	4
I.1 Généralités sur les pipelines.....	5
I.1.1 Histoire des pipelines.....	5
I.1.2 Fabrication des pipelines.....	6
I.1.2.1 Les tubes formés sans soudure (TSS).....	6
I.1.2.2 Les tubes soudés sous forme longitudinale.....	7
I.1.2.3 Les tubes soudés sous la forme en spirale.....	8
I.1.3 Evolution mécanique et microstructurale des aciers de pipelines.....	10
I.1.4 La zone soudée des pipelines.....	12
I.1.4.1 Définition.....	12
I.1.4.2 La microstructure de la soudure des pipelines l'acier X70 soudé.....	13
I.2 Généralités sur la corrosion des pipelines.....	14
I.2.1 Définition de la corrosion.....	14
I.2.2 Les facteurs de la corrosion.....	15
I.2.3 Les formes de corrosion.....	16
I.2.3.1 Corrosion uniforme.....	17
I.2.3.2 Corrosion localisée.....	17
I.2.4 La corrosion des pipelines.....	18
I.2.5 Mécanismes de dissolution de l'acier en milieu HCl.....	22

Chapitre II : Les inhibiteurs organique

II.1	Introduction.....	30
	Les inhibiteurs.....	30
II.2.1	Définition et fonctions essentielles	30
II.2.2	Utilisations industrielles courantes.....	31
II.2.3	Les classes d'inhibiteurs.....	31
II.2.4	Les inhibiteurs organiques.....	33
II.2.5	Comportement des inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	35
	Les Huiles essentielles (HE).....	36
II.3.1	Définition.....	36
II.3.2	Les modes d'extraction.....	37
II.3.3	Distillation par entraînement à la vapeur d'eau.....	40
II.3.4	Contrôle de qualité de l'HE.....	41
	Généralité sur le Cyprès Vert (Cupressus Sempervirens).....	41
II.4.1	Classification systématique et Taxonomie.....	42
II.4.2	Description de la plante.....	43
II.4.3	Répartition géographique.....	46
II.4.3.1	Dans le monde.....	46
II.4.3.2	En Algérie.....	47
II.4.4	La composition chimique d'HE de Cyprès Vert (Cupressus Sempervirens).....	48
II.4.5	Domaines d'utilisation de Cyprès Vert (Cupressus Sempervirens).....	51

Chapitre III : Matériaux et Procédures expérimentales

III.1	Introduction.....	58
III.2	Extraction des huiles essentielles.....	58

III.2.1	La Matière végétale.....	58
III.2.2	La méthode d'extraction des huiles essentielles.....	58
III.3	Caractérisation des huiles essentielles.....	60
III.3.1	Les propriétés physico-chimiques et organoleptiques.....	60
III.3.1.1	Le rendement.....	61
III.3.1.2	La Densité.....	61
III.3.2	La chromatographie sur couche mince.....	61
III.3.2.1	Protocole de séparation par CCM.....	62
III.3.3	Spectromètre infrarouge (FTIR).....	63
III.4	Les étapes de préparation des échantillons de travail.....	66
III.5	Caractérisation des échantillons de travail.....	68
III.5.1	Examen Métallographique.....	68
III.5.2	Essai de la microdureté Vickers (Hv).....	69
III.5.3	Caractérisation par ultrason.....	70
III.6	Les tests de corrosion.....	72
III.6.1	La préparation des solutions.....	72
III.6.2	Technique de la masse perdue.....	73
III.6.3	Les courbes de polarisation.....	74
III.6.4	Courbes de polarisation (Méthode de Tafel).....	77
III.6.5	Caractérisation des échantillons après les tests de corrosion.....	78

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.6.5	Objectif.....	83
IV.2	Caractérisation de l'inhibiteur organique.....	83
IV.2.1	Propriétés Organoleptique.....	83

IV.2.2	Propriétés physico-chimique.....	84
IV.2.3	Analyse des chromatogrammes par CCM.....	85
IV.2.4	Analyse par spectrométrie infra rouge (FTIR).....	88
IV.3	Caractérisation des aciers X70.....	90
IV.3.1	Etude structurale.....	90
IV.3.2	Essai de la microdureté	94
IV.3.3	Les modules élastiques E, ν	96
IV.4	Tests de corrosion	98
IV.4.1	Essais électrochimique de l'acier X70.....	98
IV.4.1.1	Courbes d'impédance	98
IV.4.1.2	Les courbes potentiodynamique.....	100
IV.4.1.3	L'effet de la soudure et des HE sur la corrosion de X70.....	102
IV.4.2	Mesure de la masse perdue.....	104
IV.4.2.1	Les isothermes de Langmuir.....	107
IV.5.	Carctérisation des produit de corrosion.....	110
IV.5.1	Micrographie.....	110
	Conclusion Générale.....	116
	Annexes.....	120

Introduction Générale

Introduction générale

Motivation

Les *pipelines* sont des outils essentiels pour le transport des hydrocarbures à haut débit sur de grandes distances. Ils sont utilisés comme l'un des plus pratiques méthodes de tarification et à moindre coût depuis 1950[1].

Les aciers sont les plus couramment employés dans les applications industrielles. Leurs propriétés mécaniques sont étroitement liées à la microstructure de l'alliage, donc à sa composition et aux traitements thermiques appliqués. Enfin, leurs faibles coûts relativement par rapport aux autres matériaux présentent un grand intérêt pour leurs utilisations plus particulièrement dans la fabrication des pipelines.

Mais ce dernier souffre de sérieux problèmes en particulier la corrosion qui fragilise les zones soudés et les zones qui présentent des défauts structurale et de fabrication.

La corrosion a un impact significatif sur l'économie pétrolier qui comprend des millions de kilomètres de canalisation de pipelines, surtout les pays industriels, qui souffrent du problème à près de 6 milliards de dollars de l'économie américaine en raison des pertes de l'industrie des pipelines. D'autres parts, les pertes des produits transportés par ces *pipelines* qui résultent beaucoup d'accidents qui mènent à des pertes énormes [2].

Selon une autre étude, le taux de la corrosion en fer d'environ est presque 5 tonnes par seconde dans le monde [3]. C'est pour cela, l'évaluation de la corrosion des pipelines est particulièrement importante parce que la corrosion peut entraîner des pertes économiques et humaines [4].

En termes de protection, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques pour assurer la protection des matériaux métalliques lorsqu'ils sont utilisés dans l'environnement acide .Beaucoup d'études sur la corrosion acide ont été réalisées, comme l'acide chlorhydrique, cet acide est largement utilisé dans de nombreux processus indésirables car il comprend l'agent qui conduit à la corrosion sur l'acier [5].

Cependant, certains inhibiteurs présentent des substances toxiques avec des prix élevé, donc une nouvelle génération de réglementation environnementale exige la protection contre la corrosion par des inhibiteurs non toxiques [6-9].

En conséquence, l'utilisation des huiles essentielle extraites de divers parties des plantes (rameaux, graines, feuilles, cônes...ect) comme inhibiteurs de corrosion verts

Introduction générale

reçoivent une forte préférence. Ce qui mène les scientifiques à de nombreuses et sophistiquées études de recherche dans ce domaine.

Le Cyprès *C. Sempervirens* est un genre d'arbres sempervirents de la famille des Cupressacées. Réparties dans le bassin méditerranéen, les huiles essentielles de cette plante utilisées dans le domaine de la médecine et contiennent les propriétés des antioxydants, car elles sont riches en éléments chimiques tels que l' α -Pinène, le Terpinolène, le Delta-3-caréne, le Cedrol....ect.

Sur cette base, notre objectif dans ce travail est porté sur l'étude de l'efficacité inhibitrice des huiles essentielles des rameaux et des cônes du *Cupressus Sempervirens.L*, sur la corrosion de deux parties de l'acier des *pipelines* de type X70(sans et avec soudure) dans milieu acide chlorhydrique HCl. Pour ce faire nous avons utilisé plusieurs techniques de mesures et méthodes de caractérisations : les techniques électrochimiques (courbes de polarisation et courbe d'impédance), la méthode de la masse perdue, le microscope électronique à balayage (MEB), la micro-duremètre, la spectroscopie infrarouge FTIR.

Organisation du mémoire

La partie principale de ce mémoire est composée de quatre chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à l'étude théorique des *pipelines*, de l'état de la corrosion dans l'industrie pétrolière, et de leurs méthodes de fabrication.
- Le deuxième chapitre contient deux parties, la première traite la protection contre la corrosion par les inhibiteurs organique y compris les huiles essentielles et leurs méthodes d'extractions, la seconde partie sera consacré à la description, la composition chimique et le domaine d'application de notre plante choisie le Cyprès (*Cupressus Sempervirens. L*).
- Le troisième chapitre résume les méthodes et les techniques expérimentales utilisées au sein de cette étude.
- Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenu lors de ce travail à savoir : la caractérisation des huiles essentielles de la plante choisie, la caractérisation de l'acier X70, enfin la tenue de l'acier X70 avec et sans soudure à la corrosion.

Chapiter I

Les Pipelines

I. Introduction

Les pipelines sont utilisés comme l'un des plus pratiques et des plus basses méthodes de tarification pour les grands transports de pétrole et de gaz depuis 1950 [1].

Jusqu'à présent ce moyen de transport, jouent un rôle important dans les industries du pétrole et du gaz, puisque il est peut-être le plus économique et le plus efficace moyens de transport des fluides à grande échelle pour le pétrole brut et le gaz naturel [10].

En effet, un pipeline se caractérise tout d'abord par sa ligne qui est constituée de tubes d'acier pouvant résister à une pression de 100 bars environ, son diamètre courant est compris entre 15 cm à 1 mètre, son épaisseur varie de 4 à 13 mm. La profondeur d'enfouissement dans le sol varie de 0,6 à 1 mètre selon son ancienneté et ses lieux de passages. La réalisation d'un pipeline met en jeu des investissements considérables.

Puis, un pipeline présente de nombreux avantages, dont certains sont décisifs, par rapport aux autres moyens de transport, il s'agit de :

- Un mode de transport massif, environ 60.106 L/Jours, il permet un fonctionnement sans interruption, 24/24 heures sur 365 jours par an.
- Un mode de transport à haut degré de sécurité avec moins de deux incidents pour dix milles kilomètres de pipelines par an, il offre de plus l'intérêt majeur de ne pas encombrer les infrastructures de surface, contrairement à tous les autres modes de transport ce qui est un gage d'efficacité énergétique.
- Le mode de transport massif le moins coûteux sur longue distance et pour des volumes élevés [11].

En outre, les métaux et les alliages se distinguent par un ensemble de propriétés avantageuses, mais ils possèdent des inconvénients dus à leur instabilité au contact de certains milieux, conduisant à la diminution de leur résistance à la corrosion et dont les coûts imputables à ses conséquences sont énormes, surtout dans les pays industrialisés [12].

La corrosion est un problème inévitable dans les industries pétrolières en raison des conditions de travail compliquées telles que la haute pression, valeur du pH, température élevée, écoulement poly phasique et concentrations en ions, Il est donc impossible d'éviter les dégâts [13].

I.1 Généralités sur les pipelines

Un pipeline est un mot anglais qui signifie une canalisation formée par un ensemble de tubes en acier soudés bout à bout, destinée à l'acheminement des matières gazeuses ou liquides et permettant ainsi l'échange de produits entre raffineries, dépôts pétroliers et installations portuaires.

Ces tubes sont souvent revêtus extérieurement et voir même intérieurement, et presque toujours enterrées sauf dans certaines régions ; Avec une longueur qui peut varier de quelques kilomètres à des centaines de kilomètres, voire des milliers de kilomètres. Très souvent les pipelines sont interconnectés entre eux pour former un réseau parfois très dense, formant une sorte de « toile d'araignée ».

Selon le produit transporté, les pipelines sont nommés différemment. On peut citer les principaux systèmes de transport par pipeline suivantes :

- Les gazoducs pour le transport du gaz naturel.
- Les oléoducs pour le transport du pétrole et des hydrocarbures liquides.
- Les aqueducs, conduites ou émissaires utilisés pour l'eau douce et l'irrigation [14].

I.1.1 Histoire des pipelines

Ce mode de transport fut utilisé pour la première fois, aux États-Unis en 1865 pour évacuer la production d'un gisement. Depuis, l'emploi des pipelines s'est généralisé, d'abord aux États-Unis, puis dans le reste du monde [15].

En 1964, SONATRACH lance la construction du premier oléoduc algérien OZ1, d'une longueur de 805 km, il relie Haoud El Hamra à Arzew.

En 1966, l'oléoduc OZ1, est mis en service permettant d'augmenter les capacités de l'Algérie en production et d'acheminement des hydrocarbures de près de 30 % [16].

Au jour d'aujourd'hui SONATRACH exploite un réseau de transport par canalisation des hydrocarbures (Pétrole Brut, Condensat, Gaz Naturel et Gaz Liquéfié) composé de 22 Systèmes de Transport par Canalisation (STC) d'une longueur totale de près de 20 927 km [17].



Figure I.1 : Carte des gazoducs traversant le Sahara Algérienne et la Méditerranée [18].

I.1.2 Fabrication des pipelines

La diversité de matières transportées (gaz, pétrole, et ces dérivés..) par les réseaux des pipelines incite un développement au cours du temps de leurs techniques de fabrication avec une multiplicité des diamètres et des épaisseurs de tubes. En distingue trois techniques de fabrication :

- Les tubes formés sans soudure.
- Les tubes soudés sous forme longitudinale.
- Les tubes soudés sous la forme en spirale [19].

I.1.2.1 Les tubes formés sans soudure (TSS)

Les tubes sans soudure sont obtenus par laminage à chaud (le laminage est un procédé de déformation plastique continue, obtenue par les cylindres du laminoir).

En conséquence le laminage en passes successives peut produire une forte réduction d'épaisseur. Ainsi il modifie la structure cristalline primaire du lingot, affine le grain, homogénéise la composition et améliore les caractéristiques, surtout dans le sens

longitudinal, en raison de l'orientation donnée aux structures cristallines. Dans le laminage à chaud, la température du matériau est choisie de façon à obtenir les caractéristiques plastiques optimales. Le laminage à froid se fait à la température ambiante et nécessite une abondante lubrification. L'importance de la variation de section à chaque passe est limitée. Les principales étapes de fabrication de ce type de tube comportent :

- Le passage par un ensemble de laminoirs à tubes
- Le parachèvement des tubes (traitement thermique, filetage tubes et manchons).

Le métal est contenu entre la filière et l'aiguille. On obtient un tube monobloc sans soudure. Il existe une variante dite filage sur nez d'aiguille où l'aiguille est fixe (Figure I.2). Les tubes formés sans soudure, sont généralement de petits diamètres 16" à 24" (406.4mm à 609.6mm), selon les pays.

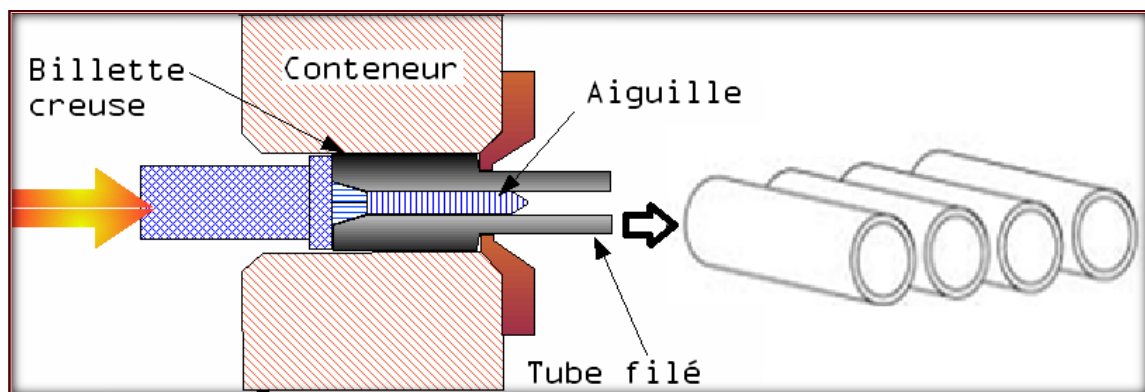


Figure I.2 : Schéma du filage sur aiguille permettant d'obtenir un tube sans soudure [20].

I.1.2.2 Les tubes soudés sous forme longitudinale

Les tubes de grand diamètre soudés longitudinalement sont fabriqués selon le procédé "UOE", désignation qui reprend la variation de forme au cours de la fabrication ; le croquage, la forme « U », la forme « O » et enfin l'expansion. Ce procédé comporte trois étapes principales qui sont : (Figure I.3)

- **Le croquage et le formage** en forme U ou en forme O.
- **Le soudage** : réalisé par la technique de soudage à l'arc sous flux à l'aide de tête soudeuse automatique, les soudures intérieures et extérieures grandissent longitudinalement sur une trajectoire d'une ligne droite, généralement le cordon intérieur est réalisé le premier.
- **L'expansion-calibrage** : les tubes après être soudés sont soumis à une expansion mécanique ou hydraulique qui leur fait subir une augmentation de diamètre de 1 à 1.5 % pour l'obtention des tubes de section parfaitement circulaire [20].

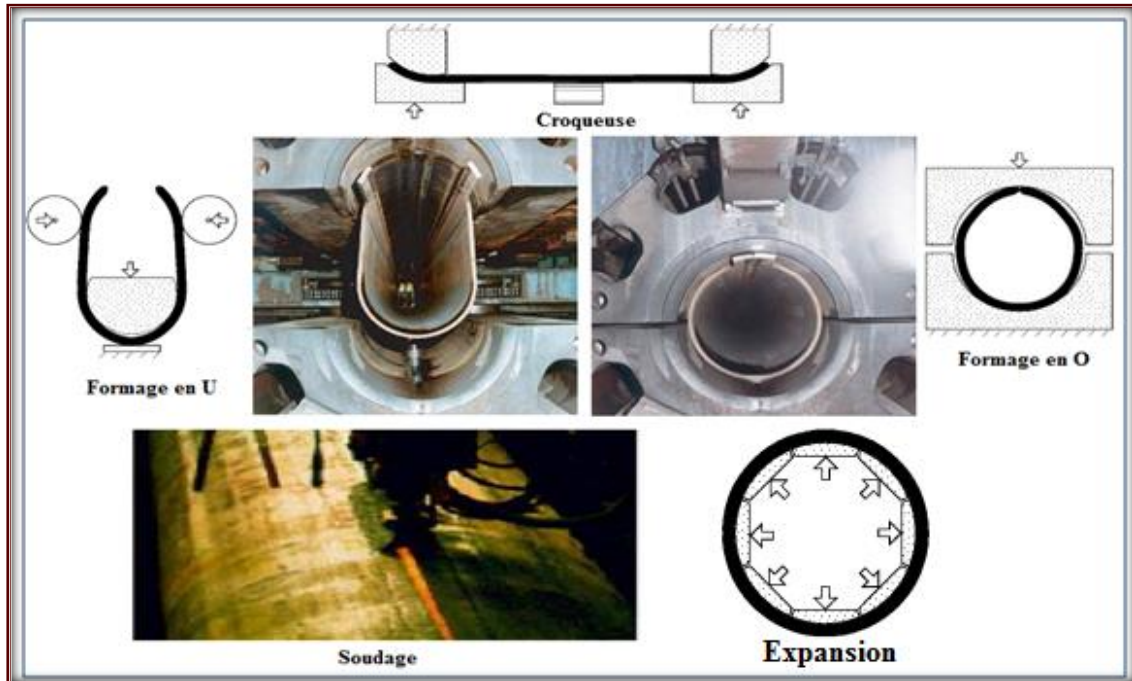


Figure I.3 : Etapes de fabrication des tubes soudés longitudinalement selon le procédé UOE [20].

I.1.2.3 Les tubes soudés sous la forme en spirale

La fabrication des tubes soudés en spirale est réalisée en continu sur des machines à souder. Après déroulement de la bobine en bande par un train d'entraînement, la tôle est poussée dans la cage de formage ou elle subit une déformation de cintrage sous l'action d'un vérin. L'enroulement des tubes en spirale permet d'obtenir des tubes calibrés sans avoir besoin de recourir à des étapes de fabrication supplémentaires telles que l'expansion ou le calibrage. De ce fait, le tube précontraint lors de la phase de pliage, le restera par la suite. Pour des épaisseurs de paroi au-dessus de 20 mm, on utilise habituellement des tôles fortes. Ce procédé permet une exploitation économique et optimale de la largeur de bande, de par le rapport largeur de bande-diamètre allant jusqu'à environ 2,2 [21].

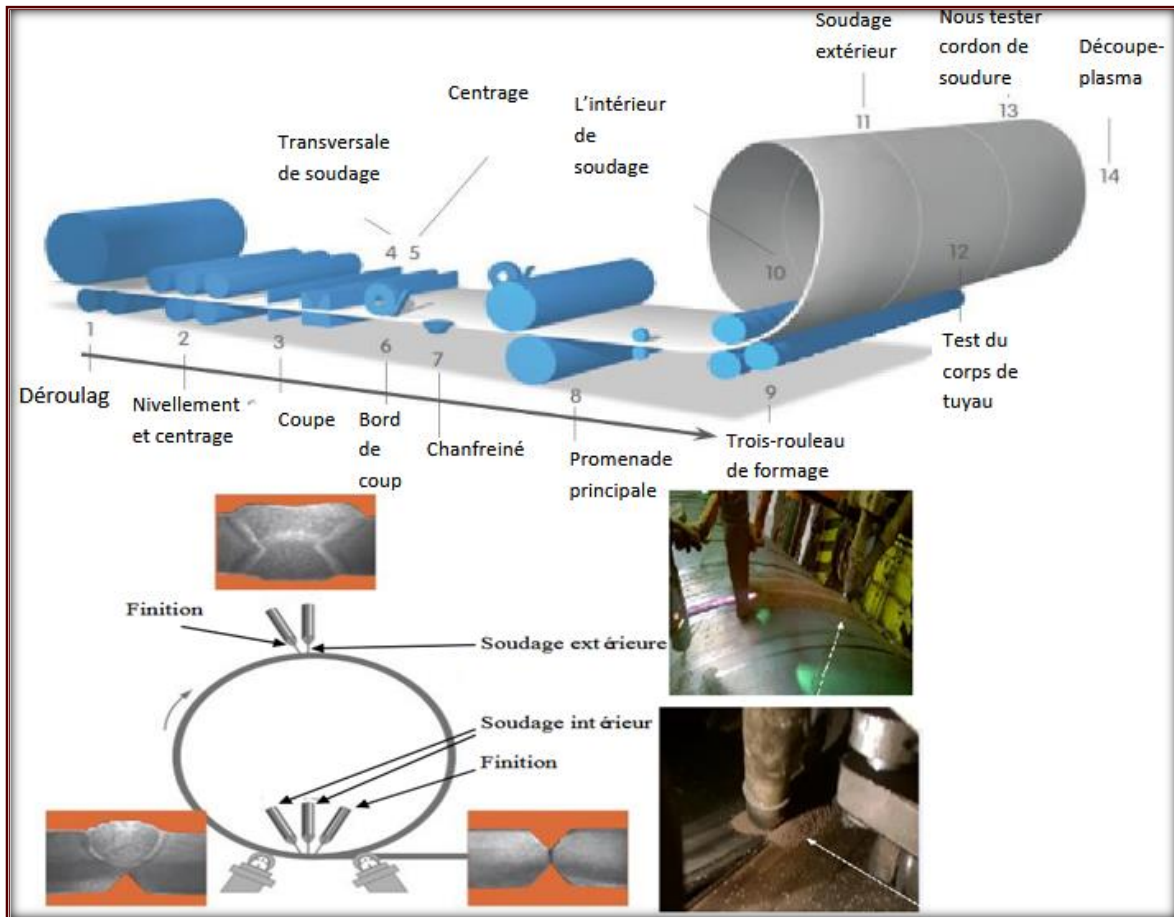


Figure I.4 : Technique de fabrication des tubes soudés en spirale [21].

Le soudage manuel réalisé à COSIDER sur les assemblages et la réparation de canalisation de transport de gaz sont préférentiellement effectués par **l'arc électrique à l'électrode enrobée**.

Les électrodes utilisées se diffèrent par leurs particularités technologique, le type et l'épaisseur de l'enrobage, la composition chimique de l'âme et de l'enrobage, le caractère de laitiers, les propriétés mécaniques du métal du cordon et le moyen l'adhérence de l'enrobage à l'âme de l'électrode. La matière composant l'enrobage assure trois fonctions : métallurgique, électrique et physique. En construction des pipelines, on utilise plus particulièrement les électrodes à enrobage cellulosique pour la soudure dite : méthode descendante. Elles permettent d'obtenir une bonne pénétration. Les électrodes à enrobage rutile se distinguent par leur aptitude à réaliser des soudures par la technique montante sur des tubes de petits diamètres. Enfin les électrodes basiques présentent de meilleures qualités mécaniques et notamment la résilience [14].



Figure I.5 : Soudage manuel des pipelines [23].

I.1.3 Evolution mécanique et microstructurale des aciers de pipelines

L'une des exigences du cahier des charges que doit remplir l'acier destiné à la fabrication des pipelines est la réconciliation des propriétés d'emploi ; une limite d'élasticité maximale, une bonne ténacité, ainsi qu'une bonne soudabilité, une bonne résistance à la corrosion et un faible coût de revient. Pour répondre à toutes ces exigences la classe des aciers à passer par plusieurs étapes de performance et nuances d'API 5 L X42 à API 5 L X100.

En effet, le développement des transports à grande distance de quantités importantes d'hydrocarbures a nécessité l'emploi des tubes de grands diamètres, exploités à des pressions plus élevées. Pour éviter d'atteindre des épaisseurs difficiles à souder et faire des économies d'acier, on a eu recours à de nouvelles nuances à caractéristiques mécaniques améliorées. C'est ainsi qu'on a vu apparaître les grades API 5L X60, API 5L X65, API 5L X70, API 5L X80 et même API X100 ainsi très prochainement le grade API X120 qui toujours en étude.

Les aciers des tubes peuvent être divisés en deux groupes : aciers au carbone faiblement alliés et aciers à faible teneur en carbone faiblement alliés. Dans le premier groupe on trouve les aciers ferrito- perlitiques API 5L X42 à API 5L X52 selon API (American petroleum Institute) renfermant jusqu'à 0,3 % C, 1,6 % Mn, 0,7 % Si. Dans le deuxième groupe on trouve les aciers ferrito-perlitiques faiblement alliés à basse teneur en carbone pour les aciers de grade, API 5L X56, API 5L X50, API 5L X65 et API 5L X70 renfermant 0,12 % C, 0,45 % Si, 0,25 % S, 1,9 % Mn, 0,1 % V, 0,1Nb, 0,015 % Al.

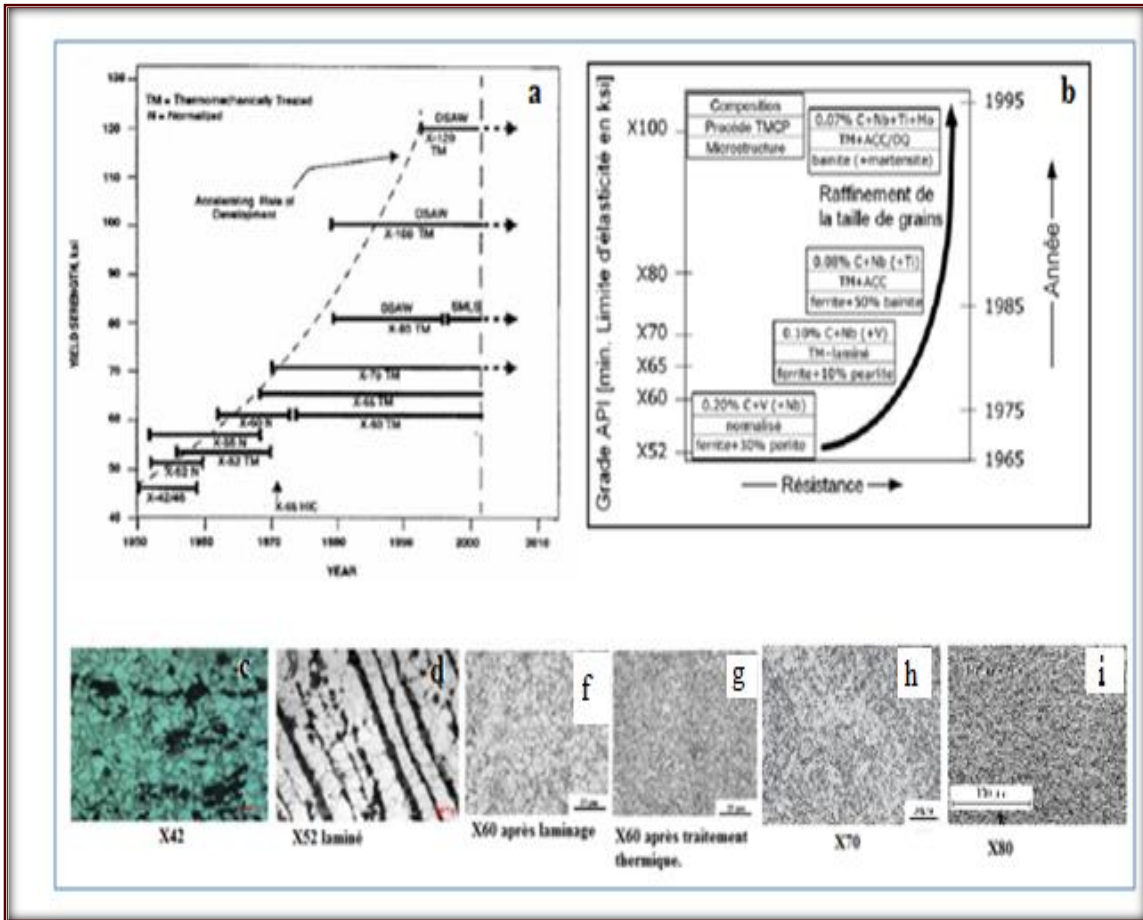


Figure I.6 : a-b) Développement de l'acier des pipelines et leur microstructure dans le temps. Microstructure ferrito-perlitique de l'acier API 5L (C) : X42, (d) : X52, (f, g) : X60, (h) : X70. (i) : X80[4,13,24-27].

L'amélioration des propriétés mécaniques des aciers des pipelines au cours du temps est due à l'obtention d'une microstructure fine qui résulte de la mise au point de la composition chimique et du traitement thermomécanique. (Figure I.6)

Effectivement, dans les années 70, le laminage thermomécanique (TM) remplace le laminage suivi d'une normalisation. Ce traitement thermomécanique permet de produire des matériaux équivalents à des X70, à partir d'aciers à faible teneur en carbone et micro alliés au niobium et vanadium.

En revanche, les aciers API 5L X52, API 5L X60, API 5L X65, API 5L X70 présentent une microstructure de type ferrite-perlitique. Les bandes de perlite marquées dans ces aciers expliquent leurs sensibilités à la fissuration puisque cette microstructure en bandes favorise la propagation des fissures [13].

Un autre procédé amélioré émerge dans les années 80, il s'agit de la combinaison d'un laminage thermomécanique avec un refroidissement accéléré (TM+ACC). Par cette méthode, il est devenu possible de produire des matériaux à plus haute limite d'élasticité avec une microstructure plus fine, tels que la API 5L X80, qui contiennent encore moins de carbone et de ce fait possèdent une excellente soudabilité.

Dans les années 90, le laminage thermomécanique est suivi d'un refroidissement accéléré et d'une trempe (TM+ACC/DQ). Ce dernier procédé, laminage thermomécanique combiné à un refroidissement accéléré, en plus des additions de molybdène, de cuivre et de nickel perm et d'augmenter le niveau de résistance jusqu'au grade API 5L X100 [28].

I.1.4 La zone soudée des pipelines

I.1.4.1 Définition

Souder des pipelines consiste à établir la continuité métallique entre les parties à assembler. Cela implique qu'il n'y a pas de matières non métalliques interposées entre les éléments réunis. Cette technique d'assemblage est différente du rivetage, de l'agrafage ou du collage [22].

Au cours du soudage, une grande quantité de chaleur est apportée localement à la pièce soudée. Cet apport calorifique engendre une phase de chauffage très rapide, à laquelle succède une phase de refroidissement dont la cinétique dépend essentiellement des conditions de soudage [29-30].

On peut considérer quatre zones distinctes dans un joint soudé (Figure.I.7) :

- **Le métal de base (MB)** : C'est la partie de l'assemblage qui ne subit aucune action thermique.
- **La zone affectée thermiquement (ZAT)** : C'est la portion du métal de base immédiatement voisine de la zone de liaison ; c'est une région affectée thermiquement et qui a subi des transformations structurales dues au soudage.
- **La zone de liaison (ZL)** : Cette zone correspond à la limite entre la zone fondue et la zone affectée thermiquement c'est la limite de métal de base porté à la fusion lors du soudage.
- **La zone fondue (ZF)** : c'est une zone obtenue par la fusion du métal de base avec la participation d'un métal d'apport suivi d'une solidification [24].

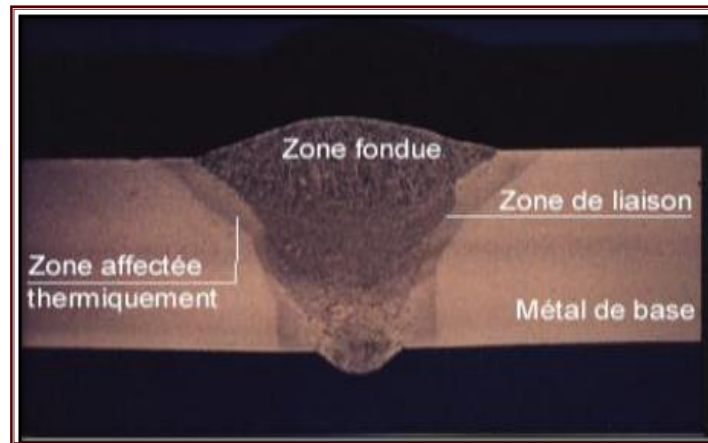


Figure I.7 : Présentation macrographique d'un joint soudé [31].

I.1.4.2 La microstructure de la soudure des pipelines l'acier X70 soudé

Le soudage entraîne des modifications des propriétés des matériaux dans la région affectée thermiquement (ZAT) [32]. De plus, la distribution et la densité des dislocations dans l'acier sont affectées, de même que la plasticité de l'acier. De plus, les modifications de la répartition des contaminants affectent essentiellement les propriétés du joint soudé.

Sur la base de la connaissance du mécanisme et de la cinétique de ces changements, il est possible d'envisager en détail les propriétés attendues des régions affectées thermiquement. Cependant, la majorité des joints soudés sont des systèmes qui associent, le long de la région affectée thermiquement, le métal soudé à ses aspects structurel, sous-structurel et de dislocation. La plasticité de la zone affectée par la chaleur, identique à celle du métal soudé, est plus difficile à contrôler. Par conséquent, ces régions sont devenues un maillon faible des pipelines. Les phases de base pouvant être considérées dans les pipelines en acier soudé sont la ferrite, la perlite, la martensite et l'austénite. Autres phases telles que sorbide, bainite. La microstructure la plus couramment observée dans le dépôt de soudure d'acier à faible teneur en carbone est la ferrite acrylique Figure (I.9) [33-34].

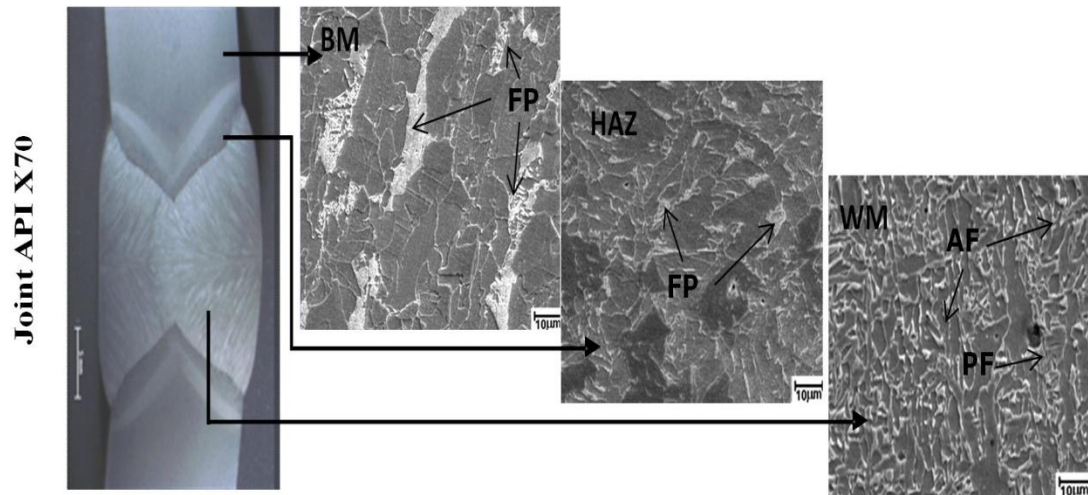


Figure I.8 : Microstructures représentatives en métal de base, HAZ et métal soudé [35].

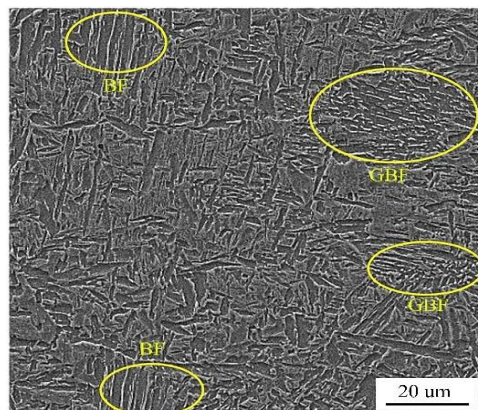


Figure I.9 : Micrographies optiques d'échantillons. X70 ; (BF = ferrite bainitique, GBF= ferrite bainitique granulaire) [36].

I.2 Généralités sur la corrosion des pipelines

I.2.1 Définition de la corrosion

La corrosion est un processus de destruction naturel et coûteux, tel que les tremblements de terre, les tornades, les inondations et les éruptions volcaniques, avec une différence majeure. Alors que nous ne pouvons être qu'un spectateur silencieux des processus de destruction ci-dessus, la corrosion peut être empêchée ou au moins contrôlée. Plusieurs définitions de la corrosion ont été données et certaines d'elles sont reproduites ci-dessous :

- La corrosion est le résultat de l'interaction entre un métal et des environnements qui entraîne sa destruction progressive.

- La corrosion est un aspect de la décomposition de matériaux par des agents chimiques ou biologiques.
- La corrosion est une métallurgie extractive dans sens inverse. Par exemple, le fer est fabriqué à partir d'hématite par chauffage au carbone. Le fer rouille et rouille, complétant ainsi son cycle de vie. L'hématite et la rouille ont la même composition [30].

Bien qu'il existe différentes définitions de la corrosion, la définition utilisée par NACE (National Association of Corrosion Engineers), principal organisme de soutien dans le secteur de la corrosion, est la suivante : «La détérioration d'un matériau, généralement un métal, résultant d'une réaction avec son environnement».

I.2.2 Les facteurs de la corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion [38]. Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux. (Tableau I.1)

Tableau I. 1 : Les principaux facteurs de corrosion [39-40].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
Concentration du réactif Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO ₂ , NH ₃ , H ₂ S,). pH du milieu, salinité et résistivité Température Pression Présence de bactéries	Composition de l'alliage Hétérogénéité cristallines Procédés d'élaboration. Impuretés, inclusions. Traitement thermique Traitement mécanique Addition protectrices	Etat de surface Forme des pièces Sollicitations mécaniques Emploi d'inhibiteur Procédés d'assemblage (couple galvanique, soudures,...). Croutes d'oxydes superficielles Force électromotrice extérieure (électrolyse)	Vieillessement Tensions mécaniques internes ou externes Température Modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous Modification des revêtements protecteurs Apparition d'un dépôt (calcique ou autre)

I.2.3 Les formes de corrosion

Suivant le milieu environnant des matériaux on peut parler de deux types de corrosion, la corrosion sèche et la corrosion humide. En l'absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif uniquement à des concentrations élevées, températures (à plusieurs centaines de degrés Celsius). Pour cette raison, une distinction est faite entre la corrosion humide ou la corrosion à température ambiante et la corrosion sèche, ou la corrosion à des températures élevées.

En générale dans les pipelines on est dans la corrosion humide, puisque leur environnement externe serait constitué d'eaux souterraines ou de sols humides pour les pipelines terrestres et d'eau de mer pour les pipelines offshore. Ainsi, pour la corrosion interne des pipelines, l'environnement serait de l'eau contenant du chlorure de sodium (sel),

du sulfure d'hydrogène et / ou du dioxyde de carbone. La détérioration serait donc une dissolution du fer dans l'environnement, ce qui réduirait la résistance du pipeline.

Si en prend en considération le mécanisme dont la corrosion peut se produire on distingue deux forme, soit d'une façon uniforme soit d'une façon localisée.

I.2.3.1 Corrosion uniforme : Lorsqu'on ne distingue pas, sur toute la surface du métal, à l'échelle macroscopique, les sites cathodiques des sites anodiques, on appelle cette forme d'attaque corrosion uniforme (Figure I.10) [41].

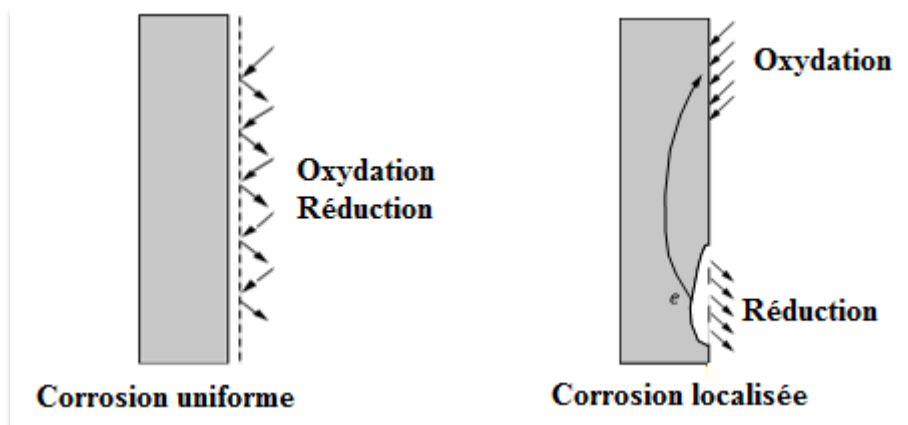


Figure I. 10 : Corrosion uniforme et localisée d'une surface métallique [42].

I.2.3.2 Corrosion localisée : La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques (Figure I.10) [43-45].

De ce fait, on peut distinguer différentes formes de corrosion localisée en milieux neutres par exemple [46] :

- **La corrosion sous contrainte :** C'est une fissuration provoquée par l'action conjuguée d'une contrainte de traction ou de cisaillement d'origine externe ou interne et de la corrosion.
- **La corrosion intergranulaire :** C'est une attaque sélective des joints de grains.
- **La corrosion sélective :** Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé.

- **La corrosion par érosion** : C'est le résultat d'une réaction électrochimique combinée à une perte de matière par usure mécanique due à l'impact de solides ou d'un fluide [47].
- **La corrosion galvanique** : Elle est provoquée par couplage électrique du métal attaqué avec un métal plus noble, dans un électrolyte [48].
- **La corrosion par piqûres** : ou **corrosion de type *pitting***, est une forme extrêmement localisée de corrosion conduisant à la création d'un ou plusieurs petits trous dans le métal.

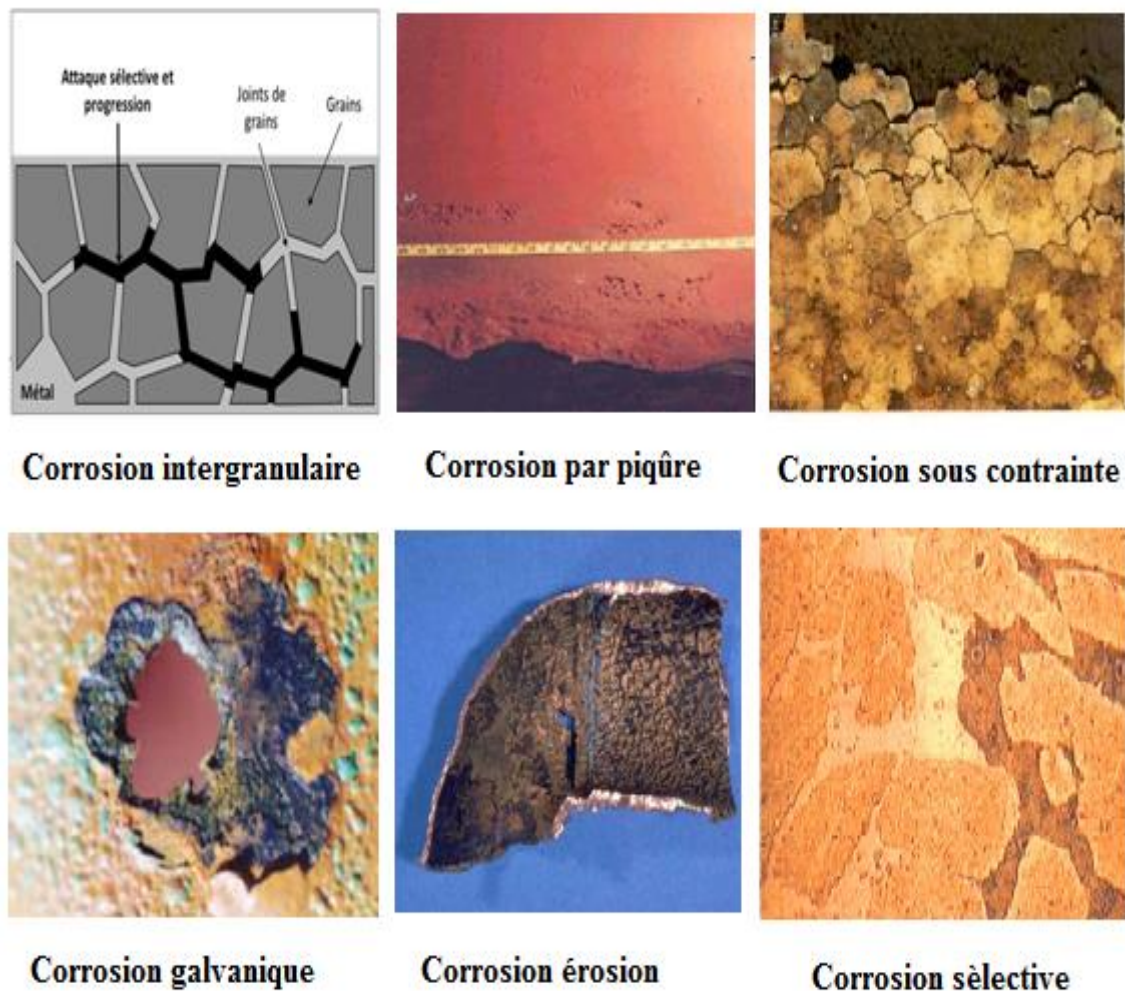
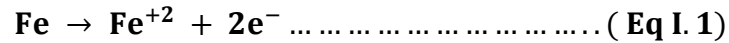


Figure I.11 : Quelques formes de corrosion métallique localisée [47].

I.2.4 La corrosion des pipelines

Le métal constituant les pipelines est un acier de canalisation, composé principalement de fer avec un alliage de 1 à 2% en termes de résistance et de ténacité (les alliages ont été déterminés essentiellement comme étant non pertinents pour le processus de corrosion).

Lorsque le fer se dissout, il le fait comme un ion chargé positivement. Le processus, représenté comme suit, est appelé réaction anodique (voir Figure I.12) :



Les électrons produits par la réaction se déplacent à travers le tuyau métallique vers un autre endroit où ils se trouvent à son tour consommé dans une réaction qui produit des ions hydroxyle. La réaction spécifique dépend de la nature de l'électrolyte, mais est généralement l'un des éléments suivants :



Les réactions représentées ci-dessus sont appelées réactions cathodiques. Mouvement des ions à travers le l'électrolyte complète le circuit électrique. Les ions fer réagissent généralement avec l'eau et / ou l'oxygène pour former un dépôt de corrosion constitué d'oxyde ou d'hydroxyde de fer, mais dans certains cas, ils peuvent réagir avec le dioxyde de carbone ou le sulfure d'hydrogène pour former du carbonate de fer ou du sulfure de fer.

Les composants anodiques et cathodiques d'une cellule de corrosion peuvent être côte à côte ou séparés par de nombreuses pieds [49].

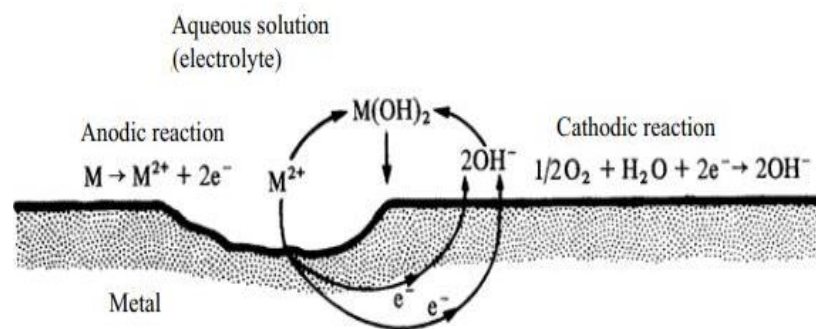


Figure I.12 : Corrosion humide d'un métal divalent M dans un électrolyte contenant de l'oxygène [50].

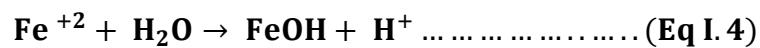
En règle générale, la corrosion dans les pipelines se manifeste par une attaque locale plutôt que par une réduction uniforme des parois des pipelines [49].

En effet la forme de corrosion qui cause le plus des dégâts dans les pipelines est la *corrosion par piqûre*. Cette forme de corrosion qui provoque des petites fosses et des trous se produit sur la surface et peut pénétrer profondément dans la masse. C'est une forme

dangereuse de la corrosion, car elle est cachée sous la surface dans des fosses de profondeurs variables [51].

L'origine de ce type de corrosion se trouve d'une part dans le manque d'oxygène sur une partie très réduite, celle-ci devient anodique ; pendant qu'une autre partie bénéficiant d'un excès d'oxygène devient, elle, cathodique. Une **corrosion de type galvanique** est ainsi initiée sur une partie très localisée du métal et tend à se propager à l'intérieur de celui-ci créant une diffusion d'ions amenant une raréfaction localisée d'oxygène.

En conséquence, l'environnement de la zone anodique a tendance à devenir plus acide, car les ions de fer en solution réagissent avec les ions hydroxyle de l'eau pour laisser un excès d'ions hydrogène.



Inversement, comme indiqué à la Figure (I.12), des ions hydroxyles seront produits dans les zones cathodiques, où l'environnement devient plus alcalin et moins corrosif. Par conséquent, une fois qu'une fosse commence à se former, Les attaques corrosives ont tendance à se concentrer à cet endroit.

Parfois, les fosses seront isolées les unes des autres et, parfois, elles seront si proches les unes des autres qu'ils se chevauchent et produisent un amincissement général mais irrégulier de la paroi du tuyau. Les deux fonctionnalités sont illustrées à la Figure (I.13) [49].

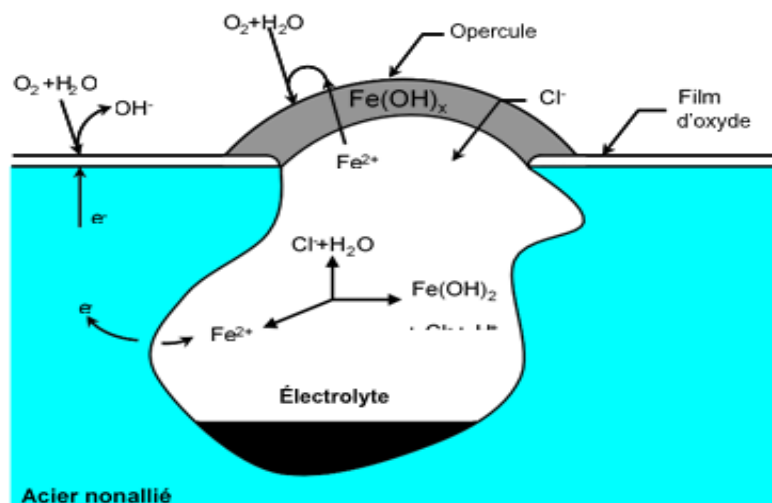


Figure I.13. : Représentation schématique d'une piqûre sur du fer [52].

Un autre types de corrosion est souvent remarqué dans les pipelines c'est la **corrosion sous contrainte**. En général, les pipelines peuvent subir deux types de contrainte : une

d'origine externe résulte des conditions d'utilisation lors de la mise en service qui sont relativement faciles à définir. Les autres contraintes sont d'origine interne dus à la technique de fabrication et qui proviennent des opérations de mise en forme par déformation plastique, telle que le laminage, l'emboutissage ...etc., ou des opérations thermiques telles que la trempe ou le soudage. De ce fait des contraintes de traction bien en dessous de la limite d'élasticité des matériaux peuvent provoquer une corrosion sous contrainte pourvu qu'un certain nombre de conditions spécifiques au système matériau milieu soient réunies [53].

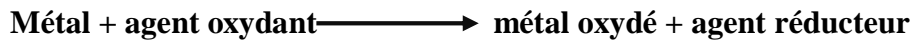
Lors du fonctionnement des pipelines *la corrosion par érosion* peut être aussi remarquée [47]. L'érosion ou la corrosion par abrasion se produit lorsqu'il y a un mouvement relatif entre un fluide corrosif et un matériau métallique qui y est immergé. Dans ce cas, la surface du matériau est exposée à l'usure mécanique, ce qui conduit à des surfaces plus propres que le métal, ce qui donne un métal plus actif. Lorsque les particules d'usure se déplacent parallèlement à la surface du matériau, la corrosion est appelée corrosion par abrasion. D'autre part, la corrosion par érosion se produit lorsque les particules d'usure se déplacent avec un angle avec la surface du substrat [54].

En ce qui concerne les deux types de *corrosion sélective et inter granulaire*, on les rencontre souvent dans la partie soudée des pipelines. Cela est lié aux traitements thermiques qui conduisent à une précipitation préférée des phases aux joints de grains [47].

En effet, si par exemple une soudure à l'arc submergé contient un métal d'apport qui a une composition légèrement différente de celle du corps du tuyau, et la zone affectée thermiquement à côté du métal soudé a une microstructure différente de celle du reste du tuyau. Bien que les soudures bout à bout qui peuvent être que ce soit des soudures à résistance électrique ou des soudures éclair, ne contiennent pas de métal d'apport, elles ont également une zone affectée thermiquement qui présente une microstructure différente. Parce que ces différentes microstructures peuvent être plus sensibles à la corrosion que le métal environnant, une corrosion sélective au niveau de la soudure peut parfois se produire avec peu de dommages adjacents liés à la corrosion. Si la soudure contient également des fissures ou des discontinuités que, par eux-mêmes, ne sont pas assez grandes pour causer une défaillance, la corrosion dans la même zone pourrait augmenter ces défauts à la taille critique et précipiter une fuite ou une rupture [49].

I.2.5 Mécanismes de dissolution de l'acier en milieu HCl

L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction [42] :



La corrosion de fer dans l'acide chlorhydrique (Figure I.14) est due à la réaction (I.5)

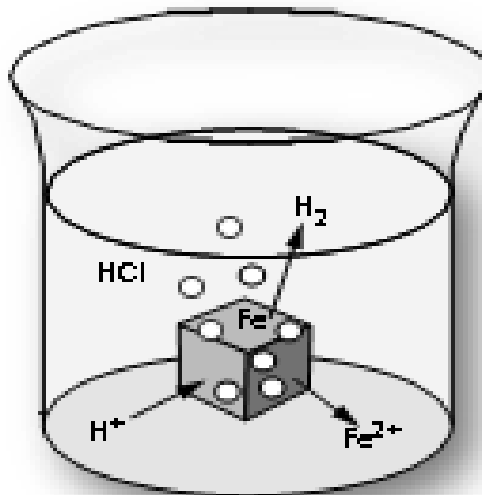
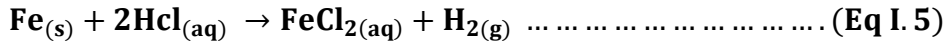
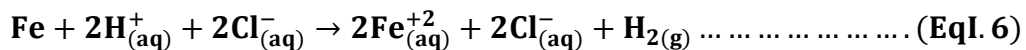
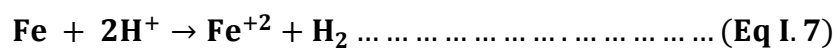


Figure I.14 : Corrosion du fer en milieu contenant l'acide chlorhydrique.

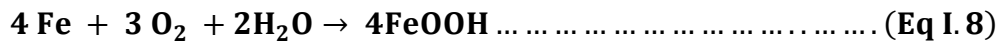
Dans cette équation, le (s), (aq) et (g) se réfèrent aux éléments solide, aqueux et phases gazeuses, respectivement. En phase aqueuse, acide chlorhydrique et chlorure ferreux existent sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



Dans ce cas, l'agent oxydant est le proton solvate, H⁺ (aq). Les produits de la réaction sont l'ion ferreux solvate Fe⁺² (aq) et l'hydrogène gazeux H₂ (g). Pour garder les équations simples, les indices qui indiquent la phase ne sont généralement pas montrés. Parce que les ions chlorures ne subissent pas de changement chimique, la réaction (Eq I.7) peut également être exprimée comme suit :



Dans des conditions neutres et alcalines, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. Par exemple, lorsqu'il est exposé à l'air et à l'humidité le fer forme de la rouille, FeOOH.



Les métaux réagissent également avec l'oxygène dans les environnements acides, mais dans ces conditions la concentration en oxygène est généralement tellement inférieure à celle des protons que son effet peut être négligé [42].

Références bibliographiques
du chapitre I

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] M. Hadj Meliani, “*Corrosion de fectassessment on pipe using limit analysis and notch fracture mechanics*”, Engineering Failure Analysis 18, (2011), pp. 271-283.
- [2] M .Haitham, Wadullah, Assist, “*Corrosion Protection of Steel Pipe Samples Buried in Soil*”, Vol.18, n°5, (2009), p. 2.
- [3] M. H. Hussin, M. J Kassim, “*Materials Chemistry and Physics*”, 125 (2011), pp. 461–468.
- [4] A.F. Ballesterosa, J. A. P. Gomesb, I. S. Botta, “*Corrosion Evaluation of SAW Welded API 5L X-80 Joints in H₂S-Containing Solution*”, Materials Research. (2015), 18(2), pp. 417-426.
- [5] M. Farsak, H. Keles, M. Keles, “*A new corrosion inhibitor for protection flow carbon steel in HCl solution*”, Corrosion Science 98, (2015), pp. 223–232.
- [6] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, “*Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique*”, Journal Mater Environ. Sci. 4 (6), (2013), pp. 855-866.
- [7] O. K. Abiola1, O. C. Abdulraman, Aliyu , M.Suleiman, “*Anticorrosive properties of Delonixregia extract on mild steel corrosion in acid fluid for industrial operations*”, Science & Technology Journal, Vol. 2 n°1B,(2017), pp. 489 – 491.
- [8] I. Florina, “*Étude de l’efficacité d’inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*”, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, Université de Pitesti Roumanie, (2011), p. 37.
- [9] A.Chala .M. Djellab, H. Bentrah, , H. Taoui, “*Synergistic effect of halide ions and gum arabic for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H₂SO₄*”, Material and corrosion, (2019) ; 70 :pp. 149–160.
- [10] HM .Tawancy, LM. Al-Hadhrami, FK. Al-Yousef, “*Analysis of corroded elbow section of carbon steel piping system of oil-gassepara torves sel*”. Case Studies in Engineering Failure Analysis, (2013), n° 1, pp. 6–14.
- [11]R. Winston Revie, H. H. Uhlig, “*Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering*”, Edition Wiley, Etats-unis, (2008).
- [12]S. Bensaada, “*Effet des inhibiteur de corrosion ZnCl₂, Ma₂MoO₄ et ZnCl₂+NaMoO₄ sur le comportement de l’acier pour armature a beton en milieu oxydant NaCl*”, Larhyss Journal, n°14, (2013), pp. 49-60.

Références bibliographiques du chapitre I

- [13] W.Shengrong, “*Field corrosion characterization of soil corrosion of X70 pipeline steel in a redclaysoil*”, Progress in Natural Science : Materials International 25, (2015), pp. 242-250.
- [14] F. Hadjoui, “*Etude du comportement en fatigue des aciers pour pipelines à différents grades*”, (2012-2013).
- [15] H .Pierre, Georges Wessels, “*Pétrole- le transport par Pipeline*”, (2013).
- [16] B. Rahmouni, “*Évaluation du coût de transport des hydrocarbures en Algérie Cas de la DRGB-SONATRACH*”, diplôme de Master en Sciences Commerciales, université Abderrahmane mira de Bejaia, (2013-2014).
- [17] «Description du réseau de transport par canalisation hydrocarbures & tarifs de transport», 2017.
- [18] Fishier: Gas pipelines across Meditteranee and Sahara map-en.svg.
- [19] A. Bouziane, “*Contribution à la détermination des critères des qualités des tubes soudés soumis à une pression intérieure*” .Thèse de Magistère en génie mécanique, Université Mohamed bougara, Boumerdes. (2007-2008).
- [20] A. Fateh, “*Évaluation de l’endommagement des tubes dans leurs condition d’exploitation*”, (2010).
- [21] A. Khelfat, “*Analyse des éléments du revêtement des pipelines*”, (2015-2016).
- [22] M .Benddeb, “*Étude les défauts de soudage des pipelines*”, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, (2012), p.10.
- [23] S. Soulbi, “*Étude de corrosion et protection des joints soudés des pipelines*”, mémoire master, Université Mohamed Khider Biskra (2016).
- [24] F. Heister kamp, T. Carneiro, ”*NIOBIUM: Future Possibilities – Technology and the market place*”, (2001).
- [25] N. Karima, H. Houali, M. Zergoug, R. Halimi, “*Contrôle et caractérisation de la corrosion par CND pour l’inspection des canalisations enterrées*”. MATERIAUX (2006), Dijon, France, (2006).
- [26] A. ALhussin, “*Transport et stokage des dérives pétroliers, Problématique d’endommagement des pipes par érosion de sable et par hydrogène*”. Docteur de l’Université Paul Verlaine de Metz, (2010).
- [27] V. Smanio-Renaud, “*Étude des mécanismes de fragilisation par l’hydrogène des aciers non alliés en milieu H2S humide : contribution de l’émission acoustique*”, (2008).

Références bibliographiques du chapitre I

- [28] Hillenbrand, Liessem, Knauf, “ *Development of large-diameter pipe in grade X100, Third International Conference on Pipeline Technology* ”, Bruges, publications EUROPIPE, n°36, (2000).
- [29] L. Docros, “ *la soudure manuel à l’arc électrique*”, Edition J. –B. Bailliére et fils, Paris, (1971), p. 5.
- [30] R. Varisellaz, “*Éléments de conception et de réalisation*”, Dunod, Bordas, Paris, (1982), p.51.
- [31] R. Varisellaz, Soudage ; “ *Eléments de conception de réalisation*”, Duodi, (1987).
- [32] H.K. Sung, S.Y. Shin, W.K. Cha, S. Oh, N. Lee and J. Kim, “*Materials Science and Engineering*”, (2011), pp. 3350-3357.
- [33] H.S. Lu, Y.H. Yang, G. Chen, X. Chen and X. Wang, “*Procedia Engineering*”, 130, (2015), pp. 828 -834.
- [34] T.K. Lee, H. J. Kim, B.Y. Kang and S.K. Hwang, “*ISIJ International*”, 40, (2000), p 12.
- [35] A. B. Forero, M.G. Milagros, I. S. Núñez, Bott, “*Analysis of the Corrosion Scales Formed on API 5L X70 and X80 Steel Pipe in the Presence of CO₂*”, *Materials Engineering*, (2013).
- [36] A. Hamdolla hzadeh, H. Omidvar, A. Amirnasiri, “*Microstructure and mechanical characterization of X70 steel welded joint dthrouch Hardness mapping and tensile strength testing*”, *Arch. Metall. Mater.* , 4^{ème} édition, 62 (2017), pp. 2021-2027.
- [37] Z. Ahmad, “*Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*”, Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, (2006).
- [38] H. Boulemche, “*Etude de l’efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerier de Jeji*”, Université de Skikda, (2006).
- [39] J. Benard, A. Michel, “ *Métallurgie Générale* ”, Ed. Masson, Paris, (1991).
- [40] H. Uhlig, “ *Corrosion et Protection*”, 2^{ième} édition. Dunod, Paris, (1970).
- [41] D. LANDOLT, “*Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux)*”, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993), pp. 165-205.
- [42] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, “*Corrosion Localisée*”, Les Editions de Physique, (1994).
- [43] M. Joly, Y. Ballet, “*Techniques de l’Ingénieur*”, Paris, (1984).
- [44] A.J. Sedriks, “*International Metals Reviewers*”, 28, (1983), pp. 295-307.
- [45] G. Pinard Legry et A. Pourbaix, “*Corrosion Localisée*” Les Editions de Physique, (1994).

Références bibliographiques du chapitre I

- [46] K. Fethia, “*Etude comparative entre inhibiteurs chimiques et un inhibiteur organique (la Gomme Arabique)*”, mémoire de Master, université Med khider Biskra, (2016), p.6.
- [47] Berthile, LE BINHBAO, “*Etude du comportement des inhibiteurs de corrosion et statique et en dynamique (roche-Réservoir du Dogger à Cachan (val- de marne) D.E.A*”, National D’hydrologie, laboratoire appliquée de l’université Pierre et marie Curie.
- [48] Michael Baker Jr, “*Pipeline Corrosion*”, U.S. Department of Transportation Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration Office of Pipeline Safety, (2008), p.11.
- [49] Einar Bardal, “*Corrosion and Protection*”, Engineering Materials and Processes, (2004).
- [50] L. H. Hihara, “*Environmental Degradation of Advanced and Traditional Engineering Materials*”, (2013).
- [51] S. Tricoit, “*Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : Contribution à l’évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique*”, Université de Bourgogne, (2012), p.30.
- [52] S .K. Chawla, “*An X-ray photo- electron spectroscopic investigation of the air-formed film on copper*”, corrosion science, Vol. 33, N° 10, (1992), pp1617-1631.
- [53] V. Cicek, B. Al-Numan, “*Corrosion Chemistry*”, Scrivener Publishing, 3 Winter Street, Suite 3, (2011).

Chapiter II

Les inhibiteurs

organiques

II.1 Introduction

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des solutions antirouille ou des inhibiteurs de corrosion [1].

La plupart des inhibiteurs utilisées présentent une bonne action anticorrosive, mais ils sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système l'organisme tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [2].

L'utilisation des inhibiteurs organique est l'une des meilleures techniques pour assurer la protection des matériaux métalliques lorsqu'ils sont utilisés dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [1,4-5].

Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs [6] de corrosion verts [3]. Et elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée [6].

II.2 Les inhibiteurs

II.2.1 Définition et fonctions essentielles

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [7].

Par ailleurs, la définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Mais, celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [8].

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

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.

- être stable en présence d'autres constituants.
- être stable dans le domaine de températures utilisé.
- être efficace à faible concentration.
- être efficace dans les conditions d'utilisation.
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement [9].

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [10].

II.2.2 Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ◆ Le traitement des eaux (sanitaires, de procédés industriels, de chaudières, etc.).
- ◆ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ◆ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- ◆ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [11,9].

II.2.3 Les classes d'inhibiteurs

Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte) [12], ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [8,10-13], Néanmoins, cette classification

n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [12].

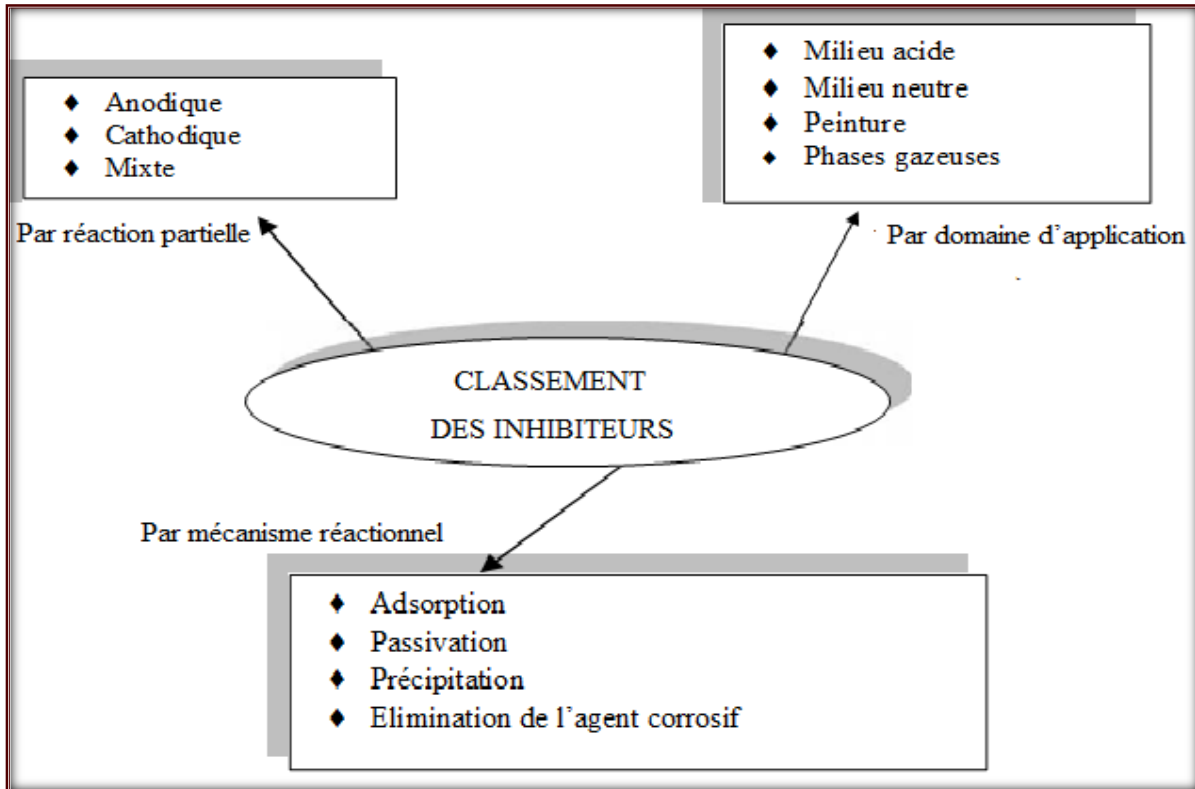


Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion [13].

Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entraînant ainsi la réduction de la vitesse de corrosion par :

- a) une augmentation de la cinétique de la réaction anodique et / ou cathodique.
- b) une baisse de la vitesse de diffusion des réactifs à la surface des métaux.
- c) Une diminution de la résistance électrique de la surface métallique. Ce qui permet de définir le type de l'inhibiteur utilisé (anodique, cathodique ou mixte) [1].

En général, les inhibiteurs inorganiques ont des actions cathodiques ou anodiques. Par contre les inhibiteurs organiques ont les deux actions, cathodique et anodique au même temps et la protection par adsorption sur film [14].

II.2.4 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques agissent comme cathodiques, anodiques ou un ensemble, en tant qu'inhibiteurs cathodiques et anodiques, en règle générale, ils agissent par un processus d'adsorption de surface, désignée comme un film protecteur. Naturellement, la présence de molécules présentant une forte affinité pour les composés des surfaces métalliques montrant une bonne efficacité d'inhibition et un faible risque pour l'environnement. Ces inhibiteurs produisent un film protecteur hydrophobe qui adsorbe des molécules sur la surface métallique, ce qui fournit une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte. (Figure II.2) Ils doivent être solubles ou dispersibles dans le milieu environnant le métal [14].

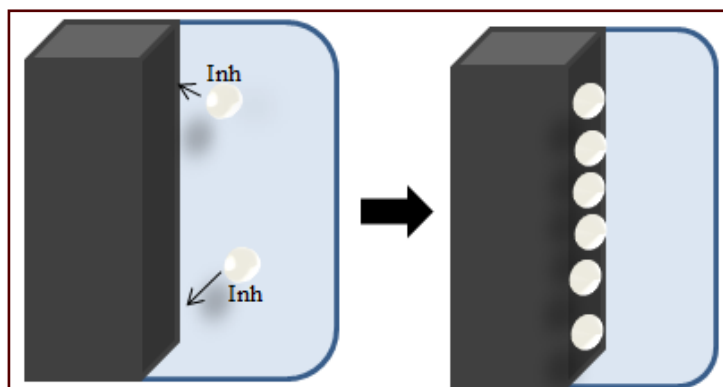


Figure.II.2 : Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [14].

Les molécules organiques sont promues à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [15].

Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température [11].

Ces inhibiteurs, sont constitués des molécules amphiphiles, c'est-à-dire des molécules possédant à la fois un caractère hydrophobe et un caractère hydrophile. La partie hydrophile est constituée d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels, tels que :

- la radicale amine (-NH₂),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).
- Phosphate (-PO₃), et leurs dérivés [13].

Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (PH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal [16].

La partie hydrophobe est essentiellement composée d'une ou plusieurs longues chaînes alcanes saturées ou non. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel [10], alors que sa partie hydrophobe, plus volumineuse, permet de réaliser une couche imperméable à l'approche des molécules corrosives [17], comme décrit sur la Figure (II.3) [10].

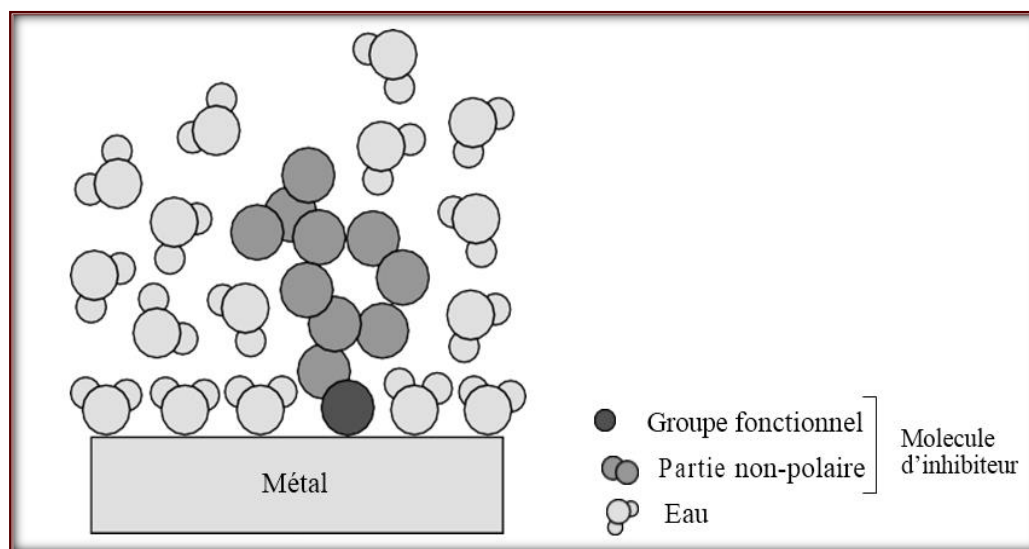


Figure II.3 : Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique : molécules amphiphiles : parties hydrophile et hydrophobe [13,17].

II.2.5 Comportement des inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique [9], qui comportent un ou plusieurs groupes polaires qui agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse [10].

De plus, ces inhibiteurs exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. Ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [17].

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués dans l'étude des inhibiteurs à base des huiles et des extraits des plantes en milieu acide chlorhydrique : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ◆ Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- ◆ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- ◆ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité).

Le phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption de (Langmuir, Frumkin et Temkin) qui représente la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur.

- l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances [11].

II.3 Les Huiles essentielles (HE)

II.3.1 Définition

Le docteur Jean-Pierre Willem, auteur du livre «les huiles essentielles, médecine d'avenir» définit l'huile essentielle : «C'est, avec l'hydrolysat aromatique, le résultat de la distillation à la vapeur d'eau des plantes ou arbres aromatiques pour en extraire l'essence. L'huile essentielle est donc distillée. Une essence et une huile essentielle sont deux substances différentes tant en nature qu'en composition, notamment en raison des modifications biochimiques que subit l'huile essentielle au cours de sa distillation ». Ces substances odorantes sont volatiles et composent entièrement l'huile essentielle pure qui ne contient aucun corps gras[18].

En conséquence, l'huile essentielle est appelée ainsi parce qu'elle était censée représenter la quintessence de l'odeur et de la saveur du règne floral - différent par leurs propriétés de composition de les huiles fixes, constituées pour la plupart de glycérides et d'huiles minérales ou hydrocarbonées. Un scientifique la définition du terme huiles essentielles ou volatiles n'est pas possible, bien qu'il existe plusieurs définitions pratiques. Le plus courant définit une huile essentielle comme un matériau plus ou moins volatil isolé d'une plante odorante d'une espèce botanique unique par un processus physique.

Une huile essentielle est un liquide hydrophobe concentré contenant des composés aromatiques volatils de la plante. Ils sont également connus comme huiles aromatiques, huiles parfumées, huiles volatiles à la vapeur, huiles essentielles, ou simplement comme "huile de", matière végétale à partir de laquelle ils ont été extraits, tels que l'huile de girofle [19].

Les avantages des huiles essentielles sont leurs concentrations en arômes et leur similarité avec leurs sources correspondantes. La majorité d'entre eux sont assez stables et contiennent des antioxydants naturels et des agents antimicrobiens naturels, comme sur les agrumes.

Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc.... La composition d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc.... Les propriétés peuvent varier également, d'où la nécessité de travailler dans les mêmes conditions, pour avoir la reproductibilité des résultats à l'étape d'analyse et d'identification des molécules que contient une huile ou un extrait [1].

Les huiles essentielles sont généralement incolores, en particulier lorsqu'elles sont fraîches. Néanmoins, avec l'âge, l'huile essentielle peut s'oxyder ce qui entraîne la couleur devient plus sombre. Par conséquent, l'huile essentielle doit être conservée dans un endroit frais et sec. Bouché et de préférence plein dans des pots en verre ambré. L'huile essentielle est utilisée en parfumerie, aromathérapie, cosmétique, encens, médecine, nettoyage domestique produits et pour aromatiser les aliments et les boissons. Ce sont des produits de valeur dans les industries des parfums et de l'alimentation [19].

II.3.2 Les modes d'extraction

Les huiles essentielles sont utilisées dans une grande variété de produits de consommation tels que les détergents, savons, produits de toilette, cosmétiques, produits pharmaceutiques, parfums, produits alimentaires de confiserie, boissons non alcoolisées, boissons alcoolisées distillées (boissons non alcoolisées) et insecticides. La production et la consommation mondiales d'huiles essentielles et de parfums augmentent très rapidement. La technologie de production est un élément essentiel pour améliorer le rendement global et la qualité de l'huile essentielle. Les huiles essentielles sont obtenues à partir de matières premières végétales par plusieurs méthodes d'extraction [19].

En effet, il existe plusieurs méthodes traditionnelles et modernes pour extraire les composants volatils à partir des plantes. Certaines techniques extraient des huiles essentielles, alors que d'autres produisent différents extraits plutôt que des huiles essentielles (Figure II.4).[20]

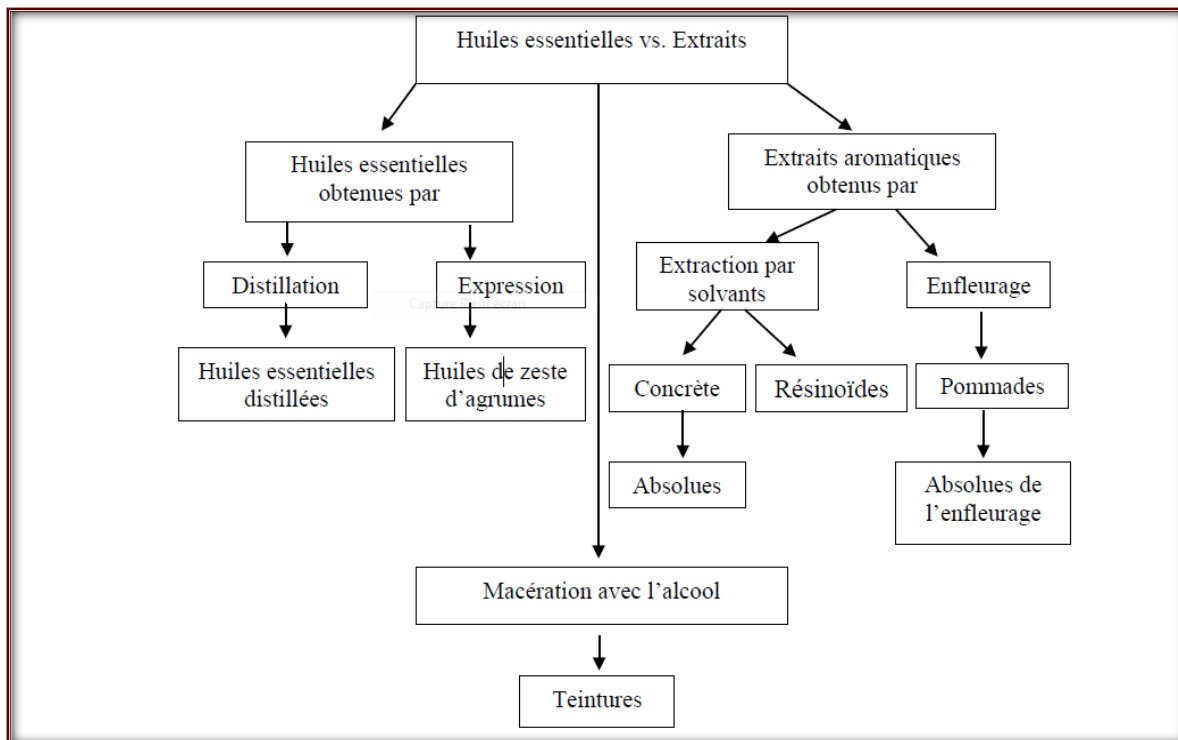


Figure II.4 : Techniques d’extraction des huiles essentielles et extraits [20].

On peut classer les méthodes d’extraction des huiles essentielles en deux catégories, la première regroupe les méthodes d’extraction classique et conventionnelle à savoir : L’hydrodistillation (HD), la distillation par entraînement à la vapeur (SD), extraction par solvants, extraction Soxhlet, et expression à froid (Figure II.5). Seule la distillation par entraînement à la vapeur sera développée dans le paragraphe suivant [19].

La seconde catégorie rassemble les méthodes d’extraction innovatrice et moderne comme : hydro-diffusion et gravité par micro-onde (MHG), hydrodistillation assistée par micro-onde (MAHD), extraction par micro-onde sans solvant (SFME), extraction assistée par ultrasons (EAU) et extraction par fluide supercritique (SFE) (Figures II.6) [19].

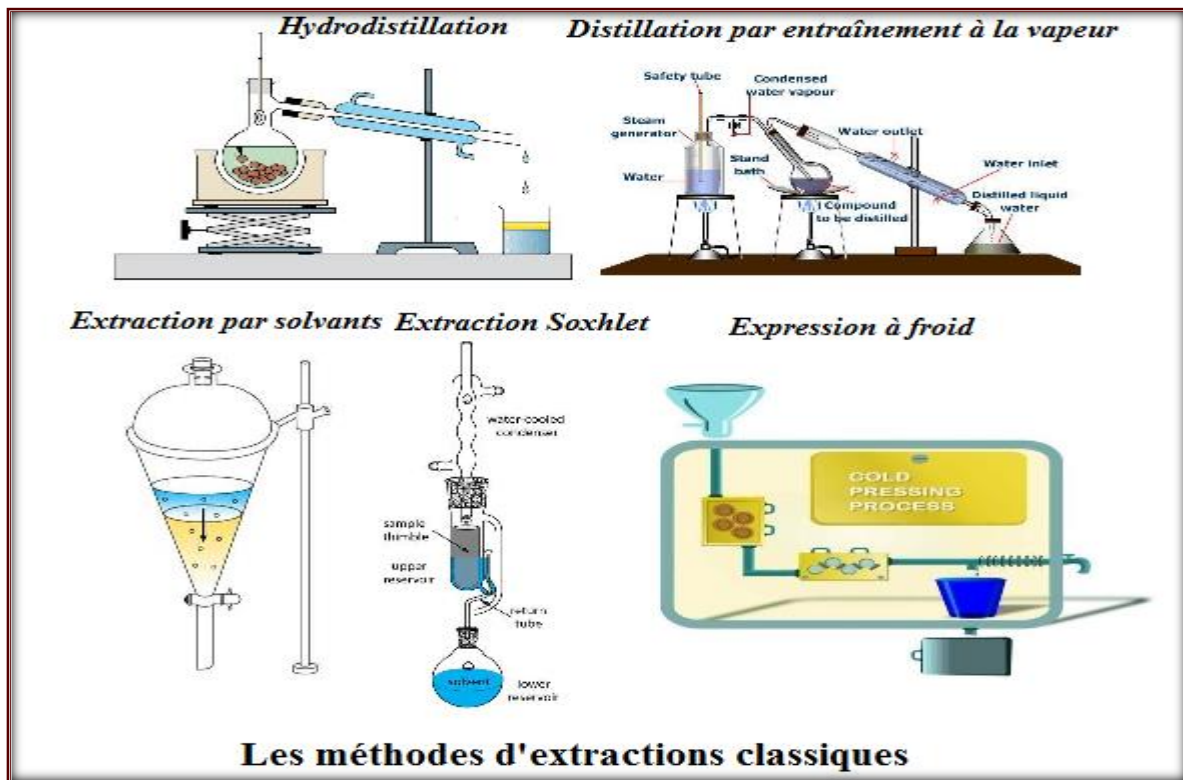


Figure II.5 : Méthodes d'extraction des huiles essentielles classique. [19]

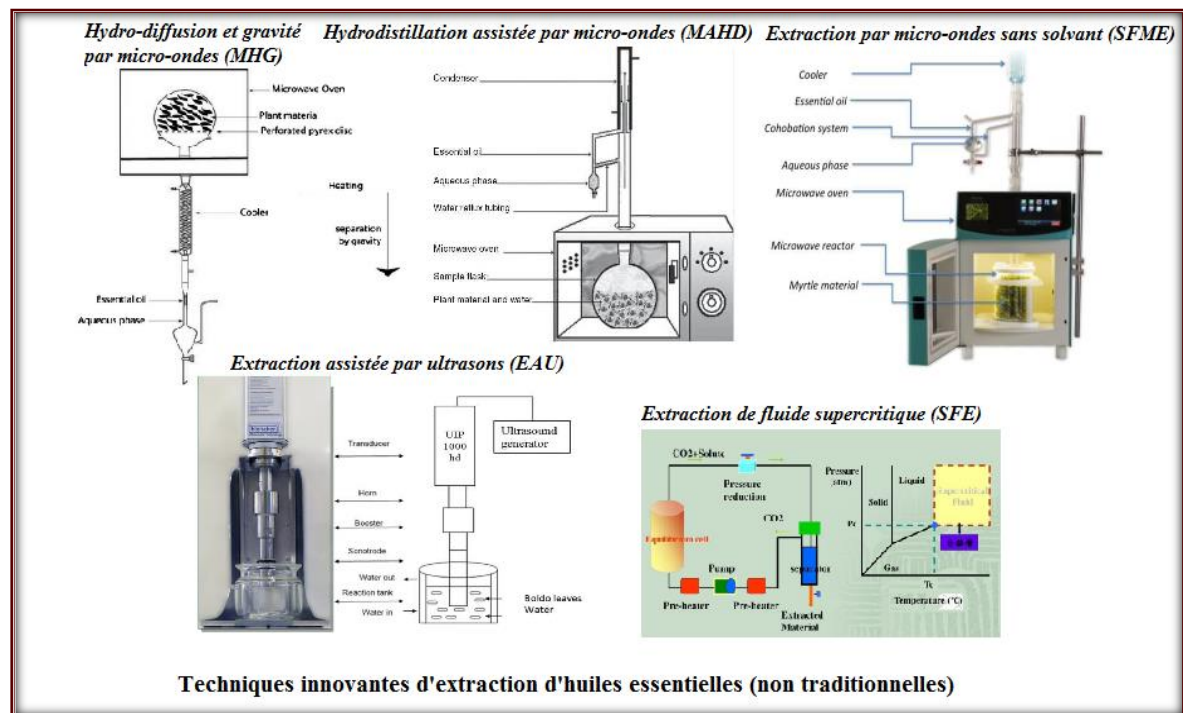


Figure II.6 : Méthodes d'extraction des huiles essentielles moderne [19].

II.3.3 Distillation par entraînement à la vapeur d'eau

La distillation par entraînement à la vapeur d'eau, Figure (II.7) est une technique très ancienne tout comme l'hydrodistillation. Elle consiste à récupérer l'huile essentielle contenue dans les cellules végétales au moyen de la vapeur d'eau. La matière première aromatique naturelle est mise dans un alambic dans lequel est injecté de la vapeur d'eau formée par une chaudière ou un générateur.

La vapeur d'eau détruit la structure des cellules végétales pour libérer les molécules odorantes. La vapeur chargée d'huile essentielle est condensée par refroidissement dans un condenseur avant d'être récupérée dans un essencier. L'hydrolat et l'huile essentielle, de densités différentes, se séparent naturellement dans l'essencier.

L'avantage de cette technique réside en l'abaissement de la température de distillation ; les composés sont donc entraînés à des températures beaucoup plus basses que leur température d'ébullition, ce qui évite leur décomposition. Ainsi, des substances ayant de hauts points d'ébullition peuvent être extraites. Cette méthode est particulièrement utilisée en parfumerie, par exemple pour extraire l'huile essentielle de rose ou du bois de santal. [21]

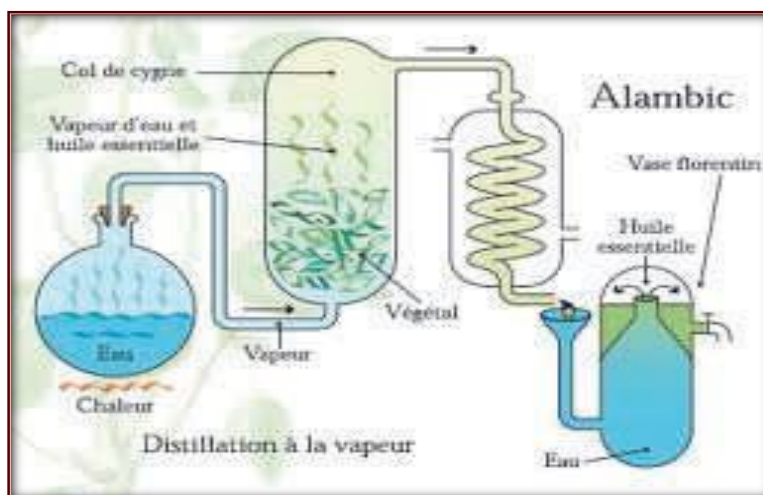


Figure II.7 : Distillation par entraînement à la vapeur d'eau [22].

II.3.4 Contrôle de qualité de l'HE

La composition chimique et la teneur des plantes en huiles essentielles sont fonction de plusieurs facteurs qui peuvent affecter la qualité de ces dernières. Effectivement, la composition chimique de toutes les plantes vivantes dépend du climat et des conditions environnementales (tels que les précipitations, l'ensoleillement, l'acidité du sol, altitude, etc.) et de la pollution.

Cependant, la façon la plus simple pour être sûr de la composition de l'huile essentielle est d'utiliser des méthodes d'analyse modernes, telles que la chromatographie en phase gazeuse (CG) ou de préférence la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse[23].

Egalement, les propriétés organoleptiques de l'huile essentielle (aspect, couleur et odeur), les caractéristiques chimiques (indice d'acidité, indice de saponification, indice d'ester et pH) et les caractéristiques physiques (densité relative et indice de réfraction à 20°C) constituent un moyen de vérification et de contrôle de la qualité de l'HE [24].

Par conséquent, l'étude de ces propriétés doit être réalisées selon un protocole précis obéissant aux normes éditées par ISO [25] [26].

II.4 Généralité sur le Cyprès Vert (*Cupressus Sempervirens. L*)

Au début du siècle, des peuplements spontanés de Cyprès ont été découverts. Il y a eu le *Cupressus dupreziana* au Tassili et le *Cupressus atlantica*. Ces deux espèces ont été, à un moment confondu avec le *Cupressus sempervirens*, ce n'est qu'après des études botaniques approfondies qu'il y a eu différenciation des trois espèces. Pense qu'à l'origine il y a eu une seule espèce de *Cupressus* qui recouvrait toute la zone méditerranéenne. La différenciation entre le Cyprès vert, le Cyprès du Tassili et le Cyprès de l'Atlas s'est fait au cours du temps et serait due à l'influence du milieu climatique.

II.4.1 Classification systématique et Taxonomie

Selon la classification détaillée de l'ordre des Cupressales représentée sur la Figure(II.8).

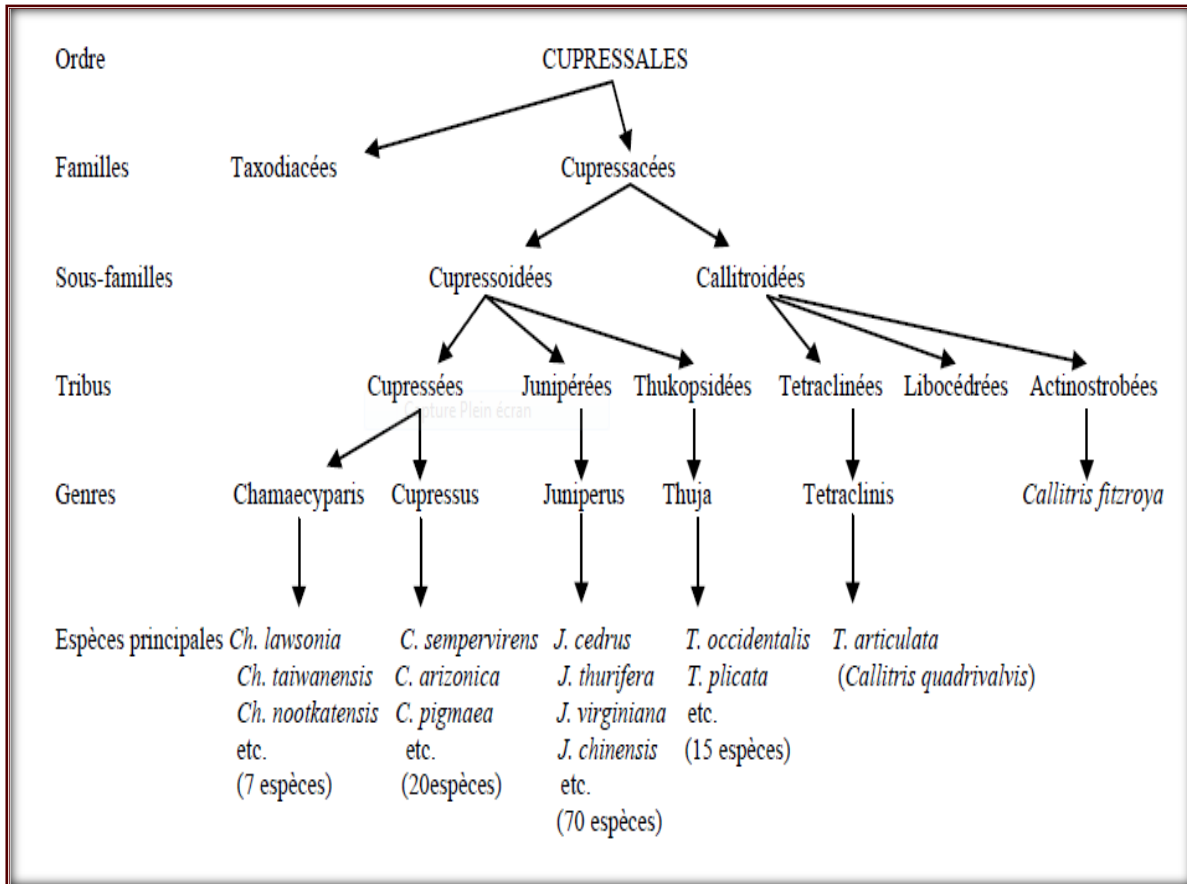


Figure II.8 : Classification détaillée de l'ordre des Cupressales [23].

Les Cupressales ont longtemps été divisés en deux familles, les Cupressacées et les Taxodiaceées sur la base des différences morpho-anatomiques de leurs feuilles. Le nombre d'espèces incluses dans ce genre varie selon les auteurs de 16 à 31, voire plus.

Le Cyprès *C. Sempervirens. L* est un genre d'arbres sempervirents de la famille des Cupressacées. (Tableau II.1)

Tableau II.1 : Classification systématique de *Cupressus sempervirens* [27-29].

Cyprès	<i>Cupressus Sempervirens</i> L.	Cupressacées
Embranchement	Spermaphytes ou phanérogames	
Sous- embranchement	Gymnospermes (graine nue)	
Classe	Pinopsida	
Ordre	Pinales	
Genre	<i>Cupressus</i>	
Famille	Cupressacées	
Espèce	<i>Cupressus sempervirens</i> . L.	

II.4.2 Description de la plante

Cupressus sempervirens .L est une belle plante d'enracinement fixe et solide au sol qui assure la stabilité de l'arbre. D'une taille moyenne de 20 à 30 m au feuillage toujours vert, elle est d'une longévité exceptionnelle de 2000 ans, elle est connue sous les noms de cyprès pyramidal, cyprès toujours vert, cyprès d'Italie ou cyprès femelle (Figure II.9) [30].



Figure II .9: Le *Cupressus sempervirens*. L [27].

En effet, cette espèce (conifère) à grande longévité, est monoïque et thermophile, au tronc rectiligne à l'écorce d'un gris brunâtre fibreuse et striée verticalement, les rameaux écaillés sont bruns, avec un port élancé, conique, en étroite colonne compact et dense [31].

Les feuillages de cet arbre ont une nature : persistant, aromatique, vert foncé. Elles se déposent sur de courtes ramules. Ces petites feuilles glanduleuses (glandes résinifères), squami formes sont imbriquées sur au moins quatre rang à la pointe émoussée.

Ainsi, les fleurs poussent à l'extrémité des rameaux, les chatons mâles de couleur jaune à brun clair chargés en pollen. En revanche, les femelles ont une forme globuleuse et de couleur vert réunis en bouquet à l'extrémité des jeunes pousses.

Les fruits de ce genre d'arbre sont des cônes, ils ont une forme strobiles, globulaires, allant de 3 à 4 cm de diamètre, de couleur vertes et brillantes, légèrement mucronées dans ces extrémités. Ces cônes sont constitués de 6 à 14 écailles ligneuses polygonales d'un brun clair à brun foncé à maturité, contenant de nombreuses graines ailées de petites tailles mesurant de 4 à 7 mm de long [27].

Certaines variétés produisent beaucoup de fruits, ce qui peut nuire à l'esthétique de l'arbre, notamment chez les formes colonnaires, en provoquant une arque des branches. Certaines variétés ont été sélectionnées pour leur capacité à former moins de fruits.

La pollinisation de Cupressacées est produite par anémogame (pollen transporté par le vent), avec des graines de pollen de morphologie très homogènes. Pour ce genre de plante la pollinie est abondamment en février – mars. Ainsi la production importante de pollen est la cause, tous les ans, de nombreuses allergies. Et la floraison de cette plante commence au printemps. La multiplication se fait par semis au printemps après avoir pris soin de conserver les graines au froid durant 3 mois (pour respecter la dormance), et le bouturage en fin d'été (Fig. 5 et 6) en passant par les étapes suivantes : (Figure **II.11**)

1- 2- 3 : Phase initiale avec exposition des ovules.

4- 5- 6 : Premières phases de la fécondation.

7- 8- 9 : Grossissement des carpelles et formation du jeune cône.

10- 11- 12- 13 : Développement du cône jusqu'à l'ouverture et à la production de la graine [27].

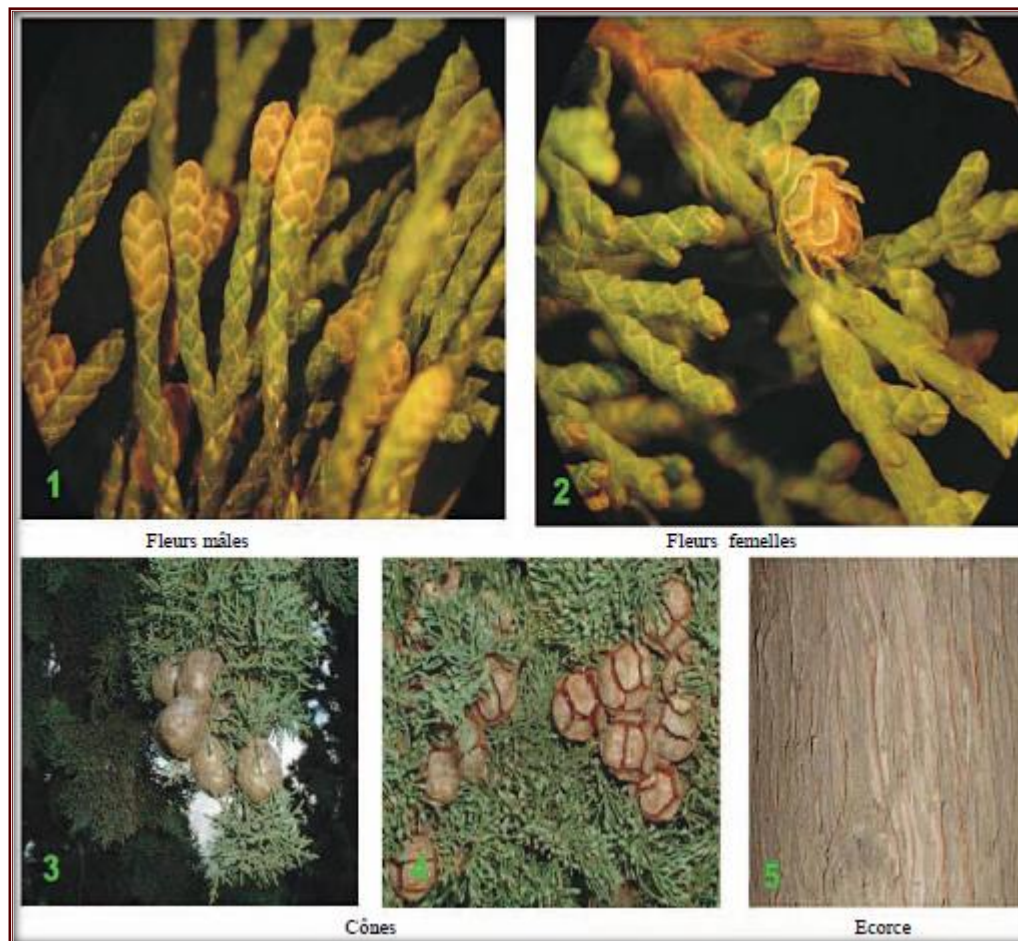


Figure II.10 : Fleurs mâles et femelles, cônes et écorce de *Cupressus sempervirens* L [29].

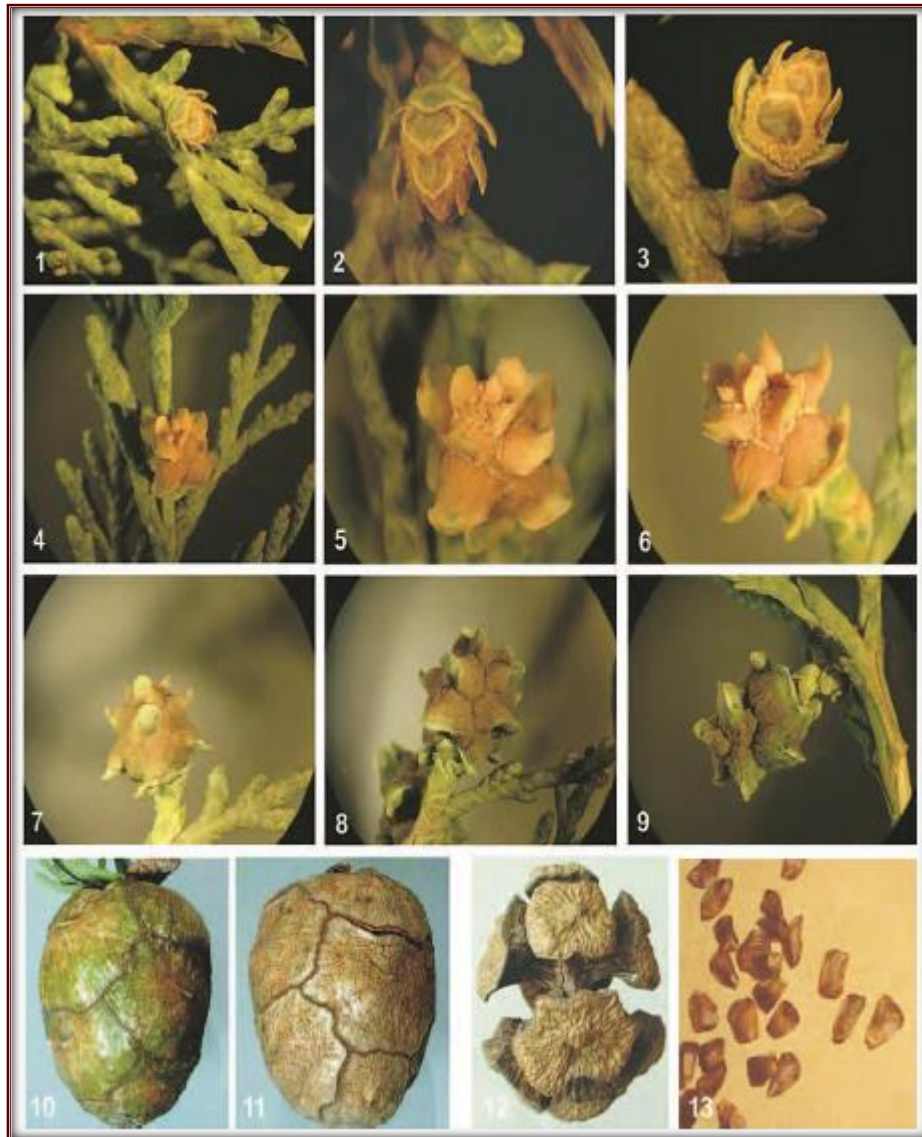


Figure II.11 : Etape de formation de la graine du *Cupressus sempervirens*. L [29].

II.4.3 Répartition géographique

II.4.3.1 Dans le monde

Le genre *Cupressus*, appartenant à la famille des Cupressacées [33-34], qui représentent la famille (Cupressacée), la plus cosmopolite avec dix genres dans chaque hémisphère, mais la plupart des espèces se trouvent dans l'hémisphère nord (Figure II.12). Par ailleurs, la distribution de cette famille est sous l'influence de facteurs divers : climat, sol, perturbations (catastrophes naturelles, exploitation humaine), etc [23].

Ce genre comprend douze espèces. Répandue en Amérique du Nord, dans le bassin méditerranéen et dans les l'Asie tropicale à haute altitude [33]. Trois espèces dans la flore nord-africaine, pour plus de commodité, appelé *Cupressus sempervirens*. Sont souvent confus, étant étroitement apparentés et similaires en apparence extérieure. Ces espèces globales incluent une espèce endémique marocaine *C. atlantica* Gaussen, une espèce endémique algérienne *C. dupreziana*, A. Camus et *C. sempervirens* L., avec cette dernière espèce en Tunisie comprenant trois variétés, *pyramidalis*, *horizontalis* et *numidica*, différant dans la direction des branches.[34]

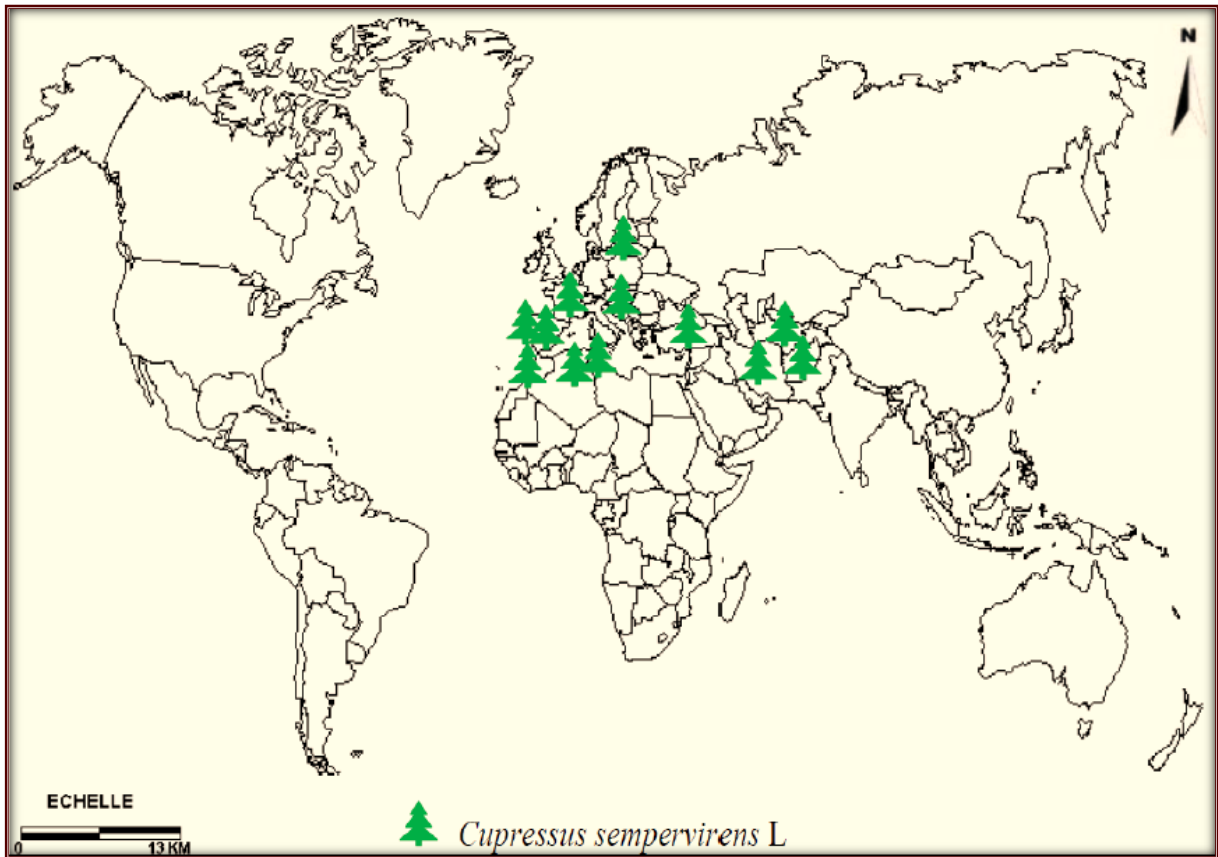


Figure II.12 : Aire de répartition du *Cupressus sempervirens*. L [29].

II.4.3.2 En Algérie

En Algérie, il y a des explorations botaniques faites montrent bien la richesse et la diversité floristique de l'Algérie. Cependant, l'abondance du couvert forestier se trouve influencée par plusieurs facteurs (altitude, bioclimat, action anthropique, catastrophes naturelles, etc.) ; ainsi, les groupements forestiers des deux atlas varient d'un secteur à un autre, voire même au sein d'un même secteur c.à.d. d'un district à un autre. Parmi les peuplements forestiers de l'atlas algérien qui nous intéressent ce sont bien les cupressinées. Ces dernières, se

rencontrent sur les deux massifs de l'atlas algérien à des taux de recouvrement variables, soit en association avec d'autres végétaux ou bien formant des peuplements clairsemés et isolés.

Mais, il y a peu de données sont fournies quant à la répartition sectorielle et du peuplement du cyprès. Les espèces endémiques ou naturalisées du cyprès sont : le cyprès du Tassili (*Cupressus dupreziana* A. Camus), le cyprès de l'Atlas (*Cupressus atlantica* Gaussen), le cyprès toujours vert (*Cupressus sempervirens* L). Le cyprès de l'Arizona (*Cupressus arizonica* Greene) est une espèce introduite et pas très utilisée. Ces espèces tolèrent bien les conditions d'un milieu xérothermique. Le cyprès vert (*Cupressus sempervirens* .L) est le plus répandu. Il offre une très grande diversité notamment en terme de forme et est utilisé à des fins ornementales, en brise-vent ou encore en tant qu'arbre forestier ; tandis que, le cyprès de Duprez (*Cupressus dupreziana* A. Camus) se rencontre naturellement dans le désert du Tassili N'Ajjer (Algérie) et représente une des espèces rares et menacées. Un récent inventaire fait état de 231 arbres survivants dans cette région désertique où la pluviométrie annuelle est d'environ 20 mm [23].

II.4.4 La composition chimique d'HE de Cyprès Vert (*Cupressus Sempervirens*)

En générale les huiles essentielles sont des mélanges complexes de composés volatils tels que les terpènes (principalement des mono-terpènes et des sesquiterpènes), phénoliques et alcools. Cependant, les huiles essentielles sont très complexes et peuvent inclure des composés oxygénés.

Ce sont des dérivés oxygénés de terpènes hydrocarbonés tels que les aldéhydes, les cétones, les alcools, les phénols, acides, éthers et esters. Certains terpènes sont des médicaments puissants contre des maladies telles que le cœur maladie, paludisme et cancer [19].


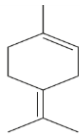
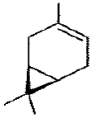
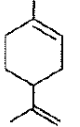
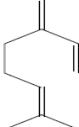
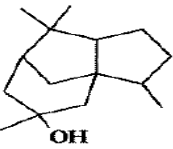
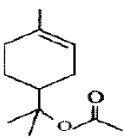
L'analyse des huiles essentielles des rameaux et des cônes du *Cupressus sempervirens* avec la méthode de CG-SM varie d'une étude à l'autre, le nombre de composés chimiques identifié dans ces études allant de 21 à 67. Le tableau (II.2) représenté les principaux composés chimiques d'EH pour les rameaux et les cônes du *Cupressus sempervirens* [24,35-36].

Tableau II.2 : Composition chimique de l'HE de *Cupressus sempervirens* (les rameaux et les cônes) par CG-SM.

N°	Composés	Réf [24]		Réf [35]	
		Rameaux (%)	RI	Cônes (%)	RI
1	α-Pinène	41,07	983	48.2	930
2	β -pinène	1,454	1100	1,4	969
3	Terpinoléne	7,10	1222	3.9	1077
4	Delta-3-caréne	16,52	1705	19.0	1003
5	Myrcène	1,655	1083	3.0	981
6	Limonène	4,18	1882	2.5	1021
7	α -terpineol	0,46	1027	2.2	1175
8	Terpinène-4-ol	1,52	1427	1,6	1164
9	Bornéol	1,47	1417	0.3	1151
10	α -humolène	0,38	1776	0,1	1447
11	β -caryophyllène	0,96	1519	0,2	1421
12	δ -Cadinene	0,46	1133	0.2	1516
13	D-Germacrène	1,22	1713	Tr	1472
14	Cedrol	5,05	1142	3.3	1595
15	Acétate alpha - terpényle	2,85	1278	2,2	1333
16	Acétate de bornyle	1,20	1283	1,20	1283

Selon ces études, généralement l' α -Pinène, le delta-3-caréne, le cedrol, le Terpinoléne, Limonène et l'acétate d'alpha -terpényle ont été considérés comme les principaux composants sur différentes parties de *C.sempervirens* (les rameaux et les cônes) (Tableau II.3), mais cela varie d'un pays à l'autre, telle que ils sont liés, particulièrement par les méthodes des séchages et d'extraction, climat, sols et génétique fond d'arbres [37].

Tableau II.3 : composé majoritaire, proportion et familles

Composé		Rameaux	Cônes	Famille	Réf
N°	Structure	Nom	(%)	(%)	
1		α -Pinène	41,07	48.2	[38]
3		Terpinoléne.	7.10	3.9	[39]
4		Delta-3-caréne	16,52	19.0	[38]
6		Limonène	4.18	2.5	[38]
5		Myrcène	1.655	3.0	[40]
14		Cédrol.	5.5	3.3	[38]
15		Acétate alpha – terpényle.	2.85	2.2	[38]
			Totale= 78.875%	Totale= 82.1%	

Plus particulièrement, la richesse de l'HE (les rameaux et les cônes) de *C. sempervirens* en α -pinène a été confirmée par plusieurs auteurs dans différents pays : en Tunisie (65.8%) [41], en Algérie (44,9%), au Maroc (60%), en France (64%), en Italie (31%), en Egypte (6,9%) et en Arabie Saoudite (48.6%) pour l'HE du rameaux [24]. et pour les cônes : en Tunisie (47.51%) [36], en Egypte (76.45%) [42], en Iran (39%) [42], en Grèce (39.54%) [37], Croatie (69.9%) [30].

II.4.5 Domaines d'utilisation de Cyprès Vert (*Cupressus Sempervirens*)

Cupressus sempervirens .L à part l'utilisation de cet arbre en ornement dans les jardins et comme brise vent dans les plantations, c'est une plante aromatique et médicinale [24], traditionnelle [23]. Les feuilles séchées de cette plante sont utilisées comme emménagogue et pour soulager les maux d'estomac ainsi que pour le diabète. Son fruit séché est utilisé pour le traitement de l'inflammation, des maux de dents et de la laryngite, ainsi que comme médicament contraceptif, astringent et antiphlastique. La graine séchée de cet arbre a été utilisée pour traiter des plaies, des ulcères, des ecchymoses, des plaies, des boutons, des pustules, des éruptions cutanées et de l'érysipèle. L'huile essentielle de *Cupressus sempervirens* est utilisée en externe pour les maux de tête, le rhume, la toux et la bronchite [36].

Les cônes ont été également utilisés comme anti-diarrhéique, antiseptique, astringent, toxifuge, anti-hémorroïdaire, vasoconstrictive et antirhumatismale [35].

Des études sur les composés photochimiques de *Cupressus sempervirens* L. ont révélé qu'il contenait des composants actifs tels que des flavonoïdes (cupressuflavone, amentoflavone, rutine, quercitrine, quercétine et myricitrine), des composés phénoliques (anthocyanidine, catéchines flavones, flavonols et isoflavones, tannines et isoflavones). Et huiles essentielles (HE) .Il a été démontré que les principes actifs de *Cupressus sempervirens* L. présentent des activités antiseptiques, aroma-thérapeutiques, astringentes, balsamiques et anti-inflammatoires. L'activité antimicrobienne de *Cupressus sempervirens* . L. a été rapportée dans plusieurs études[36].En plus, l'huile essentielle de ce dernier est utilisée à usage externe pour les céphalées, les rhumes, la toux et la bronchite [24].

Ces huiles sont utilisées dans la pharmacie, les cosmétiques, les parfums et l'industrie alimentaire, entre autres [23].

Références bibliographiques
du chapitre II

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, "Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique", *Journal Mater Environ. Sci.* 4 (6), (2013), pp. 855-866.
- [2] A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, "Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, a-D-Glucose and Tannic acid)", *Corrosion Science Journal*, 51 (2009) 1935–1949.
- [3] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, "Corrosion inhibition by justice agenda us sa extract in hydrochloric acid solutions", *Corrosion Science Journal* 51, (2009), 2848–2856.
- [4] O. K. Abiola, O. C. Abdulraman, Aliyu , M.Suleiman, "Anticorrosive properties of Delonix regia extract on mild steel corrosion in acid fluid for industrial operations", *Science & Technology Journal*, Vol. 2 n°1B,(2017), pp. 489 – 491.
- [5] I. Florina, "Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement", Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, Université de Pitesti Roumanie, (2011), p. 37.
- [6] O. Abiola, Y. Tobun, L. Cocosnucifera, "Water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of aluminium in HCl solution", *Chinese Chemical Letters*, 21 (2010), pp. 1449–1452.
- [7] Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [8] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials Protection*, 4, 79 (1965).
- [9] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques", M 160, pp 2-13.
- [10] M. Henriquez Gonzalez, "Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂", Thèse de doctorat, CL'université de Toulouse, 13 mai 2011.
- [11] M. Faustin, "Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique IM : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) ", Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Institut de l'Enseignement Supérieur de la Guyane, École doctorale pluridisciplinaire : Santé, Environnement et Sociétés dans les Amériques, 18 Janvier 2013, pp 10-11.

Références bibliographiques du chapitre II

- [12] S. Nakarin, “*propriété inhibitrice d’un mélange d’amines grasses et de sébaÇate de sodium vis-à-vis de la corrosion d’un acier au carbone*”, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2008, pp 5-6.
- [13] D. Landolt, “*Corrosion et chimie de surfaces des métaux*”, 1st Edition, EPFL Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne 1993, 1997, pp 544-545.
- [14] G. Camila, F. Dariva, A. F. Galio, “*Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*”, INTECH, Chapter 16, (2014), pp 366-379.
- [15] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. “*Inhibiteurs de corrosion, In: G.Beranger, H.Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle)*” chapitre 13, Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245-266.
- [16] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, “*Prévention et lutte contre la corrosion*”, Romand, (2004), p 696.
- [17] D. Landolt, “*Corrosion et chimie de surface des métaux – Traité des matériaux*”, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [18] constance Riom, “*le cupressus sempervirens et approche du concept du pollinier sentinelle nantais, thèse de doctorat en pharmacie*”, université de nantes, n10, 24/2/2010, pp. 5-13.
- [19] H. H. A. Rassem, A. H. Nour, R. M. Yunus, “*Techniques For Extraction of Essential Oils From Plants : A Review* ”, Australien journal of Basic and applied sciences, 10(16) November 2016, pp. 118-120.
- [20] Jane Buckle , Clinical Aromatherapy: “*Essential Oils in Practice*”, Second Edition, Elsevier Science, Copyright (2003).
- [21] K. Tuley de silva, “*A manual on the essensial oil industry*”. United nations industrial development organization. Vienna, austrai, (november 1995).
- [22] S. Djeddi, “*les huiles essentielles "Des mystérieux métabolites secondaires"*”, presses Académiques francophones, 2012, p 43.
- [23] M. A. Bouyahyaoui, “*Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l’Atlas algérien* ”, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie Département de Biologie, (2016-2017), pp 23-25.

Références bibliographiques du chapitre II

- [24] N. Amara, Y. Boughérara, “*Activité Antimicrobienne de l’Huile Essentielle du Cyprès Vert (Cupressus Sempervirens .L.)*”, Algerian Journal of Natural Products 5 :2 (2017), pp 455-462.
- [25] M. N. Boukhatem, M. Said Hamaidi), F. Saidi, Y. Hakim, “*Extraction, composition et propriétés physico-chimiques de l’huile essentielle du Géranium Rosat (Pelargoniumgraveolens L.) cultivé dans la plaine de Mitidja (Algérie)*”, Revue « Nature et Technologie ». n° 03, Juin (2010), pp 37–45.
- [26] AFNOR. “*« Recueil de normes » : les huiles essentielles Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles*”. AFNOR, Paris, (2000) pp. 661-663.
- [27] l’aromatheque par myrtéa formation, “*MONOGRAPHIE HUILE ESSENTIELLE Cupressus sempervirens*”, version 170904, pp 2-5.
- [28] A. Esmail Al-Snafi, “*Medical importance of Cupressus sempervirens- A review*”, IOSR Journal of Pharmacy, Vol: 6, Version: 2 (June 2016), pp. 66-76.
- [29] M. Nichane, “*Contribution à l’étude du dépérissement du Cyprès vert (Cupressus sempervirens L.) Dans les monts des Traras Occidentaux (Wilaya de Tlemcen)*”, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2015), p 247.
- [30] I. Cheraief, H. Ben Jannet, M. Hammami, S. Gannoun, “*Composition chimique de l’huile essentielle des cônes du cupressus sempervirens. L.* ” Poussant en Tunisie, Journal de la société Algérienne de chimie, 16 (1), (2006), pp 91-98.
- [31] M. Becker, J. F. Picard, J. Tibai, “*la rousse des arbres de arbustes de l’Europe Occidentale*”, Ed : Larousse, Paris, (1982), p 330.
- [32] I. Marcello, R. Paolo, V. Claudine, (2004).
- [33] R. Rawat, R. Kumar, T. Mutande, F. Bux, “*Dual role of microalgae phytoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production*”, Applied Energy, vol: 88, n° 10, (2011) pp.3411–3424.
- [34] I.A. Nehdi, “*Cupressus sempervirens var. “horizontalis seed oil: Chemical composition, physicochemical characteristics, and utilizations*”, Industrial Crops and Products, 41 (2013), pp. 381– 385.
- [35] F. F. Kassem, F. M. Harraz, N. A. El-Sebakhy, “*Composition of the Essential Oil of Egyptian Cupressus semperuirens L. Cones*”, Flavour and fragrance journal, vol: 6, (1991), pp 205-207.

Références bibliographiques du chapitre II

- [36] A. Ben Nouri, W. Dhifi, S. Bellili, H. Ghazghazi, Ch. Aouadhi, A. Chérif, M. Hammami, W. Mnif1, “*Chemical Composition, Antioxidant Potential, and Antibacterial Activity of Essential Oil Cones of Tunisian Cupressus sempervirens*”, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Chemistry, (2015), p.1-8.
- [37] I. Amri, L. Hamrouni, M. Hanana, S. Gargouri , B. Jamoussi, “*Chemical composition, bio-herbicidal and antifungal activities of essential oils isolated from Tunisian common cypress (Cupressus sempervirens L.)*”, Journal of Medicinal Plants Research, Vol: 7(16), pp 1070-1080.
- [38] I. Chéraif, H. Ben Jannet, M. Hammami, Z. Mighri, “*Contribution à l'étude de la composition chimique de l'huile essentielle des rameaux de la composition chimique de l'huile essentielle des rameaux de cupressus sempervirens. L, Poussant en Tunisie*”, Journal de la Société Chimique de Tunisie, (2005), pp 75-82.
- [39] S. Ayadi, A. Manef, “*Étude DFT (density functional theory) des réactions d'addition de l'ozone sur les doubles liaisons des terpènes : limonène, β -phellandrène et terpinolène*” Canadian Journal of Chemistry, (June 2011), Vol : 11-065, pp 703-707.
- [40] J. Buckle, “*CLINICAL AROMATHERAPY “Essential Oils in Practice “*, 2^{ème} Edition, , Elsevier Science, Copyright (2003), p. 45.
- [41] H. Bouksaim, B. Satrani, M. Ghanmi, A. Chaouch, M. Fadli, “*Etude Chimique et Évaluation de L'activité Antibactérienne et Antifongique des Huiles Essentielles de Cupressus arizonica Greene Cultivée au Maroc*”, European Journal of Scientific Research, Vol : 148, n° 4, (March 2018), pp. 491-500.
- [42] K. El Hamrouni-Aschi, M. L. Khouja, M. Boussaid, N. Akrimi, L. Toumi, “*Essential-Oil Composition of the Tunisian Endemic Cypress (Cupressus sempervirens L. var. numidica Trab)*”, Chemistry & Biodiversity, Vol: 10, (2013), pp 989-1003.

Chapiter III
Matériaux et
Procédures
expérimentales

III.1 Introduction

Afin d'atteindre l'objectif de notre travail « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cyprès (*Cupressus Sempervirens. L*) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) » nous avons suivi une certaine méthodologie dans la réalisation de ce travail, motionné ci-dessous :

- Extraction des huiles essentielles (HE) à partir de deux parties de Cupressus Sempervirens. L à savoir les rameaux et les cônes.
- Caractérisation des huiles essentielles obtenues.
- Procuration des échantillons (sans soudure et avec soudure) d'une conduite de pipeline type X70.
- Préparation des échantillons de travail.
- Caractérisation des échantillons avons les tests de corrosion
- Tests de corrosion.
- Caractérisation des échantillons après les tests de corrosion.

En conséquence, ce chapitre est consacré à la description des matériaux, l'ensemble des procédés expérimentaux ainsi que les techniques analytiques réalisées au sein de cette étude.

III.2 Extraction des huiles essentielles

III.2.1 La Matière végétale

Pour réaliser ce travail, notre choix est porté sur l'extraction des huiles essentielles des rameaux et des cônes d'un arbre nommé *Cupressus sempervirens L*.

Le Cyprès (*Cupressus sempervirens L*) est une plante qui existe en Algérie, ces huiles essentielles sont largement utilisées en médecine traditionnelle et riche en antioxydant[1]. (Figure III.1)

III.2.2 La méthode d'extraction des huiles essentielles

Avant l'extraction des HE les rameaux et les cônes du cyprès ont été bien séché pendant quatre mois à l'air libre dans un endroit sec, à l'abri de la lumière. Puis les cônes ont été broyés et les rameaux ont été séparés des grandes tiges. (Figure III. 1(a et b))



Figure III.1 : une tige de l'arbre *Cupressus sempervirens L*, a) Les Cônes séchés et broyés b) Les rameaux séchés.

Cette extraction a duré cinq à six heures pour chaque partie de la plante *Cupressus sempervirens L*, a été effectuée suivant la méthode d'extraction Hydrodistillation par entraînement à la vapeur d'eau dans un montage de type Clevenger. (Figure III.2)

Ce montage est constitué d'un chauffe ballon, un ballon de 1L, une colonne de condensation de la vapeur (réfrigérant) et un collecteur en verre qui reçoit les extraits de la distillation. Le procédé fonctionne à la pression atmosphérique et il est équipé d'un système de recyclage permettant de maintenir le rapport masse/eau à son niveau initial [2].

Le protocole de l'extraction est le suivant :

- Placez un litre d'eau dans un ballon en verre.

- Placez les rameaux ou bien les cônes dans une ampoule à décanter.
- Porté le ballon en verre contenant l'eau distillé à ébullition (le chauffe ballon à 250°C)
- Baissé la température jusqu'à 150°C du chauffe ballon quand on observe la vapeur d'eau travers la colonne et sorte du condensateur à l'état liquide
- Les aromates et les essences de la plante entraîné par la vapeur d'eau ont été collecté dans une ampoule à décante.
- En fin de distillation, l'ampoule à décante contient deux phases, une phase aqueuse (eau aromatique) et une phase organique (huile essentielle), moins dense que l'eau.
- L'huile essentielle récupérée a été conservée au réfrigérateur dans un flacon en verre fermé à 4 °C loin de la lumière jusqu'au jour de l'utilisation [2]. (Figure III.2)

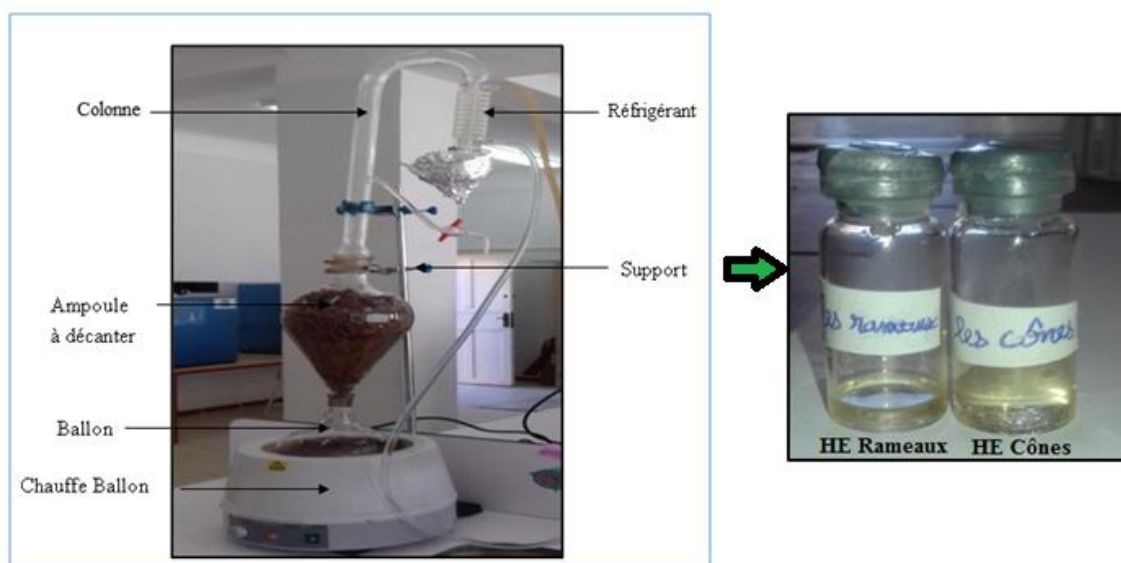


Figure III.2 : Montage utilisé pour l'extraction des huiles des rameaux et des Cônes.

III.3 Caractérisation des huiles essentielles

III.3.1 Les propriétés physico-chimiques et organoleptiques

Les propriétés physico-chimiques et organoleptiques des HE ont été identifiées par le calcul du rendement, la densité et la mesure du pH.

L'analyse et l'identification de la composition chimique des huiles essentielles, ont été effectuées par la technique chromatographique sur couche mince (CCM) et spectroscopie infrarouge.

III.3.2.1 Protocole de séparation par CCM

- Dans un bécher haut versé un «éluant» sur une hauteur d'environ 0,5 cm.
- Fermer le bécher de manière à ce qu'il se sature en vapeurs d'éluant
- A 1 cm du bord inférieur, tracer délicatement au crayon un trait fin (ligne de dépôt).
- Marquer par des points les emplacements correspondant aux échantillons à déposer en gardant un espace minimum avec les bords de la plaque.
- Repérer par un chiffre ou une lettre les emplacements.
- Déposer les échantillons avec une pipette pasteur
- Sécher les dépôts
- Introduire délicatement la plaque dans la cuve et veiller à ce que la ligne de dépôt ne soit pas au contact de l'éluant.
- Refermer la cuve, ne plus la toucher et laisser éluer.

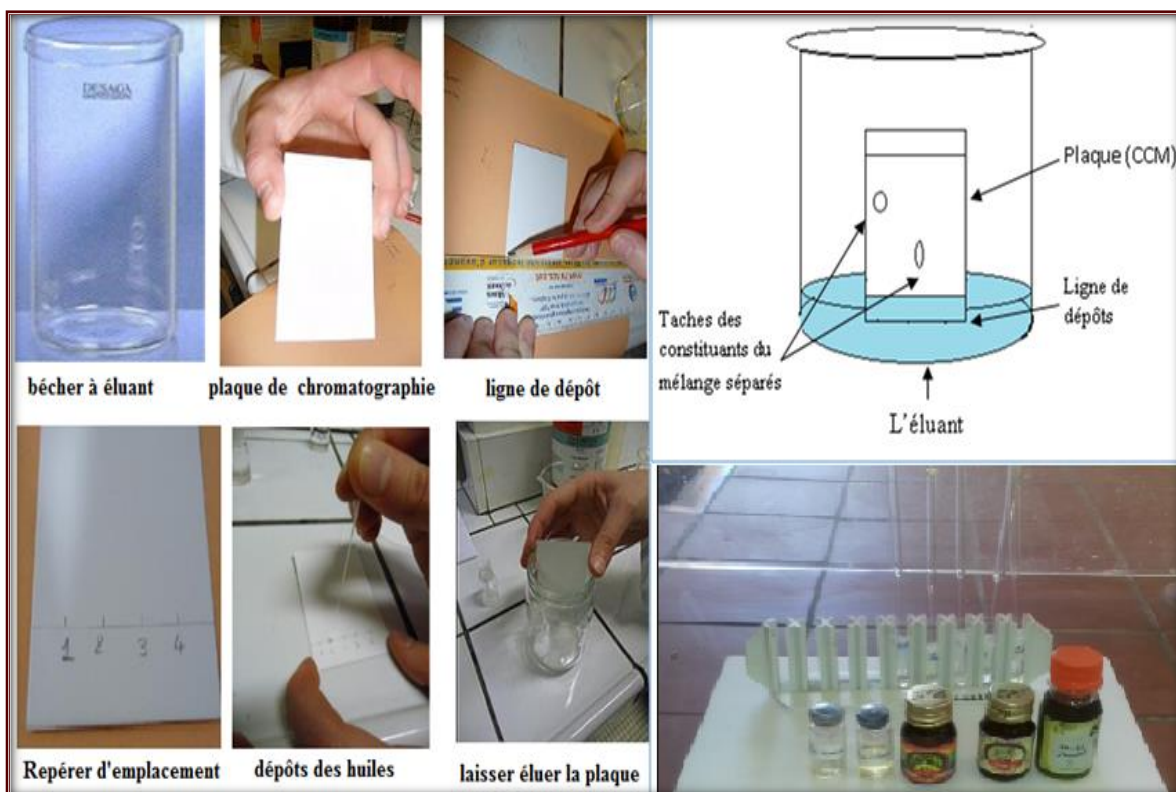


Figure III.3. Protocole de chromatographie sur couche mince (CCM).

Pour réaliser cette étude tous les huiles de notre étude et celles du commerces ont été dissout (quelques gouttes) dans l'éthanol.

Ainsi, plusieurs systèmes d'élution ont été essayés sur les huiles de cupressus (rameaux et cônes) et les huiles commerciales en utilisant des plaques analytiques

recouvertes de gel de silice. La meilleure séparation a été obtenue avec le système : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_{14}$.

- Ether de pétrole EP (C_6H_{14}) 2ml (20%).
- Dichlorométhane (CH_2Cl_2) 8ml (80%).

La révélation de chaque extrait donne une bonne séparation et une visibilité acceptable des spots, et une visualisation par la lampe UV.

A l'aide des informations si dessous nous pouvons interpréter un chromatogramme CCM :

- Une tache (qu'elle que soit sa grosseur et sa forme) correspond à une espèce chimique
- Deux taches appartenant à deux dépôts différents mais qui sont à la même hauteur correspondent à la même espèce chimique
- Plusieurs taches pour un même dépôt indiquent que l'échantillon est un mélange, sinon c'est un corps pur
- Plus une tache est haute, plus l'espèce chimique a été entraînée par l'éluant facilement

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et celle du solvant avec un rapport frontal (R_f) qui est défini par le rapport :

$$R_f = \frac{\text{Hauteur de tache}}{\text{Hauteur du front du solvant}} \dots \dots \dots \text{(Eq. III.3)}$$

Chaque tache correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du R_f avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opératoires identiques même R_f) [5].

Cette technique nous donne une indication sur le contenu des extraits analysée et procure l'information nécessaire pour la poursuite d'autre étude.

III.3.3 Spectromètre infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est certainement l'une des techniques d'analyse les plus importantes disponibles pour les scientifiques aujourd'hui. L'un des grands avantages de cette technique est que pratiquement n'importe quel échantillon et à n'importe quel état peut être étudié (liquides, solutions, poudres ...) [6].

Les spectres infrarouges (IR) indiquent généralement la nature des liaisons fonctionnelles présentes dans une matière organique [7]. C'est la raison pour laquelle que nous avons choisi cette analyse pour caractériser les huiles essentielles réalisées au sein de cette étude. Les analyses ont été réalisées dans le laboratoire de département des sciences de la matière de l'université Mohamed Khider Biskra, à l'aide d'un spectromètre infrarouge de type (FTIR -8400S) (Figure III.4), Permettant un balayage de fréquence entre 4000 et 400 cm^{-1} .



Figure III.4 : Le spectromètre infrarouge (FTIR) de type (FTIR-8400 S).

Pour l'identification des liaisons de vibration existant dans la matière organique une comparaison entre les bandes de vibration de nos spectres FTIR et celle de la bibliographie. (Tableau III.1)

Tableau III.1 : Tableau spectroscopique des liaisons FTIR simplifiée (classement par fonction) [6,8].

Fonction	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
Alcane	C-H (C _{tét})	2850–3000	Forte
Alcène	C-H(C _{trigonal})	3010–3100	Moyenne
	C=C	1620–1680	Variable
Alcool	O-H _{libre}	3500–3700	Forte ; fine
	O-H _{lié}	3200–3600	F ; large
Aldéhyde	C=O	1650–1730	F
	C-H (C _{trigonal})	2800–3000	M ; 2 pics
Cétone	C=O	1650–1730	Forte
Acide carboxylique	C=O	1680–1710	Forte
	O-H	2500–3200	F à M ; large
	C-O	1210–1320	Forte
Ester	C=O	1700–1740	Forte
	C-O	1000–1250	2 pics ou plus
Amine	N-H	3100–3500	M
	N-H	1560–1640	F ou M
Amide	N-H	3100–3500	F
	N-H	1560–1640	F ou M
	C=O	1650–1700	-
Aromatique	C=C	1450-1600 690-900	-
	C-H déformation	860-800	-
	C-H	1175-1125	-
Chloro-alcane	C-Cl	700-800	F
Bromo-alcane	C-Br	600-750	F
Lodo-alcane	C-I	500-600	F

L'intensité traduit l'importance de l'absorption : F : forte ; M : moyenne.

O-H_{libre} : sans liaison hydrogéné ; O-H_{lié} : avec liaison hydrogéné.

C_{tri} : correspond au carbone trigonal (engagé dans une double liaison).

C_{tét}: correspond au carbone tétragonal (engagé dans quatre liaisons simples).

III.4 Les étapes de préparation des échantillons de travail

Pour réaliser cette étude nous avons procuré des échantillons de COSIDER Canalisation, Oumache, Biskra, Algérie, avec une taille de (40 mm × 40mm) découpé de deux plages différentes, un sans soudure et l'autre avec soudure, présenté sur la Figure (III .5 (a) et (b)) respectivement, d'un pipeline de type X70.

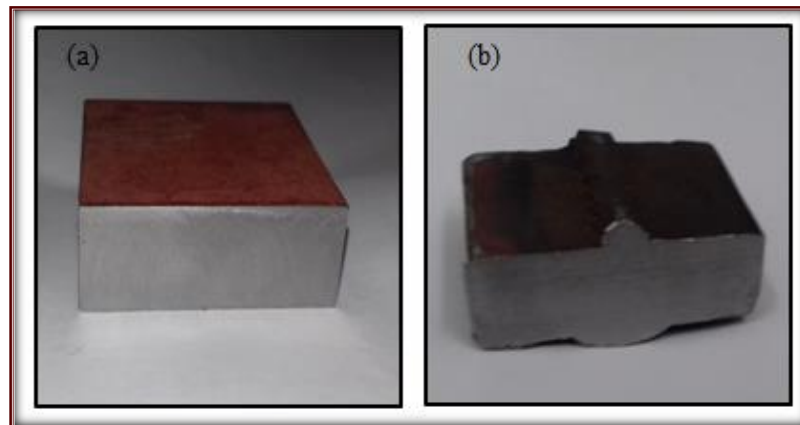


Figure III .5: Photo des échantillons fournis : (a) sans soudure ; (b) avec soudure.

Le Tableau (III.2) présente la composition chimique massique de l'acier non allié de type X70. (Annexe I)

Tableau III.2 : Composition chimique des différents constituants de l'acier X70.

Les éléments	C	S	P	SI	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	
masse	Min	54	1	2	172	1330	15	37	5	1	5	10	10	5	0.1
%															
X10 ⁻³	Max	87	15	20	432	1686	50	60	58	15	97	250	117	5	0.5

Pour une préparation préliminaire des surfaces de nos échantillons nous avons taillé tous les échantillons à l'aide d'une fraiseuse vertical de type PMO FV 2.5.

Cette procédure a été réalisée dans le hall de mécanique de l'université Mohamed Khider Biskra, à fin d'avoir des échantillons prête pour l'étape suivante (Figure III.6). Suivi d'une préparation de finition réalisé par une polisseuse mécanique mené d'un papier abrasif de différents granulométries de SiC (80, 120, 180, 240, 400, 800, 1200), ainsi pour avoir une

surface miroir nous avons utilisés le tissu (Figure III.6). Nous avons préparé 6 types d'échantillon selon le milieu d'immersion (Tableaux III.3)

Tableau III. 3 : Les abréviations d'échantillon selon le milieu d'immersion.

Echantillons	Signification
SS1	Sans soudure sans inhibiteur
SS2	Sans soudure avec inhibiteur (rameaux)
SS3	Sans soudure avec inhibiteur (cônes)
AS1	Avec soudure sans inhibiteur
AS2	Avec soudure avec inhibiteur (rameaux)
AS3	Avec soudure avec inhibiteur (cônes)



Figure III. 6 : Les étapes de préparation des échantillons de travail.

III.5 Caractérisation des échantillons de travail

III.5.1 Examen Métallographique

L'examen de la micrographie permet de révéler la microstructure de l'échantillon examiné et les phases présentes. La réalisation d'une micrographie nécessite un certain nombre d'opérations :

- Polissage jusqu'à l'obtention d'une surface miroir
- Attaque chimique pour faire apparaître les différentes phases de la microstructure.
- L'observation microscopique.

Pour révéler la microstructure, l'échantillon est attaqué par un réactif d'attaque très utilisé pour les aciers qui est le Nital de 5%.

Le Nital est une solution composée de 95% d'éthanol C_2H_5OH et 5% d'acide nitrique HNO_3 . L'échantillon est immergé dans cette solution chimique pendant une durée d'attaque qui varie entre de 10 et 20 secondes à température ambiante.

L'examen de la micrographie de la surface de l'acier X70 a été réalisé à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) de type (TESCAN VEGA3). Cette analyse a

été réalisé au laboratoire de physique des couches minces et applications à l'Université Mohamed Khider - Biskra. (Figure III.7)

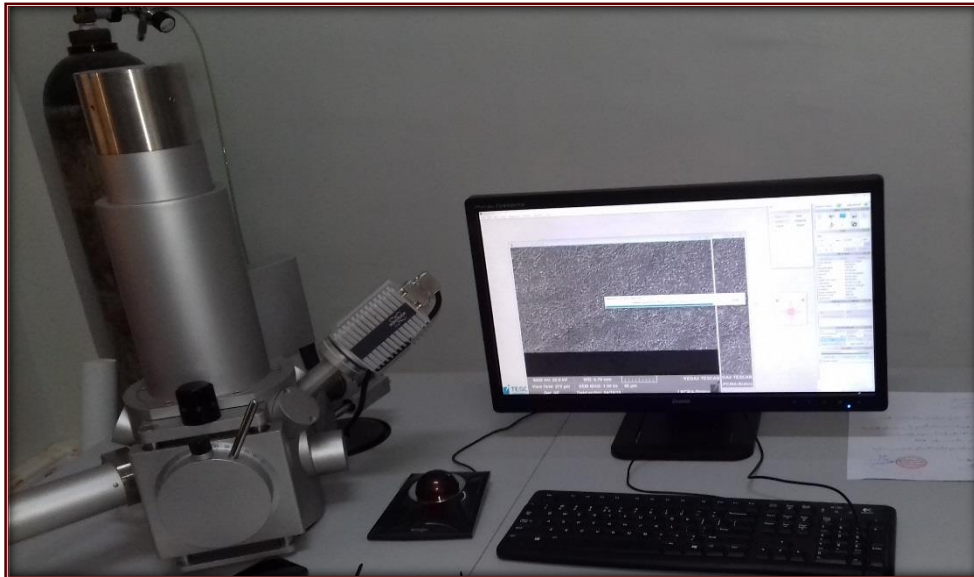


Figure III. 7 : Microscope électronique à balayage (MEB) de type (TESCAN VEGA3).

Ce microscope permet de réaliser des images de la surface avec une résolution nanométrique et d'effectuer des micro-analyses chimiques sur tous types d'échantillon. La résolution est de 3 nm et les grossissements peuvent aller de 6x à 10⁶x. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons qui va interagir avec la matière. Cette interaction électrons-matière engendre l'émission de particules et de rayonnement. L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique de la surface [9].

III.5.2 Essai de la microdureté Vickers (Hv)

Dans cette étude nous avons effectué des mesures de la microdureté Vickers, avec un microduremètre de type Wolpert Wilson Instruments™.

Cette méthode consiste à imprimer dans le métal à tester un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de 136°, sous l'action d'une force connue on mesure la diagonale de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur [9]. (Figure III.8)

L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc

des valeurs identiques pour la dureté. Généralement la gamme des forces utilisables (5 à 100 kgf) permet d'appliquer cette méthode avec toutes les dimensions d'échantillons. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale d doit être inférieure aux deux tiers de l'épaisseur [10].

L'empreinte a donc la forme d'un carré et on mesure les deux diagonales (d_1) et (d_2) de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur (d) en effectuant la moyenne de (d_1) et (d_2). C'est cette valeur (d) qui sera utilisée pour le calcul de la dureté. La force (F) et la durée de l'appui sont également normalisées. Le degré de dureté est ensuite lu sur un abaque [9].

Les conditions d'essai correspondent à l'utilisation d'une charge de 50 g pour un temps d'exposition de 10 s.

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{9.80665 d^2} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 4)}$$

Où H_v : dureté Vickers [kgf mm^{-2}]

F : Force appliquée (N)

d : Moyenne des diagonales de l'empreinte (mm)

g : Accélération terrestre ($g=9.80665 \text{ m.s}^{-2}$)

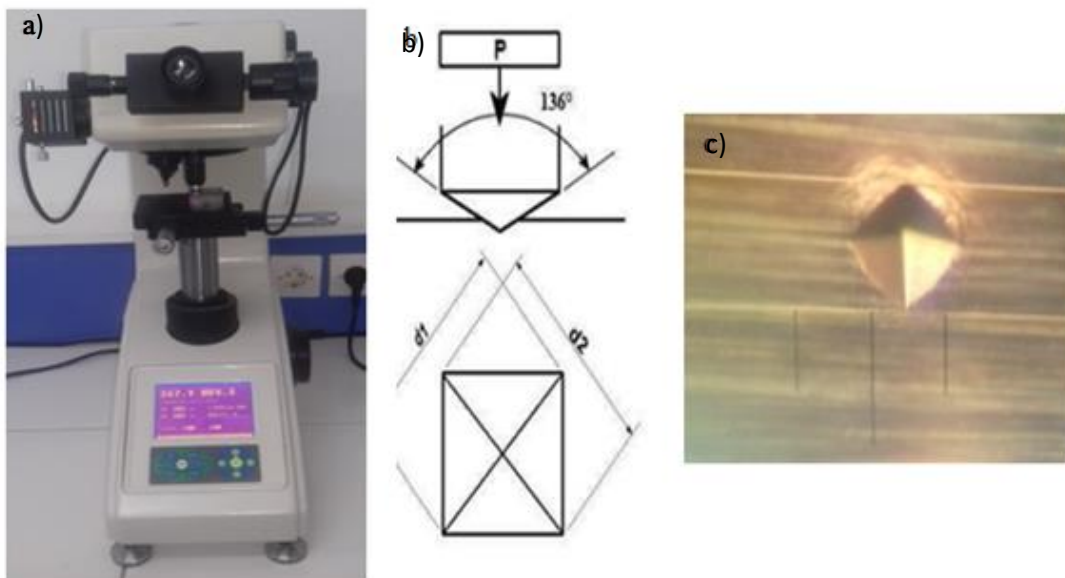


Figure III.8 : a) microduremètre de type Wolpert Wilson Instruments™. b) Principe de dureté Vickers [11]. c) Empreinte laissée par un pénétrateur.

III.5.3 Caractérisation par ultrason

Pour compléter la caractérisation de notre échantillon de travail nous avons mesuré le module d'Young E et le coefficient de poisson ν .

Les modules élastiques E , ν sont deux grandeurs qui caractérisent les propriétés mécaniques d'un solide et plus particulièrement sa déformation quand il est soumis à une contrainte. Ces deux grandeurs physique, E et ν sont déduits à partir des vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T des ondes ultrasons dans le matériau à caractérisé par les expressions suivantes [12] :

Module de Young:
$$E = \rho * V_t^2 * \frac{(3V_L^2 - 4V_t^2)}{(V_L^2 - V_t^2)} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 5)}$$

Coefficient de Poisson :
$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_t^2}{2(V_L^2 - V_t^2)} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 6)}$$

V_L (μs) : la vitesse de propagation longitudinale :
$$V_L = \frac{2e}{\tau_L} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 7)}$$

V_T (μs) : la vitesse de propagation transversale :
$$V_T = \frac{2e}{\tau_T} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 8)}$$

ρ (g/cm^3) : la masse volumique
$$\rho = \frac{m}{V} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 9)}$$

Pour l'acier : $\rho = 7.85$ (g/cm^3) [13].

Ces mesures ont été réalisés à l'aide d'un montage pulse /écho. Dans ce montage, on utilise un seul transducteur pour générer et détecter les ondes ultra sonores. Le montage représenté sur la figure III.9 se compose :

- D'un récepteur d'impulsions électrique.
- De Deux transducteurs modèle MR 101 un à ondes transverses et un autre longitudinale.
- D'un fréquencemètre de type OLYMES model 5800 et d'un oscilloscope de type HAMAG.

Le principe de la mesure de la vitesse du son est le suivant : on envoie une impulsion électrique sur le transducteur pour générer des ondes acoustiques. Le transducteur étant accolé au milieu à étudier. L'onde acoustique pénètre et s'y propage. Si la face arrière du milieu à étudier est parallèle à la face d'entrée, on récupère une série d'échos résultants des réflexions multiples de l'onde acoustique incidente. La mesure du retard entre chaque écho permet de déterminer la vitesse de l'onde dans le milieu à étudier si on en connaît l'épaisseur. Les tensions appliquées et détectées sont visualisées sur l'écran d'un oscilloscope.

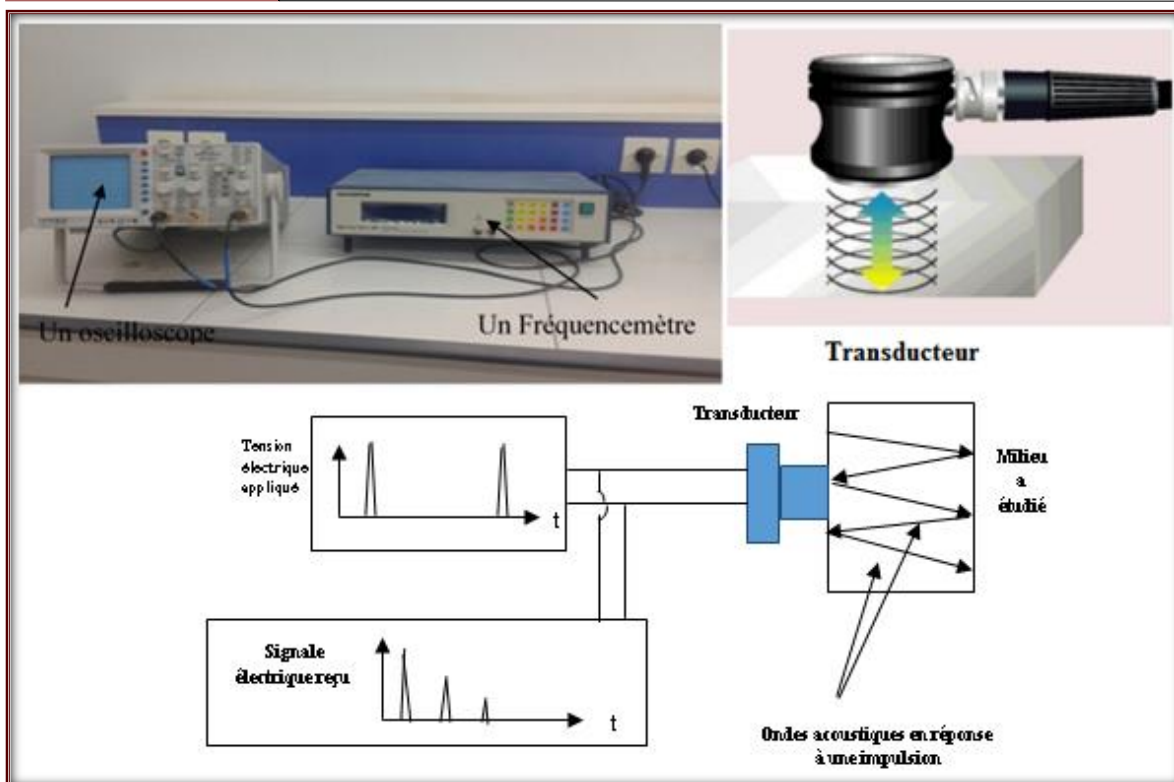


Figure III.9 : Montage de la mesure de la célérité des ultrasons.

III.6 Les tests de corrosion

En ce qui concerne les tests de corrosion, nous avons choisi deux techniques d'étude : la méthode de la masse perdue, et les tests électrochimiques. L'électrolyte choisi pour réaliser cette étude est une solution à 1 molarité HCl.

III.6.1 La préparation des solutions

Pour préparer les électrolytes nous avons suivi le protocole mentionné ci-dessous :

- Préparer l'électrolyte 1M HCl on mélangeant 83.72 ml de l'acide chlorhydrique (HCl) 37% avec 927.28 ml d'eau distillée. Cette solution est bien agitée avec un agitateur magnétique afin d'avoir une solution homogène.
- Préparer l'électrolyte inhibiteur on ajoutant les huiles avec une concentration de (0,025, 0,05, 0,1, 0.15) g de nos HE (rameaux et cônes) pesé avec précision (balance de quatre chiffre) dans 1 litre de solution à 1M HCl. Pour la mesure de la masse perdue.
- Les solutions ont été bien agitée avec un agitateur magnétique afin d'avoir une solution homogène.
- Toutes les solutions ont été préparées juste avant utilisation pour les tests de corrosion. Figure (III.10).

→ Pour réaliser les mesures électrochimiques notre choix est porté sur la concentration 0.1 g/L d'HE dans la solution à 1M HCl.

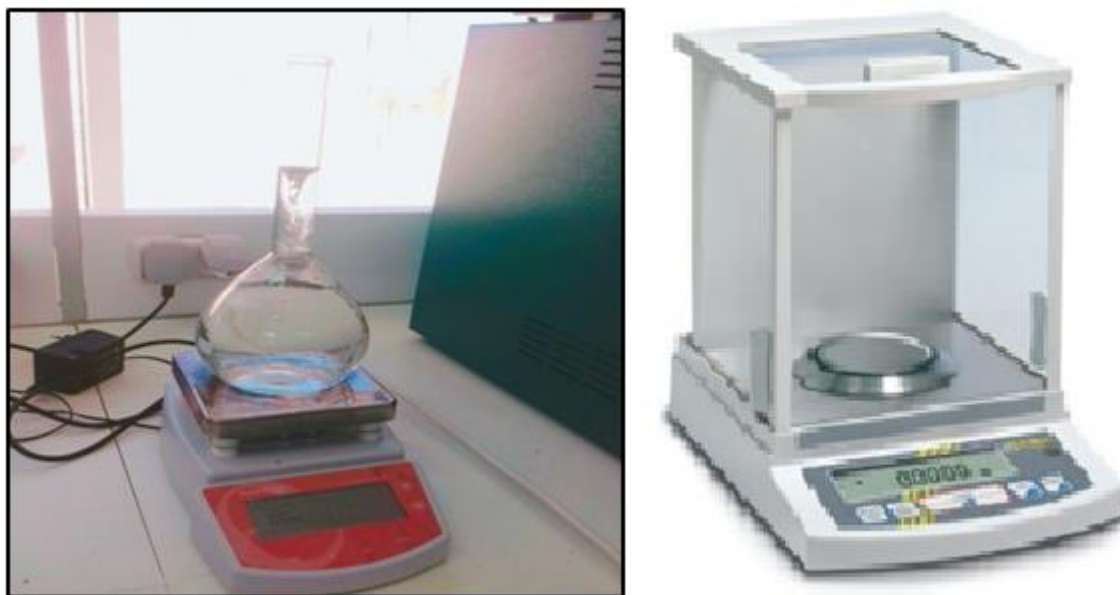


Figure III.10 : Agitateur et balance avec une précision de quatre chiffres

III.6.2 Technique de la masse perdue

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de l'inhibiteur, Cette méthode consiste à peser les échantillons, ensuite chaque échantillon (avec soudure ou sans soudure) a été immergé dans un bécher contenant une solution corrosive sans inhibiteur ou avec inhibiteur. Après une durée de 24h, les échantillons sont retirés de la solution, nettoyés avec l'eau distillée dans un bac à ultrason, rincés avec l'acétone et l'eau distillé puis séchés.

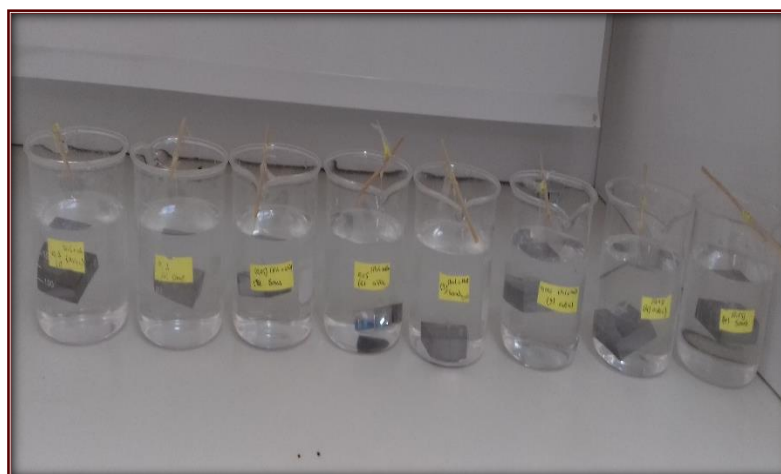


Figure III.11 : La technique de la masse perdue.

La vitesse de corrosion est calculée à partir de la relation :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S t} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 10)}$$

V_{corr} : Vitesse de corrosion en (g/mm².h).

S : Surface de l'échantillon en (mm²).

t : temps de l'expérience en (h).

Δm : différence de masse en (g).

$$\Delta m = m_i - m_f \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 11)}$$

m_i : la masse de l'échantillon avant l'immersion.

m_f : la masse de l'échantillon après l'immersion.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 24 h d'immersion, à la température ambiante. L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{HCl(inh)}}}{V_{\text{HCl}}} \times 100 \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 12)}$$

V_{HCl} : Vitesse de corrosion en milieu acide sans inhibiteur.

V_{inh} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

III.6.3 Les courbes de polarisation

Dans cette expérience nous avons utilisé pour tracer les courbes de polarisation une cellule à trois électrodes : (l'acier (X70) comme électrode de travail (ET) , le Graphite comme électrode auxiliaire et une électrode de référence au Calomel Saturé (ECS) , ont été connectées a un potentiostat, de type Gamry Reference 3000TM, le système a été connecté à un ordinateur équipé d'un logiciel (Gamry Framework(version 7.05)) qui sert à tracer et traiter les courbes $i = f(E)$ et analyser les mesures électrochimiques.

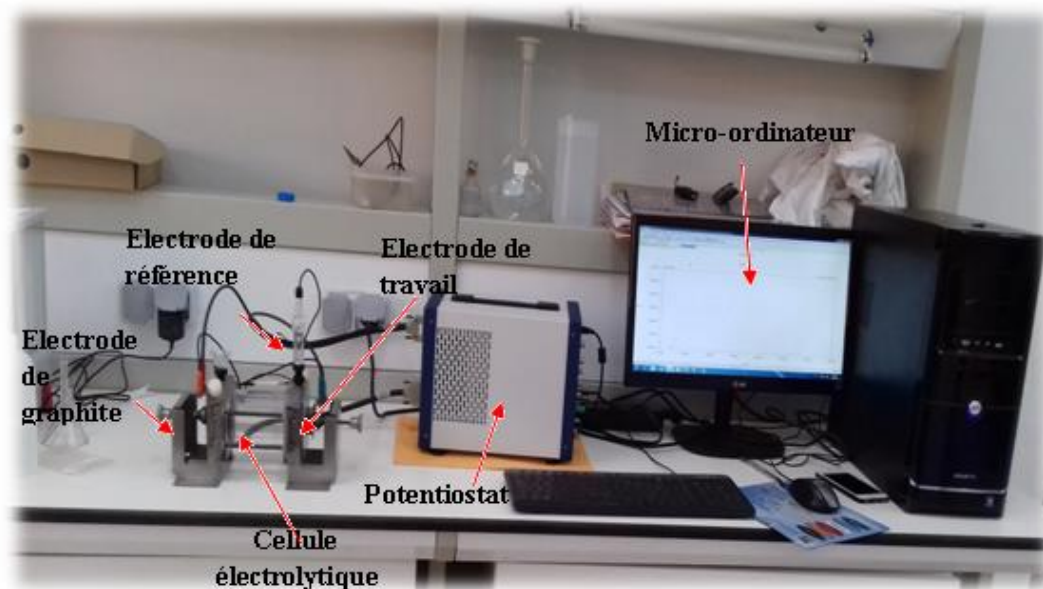


Figure III. 12 : Le dispositif expérimental pour la technique électrochimique.

Pour tracer les courbes, traiter et analyser les mesures électrochimiques, tous les résultats sont transférés du logiciel Gamry Reference 3000TM avec le Framework Gamry Instruments (version 7.05) à ORIGIN 6.0 (logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques), A fin d'obtenir les valeurs correspondant aux courbes de polarisation, nous avons utilisé un logiciel Ec-Lab V (11.30).

Le tableau (III.4) regroupe tous les méthodes électrochimiques réalisées dans cette étude avec les conditions de travail de chaque méthode correspondante.

Tableau III.4 : Méthodes et paramètres des essais électrochimiques.

Méthode utilisée	Paramètres	Valeurs
Mesure du potentiel libre	Circuit ouvert	-0,429622
	Temps d'immersion	10 min
Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	Gamme de fréquence	20 kHz-100mHZ
	Amplitude de signal	10Mv
	Potentiel de travail	E_{corr}
Technique de Tafel	Potentiel initial	-250 mv à partir de E_{corr}
	Potentiel final	+250mv à partir de E_{corr}
	Vitesse de balayage	1 mV/S
Surface de contact = 2.85 cm ² .		Contenance de la cellule électrochimique : 300 ml.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet l'évaluation de taux de d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...ect) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la fréquence, peut être représentée soit dans le plan Bode, sous la forme de deux courbes :

- la variation du module en fonction de la fréquence : $Z = f(\text{Fréquence})$
- la variation de la phase en fonction de la fréquence : $\text{phase angle} = f(\text{Fréquence})$

Soit représenté sur le plan complexe dit de Nyquist : $Z_{\text{Re}} = f(Z_{\text{Im}})$

Dans le plan de Nyquist, chaque élément de circuit simple (résistance-condensateur ou résistance-self inductance en parallèle) engendre un lieu géométrique, ou diagramme d'impédance, semi-circulaire comme on (le voit sur la figure III.13) [14].

Z_{Re} et Z_{Im} sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance Z mesurés expérimentalement.

$$Z = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 13)}$$

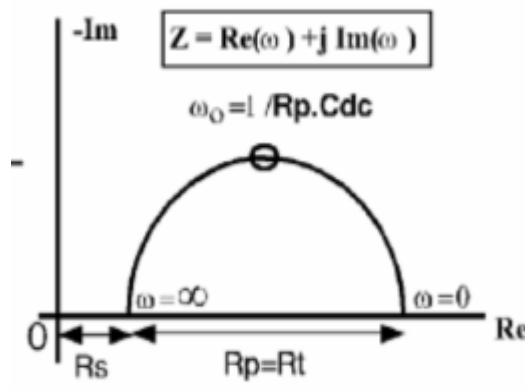


Figure III.13 : Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance

III.6.4 Courbes de polarisation (Méthode de Tafel)

La fonction du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode auxiliaire [15].

La détermination de la résistance de polarisation R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes intensité-potentiel. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de (± 10 mV) centré au potentiel d'abandon.

Les pentes de Tafel cathodiques (β_c) et anodiques (β_a) et les densités de courant et potentiel de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion figure (III.14) et les résultats de la résistance de polarisation (R_p), en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion), La vitesse de corrosion est calculée selon la formule [14] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}} \times M \times t}{nF\rho} \dots \dots \dots \text{(Eq III. 14)}$$

I_{corr} : la densité de courant de corrosion (A/cm²).

M : masse atomique du fer (55.85 g).

F = constante de Faraday (96500 C).

ρ : Masse volumique.

t : Temps (ans).

La densité du courant de corrosion I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) selon la formule Stren–Geary [16].

$$I_{\text{corr}} = \frac{|\beta_a||\beta_c|}{(2.303 \times R_p (|\beta_a| + |\beta_c|))} \dots \dots \dots \text{(Eq III. 15)}$$

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, par la méthode de polarisation, Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition η_{POL} , ont été calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\eta_{pol} = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \dots \dots \dots (Eq III.16)$$

Le recouvrement de la surface θ est défini par :

$$\theta = \frac{\eta_{Pol}\%}{100} \dots \dots \dots (Eq III. 17)$$

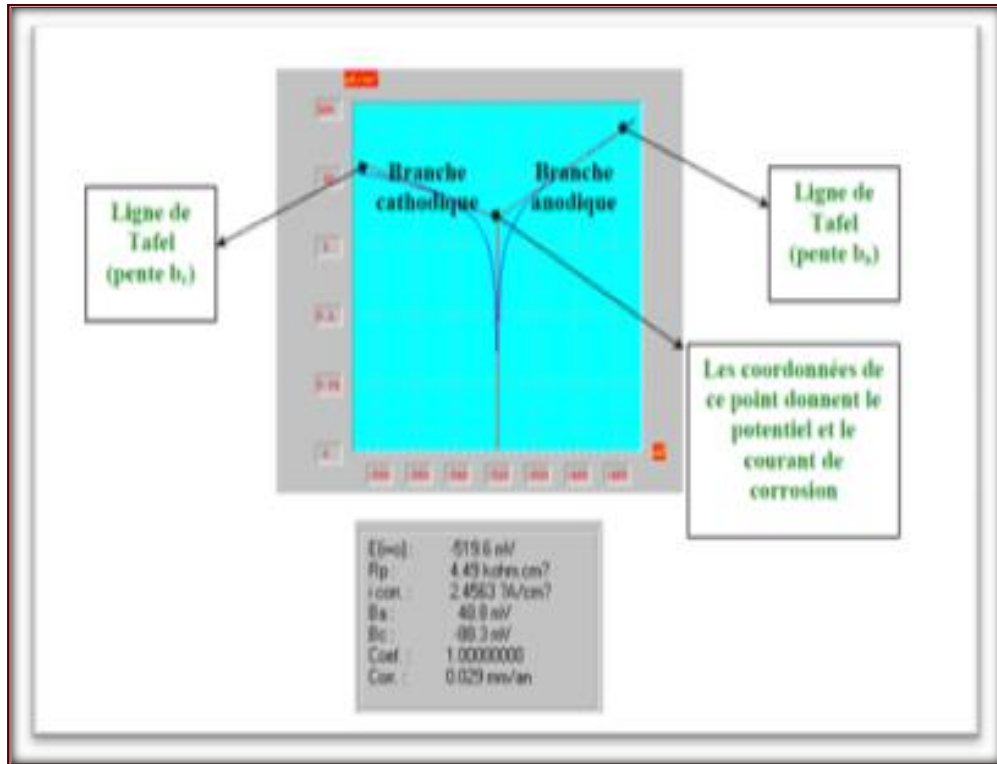


Figure III. 14 : Exemple de courbe Tafel avec les résultats de son traitement.

III.6.5 Caractérisation des échantillons après les tests de corrosion

Pour visualiser l'état de la surface après le test de la masse perdue nous avons réalisé des images de la surface de l'acier X70 (avec et sans soudure), par Microscope électronique à balayage (MEB), après un temps d'immersion de 24 heures, dans un milieu de (1M) HCl en absence et en présence de 0.15 g /L d'inhibiteur (HE des rameaux et des cônes).

Références bibliographiques
du chapitre III

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] K. J. Nzeyumwami, “ *Caractérisation des huiles essentielles de trois plantes aromatiques : Hyptis Spicigera, Pluchea Ovalis et Laggera Aurita*”. Thèse DEA, Université de Lome- Togo, (2004).
- [2] M. Fadil1, A. Farah, B. Ihssane, S. Lebrazi, M. Chraibi, T. Haloui1, S. Rachiq, “*The screening of parameters influencing the hydrodistillation of Moroccan Menthapiperita L. leaves by experimental design methodology*”, J. Mater. Environ. Sci. 7. (4) (2016), pp. 1445-1453.
- [3] Carré, Pierre, JB. Ballière, fils, “ *Précis de technologie et de chimie industrielle*”, T3, Ed, (1953), p. 432.
- [4] Agence Française de sécurité sanitaire des produits de santé. “*Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles.*” Contribution pour l’évaluation de la sécurité des produits cosmétiques contenant des huiles essentielles (2008) , pp. 143-147
- [5] D. Helm, H. Labischinski, G. Schallehn, D. Nauman, “*Journal de Microbiologie Générale*, », series 137, (1991), p. 69.
- [6] Stewart, Bell. “*Infrared spectroscopy : Fundamentals and applications*”. (2004).
- [7] D. R. Browning, “*Méthodes spectroscopiques* ”, Masson et Cie, Editeurs, p. 34.
- [8] A. E. Segneanu, I. Gozescu, A. Dabici, P. Sfirloaga, Z. Szabadai, “*Organic Compounds FT-IR Spectroscopy, National Institute for Research and Development in Electrochemistry and Condensed Matter*”, Timisoara (INCEMC-Timisoara) Romania, (2012).
- [9] P. Kempe, “*Nanoindentation et microrayage en environnement contrôlé Colloque SF2M Section-Ouest : Surfaces et Interfaces*”, indentation, rayage et abrasion, Angers 16, (2005).
- [10] Bolshakov A. et Pharr G.M., “*Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques*”, Journal of materials research, 13(4), p. 1049, 1998.
- [11] GORDON ENGLAND, “*Hardness Testing*. 1999.
- [12] C. H. Chen, “*Ultrasonic and Advanced Methods for Non-destructive Testing and Material Characterization*”, 1^{er} editions, World Scientific Publishing Company, (2007).
- [13] A. B. Forero, Milagros.M.G. Núñez, I. S. Bott, “*Analysis of the Corrosion Scales Formed on API 5L X70 and X80 Steel Pipe in the Presence of CO₂*”, Materials Research. 2014; 17(2): 461-471 .
- [14] Normand, Bernard, “*Prévention et lutte contre la corrosion : Une approche scientifique et technique*”, PPUR presses polytechniques, (2004).

Références bibliographiques du chapitre III

[15] Gu, Kunming, et al “*Electrochemical corrosion and impedance study of SAE1045 steel under gel-like environment*”, Corrosion Science 74 (2013), pp. 408-413.

[16] Stern, M., and A. L. Geary. “*A theoretical analysis of the shape of polarization curves.*” J. Electrochem. Soc 104.1 (1957) : 56-63.

Chapiter IV

Résultats et Discussions

IV.1 Objectif

Notre objectif global, dans cette étude est de mettre en évidence l'effet inhibiteur des huiles essentielles extraites par la technique la plus employée (hydrodistillation) de deux parties du (*Cyprès Cupressus Sempervirens. L.*) : les rameaux et les cônes contre la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) en milieu acide Chlorhydrique 1M.

Pour atteindre notre objectif nous avons procédé de la manière suivante :

- ☞ Une caractérisation de nos inhibiteurs organiques (HE des rameaux et des cônes de *Cupressus sempervirens*). Pour mettre en évidence la qualité et les différentes composées qui constitue ces huiles.
- ☞ Une caractérisation de l'acier X70 et de son joint soudé.
- ☞ Une étude de l'efficacité inhibitrice de ces huiles sur la corrosion de l'acier X70 et son joint soudé dans l'acide Chlorhydrique 1M.
- ☞ Enfin un aperçu sur l'état de surface de l'acier X70 avec et sans soudure après test de corrosion dans un milieu HCl (1M) en absence et en présence d'inhibiteurs organique.

IV.2 Caractérisation de l'inhibiteur organique

IV.2.1 Propriétés Organoleptique

Les caractéristiques organoleptiques (Aspect, Couleur, Odeur...) d'une huile essentielle sont des données nécessaires pour l'appréciation de la qualité de ce dernier.

Les tableaux (IV.1) et (IV.2) regroupent les caractéristiques organoleptiques de nos HE de *Cupressus sempervirens. L.* (Rameaux et Cônes) respectivement, et les caractéristiques des autres études réalisées sur la même plante.

Tableau IV. 1 : Caractéristiques organoleptiques de l'HE des rameaux de *Cupressus sempervirens. L.*

Propriétés	Notre étude	AFNOR [1]	Réf [2]	Réf [3]
Aspect	Liquide, limpide, mobile	Liquide, mobile et limpide	Liquide, mobile et limpide	/
Couleur	Jaune très pale	Jaune très pale à jaune orangé	Jaune très pale à jaune orangé	Jaune
Odeur	Boisée Fort	Térébenthine, boisée et ambrée	Boisée	Pas d'odeur spécifique

Tableau IV. 2 : Caractéristiques organoleptiques de l'HE des cônes de *Cupressus sempervirens. L.*

Propriétés	HE des cônes
Aspect	Liquide, limpide, mobile
Couleur	Jaune pale
Odeur	Boisée Fort et piquante

D'après le tableau (IV.1) les caractéristiques d'HE des rameaux réalisé au sein de cette étude sont presque semblable à celles de la bibliographie. [1-3].

IV.2.2 Propriétés physico-chimique

Les propriétés physico-chimiques constituent un moyen de vérification et de contrôle de la qualité de l'huile essentielle.

Dans les tableaux (IV.3) et (IV.4), nous présentons les paramètres physico- chimiques (rendement, densité et pH) de l'HE de *Cupressus sempervirens. L.*, des rameaux et des cônes respectivement, réalisé dans ce travail et celles d'autres études réalisées sur la même plante et extraite par la même méthode d'extraction (hydrodistillation par entrainement à la vapeur d'eau).

TableauIV.3 : Propriétés physico- chimiques de l'HE des rameaux de *Cupressus sempervirens L.*

Paramètres étudiés	HE des rameaux	Réf [4]	AFNOR [5]
Densité relative à 20°C	0,803	0,878	0,863-0,885
pH	5	/	/
Rendement	0.362	0.32-0.34	/

TableauIV.4 : Paramètres physico- chimiques de l'HE de *Cupressus sempervirens L.*
Huile Essentielle (les Cônes).

Paramètres étudiés	HE des cônes	Réf [4]
Densité relative à 20°C	0,812	0.825
pH	5 ~6	/
Rendement	0.346	/

D'après les résultats obtenus, on remarque que les HE obtenues sont plus légères que l'eau ($d < 1$). Les valeurs de pH montrent que ces HE ont un caractère d'acide faible (légèrement acide) alors que le rendement est acceptable pour les deux échantillons.

A la lumière de ces résultats, on peut dire que les paramètres organoleptiques et physico-chimiques de nos HE *Cupressus sempervirens. L* réalisées dans cette étude sont en accord avec celle de la littérature.

IV.2.3 Analyse des chromatogrammes par CCM

L'analyse par chromatographie sur couche mince a été réalisée sur des plaques de gel de silice comme phase stationnaire, en utilisant plusieurs systèmes d'élution de polarité différente comme phase mobile.

Les chromatogrammes obtenus des HE extraits des rameaux et des cônes de *Cupressus sempervirens. L*, après révélation sous la lumière UV puis dans un système chimique, ont montré la présence de nombreux spots. Le nombre de spots varie en fonction de l'extrait testé et du système d'élution utilisé.

Tableaux IV. 5 : Fractionnement par CCM des extraits HE (des rameaux et des cônes) dans le système d'élution.

Huiles	R_{f1}	LJ	R_{f2}	LJ	R_{f3}	LJ	R_{f4}	LJ	R_{f5}	LJ
Rapport frontal										
Les rameaux (1)	0.16	Jaune claire	0.340	Rose-Violet	0.426	Violet	0.702	Jaune claire	0.957	Violet foncé
Les cônes (2)	0.1702	Jaune claire	0.340	Rose-Violet	0.425	Bleu-	0.702	Jaune claire	0.957	Violet foncé

Systèmes d'élution : (A) Ether de pétrole /dichlorométhane / (20% : 80%), (LJ) couleur à la lumière du jour. Front de l'éluant 4.7.

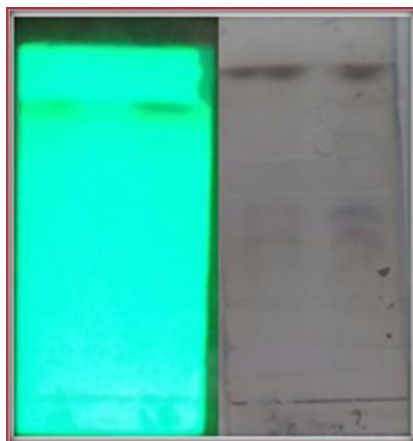


Figure IV.1 : Photographie des chromatogrammes des extraits des rameaux et des cônes.

Tableaux IV.6 : Fractionnement par CCM des extraits dans le système d'élution.

Huiles	Les rameaux	Les cônes	Camphre	Rosemary	Cèdre
Rapport frontal	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
R_{f0}	-	-	0.068	-	-
LJ	-	-	Jaune foncé	-	-
R_{f1}	-	-	-	-	0.1064
LJ	-	-	-	-	Jaune clair
R_{f2}	0.1595	0.1702	0.1915	-	-
LJ	Jaune claire	Jaune Clair	Jaune clair	-	-
R_{f3}	-	-	0.2766	-	0.2553
LJ	-	-	Jaune clair	-	Jaune
R_{f4}	0.3404	0.3404	0.320	-	-
LJ	Rose claire	Rose	Jaune foncé	-	-
R_{f5}	0.4255	0.4253	-	-	-
LJ	Jaune foncé	Gris clair	-	-	-
R_{f6}	0.7021	0.7021	0.6809	-	0.7234
LJ	Gris clair	Jaune	Violet	-	Jaune foncé
R_{f7}	0.9574	0.9574	-	0.9574	-
LJ	Violet foncé	Violet foncé	-	Jaune foncé	-

Systemes d'élution : (A) Ether de pétrole /dichlorométhane / (20% : 80%), (LJ) couleur à la lumière du jour. Front de l'éluant 4.7.



Figure IV.2 : Photographie des chromatogrammes des HE rameaux et cônes et les huiles commerciales de Camphre, Cèdre, et Rosemary. (Ether de pétrole /dichlorométhane)

Les chromatogrammes obtenus montrent de taches bien distinctes de différents facteurs de rétention (R_f) et différente coloration avant et après révélation, on constate que les deux huiles de la *Cupressus sempervirens.L* présentent une variété de composants terpéniques. Cette richesse dans la composition des deux échantillons est bien claire au niveau des chromatogrammes obtenus à l'égard de cette étude. De même pour les huiles essentielles commerciales. (Voir le tableau IV.6)

La comparaison entre les résultats des deux tableaux (IV.5 et IV.6) indique que :

- ☞ les huiles essentielles des rameaux (1) et des cônes (2) ont presque les mêmes taches, ce qui indique que ces huiles contiennent presque les mêmes composés chimiques et peut être une différence de pourcentage.
- ☞ Trois similitudes notées entre nos HE et l'huile de Camphre et deux similitudes avec l'huile de Cèdre.

D'après la recherche bibliographique, les composés en commun entre ces huiles sont : α -Pinène β - Pinène.

Tableaux IV. 7 : composé chimique majoritaire de l'huile essentielle de *Cupressus sempervirens* L et huiles essentielles commercial.

Huile Essentiel	Composition chimiques
Cyprès	Mono-terpènes : α -Pinène β - Pinène et δ_3 - Carène limonène. Sesquiterpène : Cédrol....
Camphre	Cinéole, α - Terpinène4-ol α -Pinène β - Pinène, β -Myrcène[6]
Cèdre	α -himachalime, β -himachalime, γ -himachalime Cedrol [7]

IV.2.4 Analyse par spectrométrie infra rouge (FTIR)

Pour avoir une aidé générale sur les différents fonctions chimiques qui caractériser la matière organique, nous avons réalisés des analyses FTIR des HE des rameaux et des cônes de notre plante.

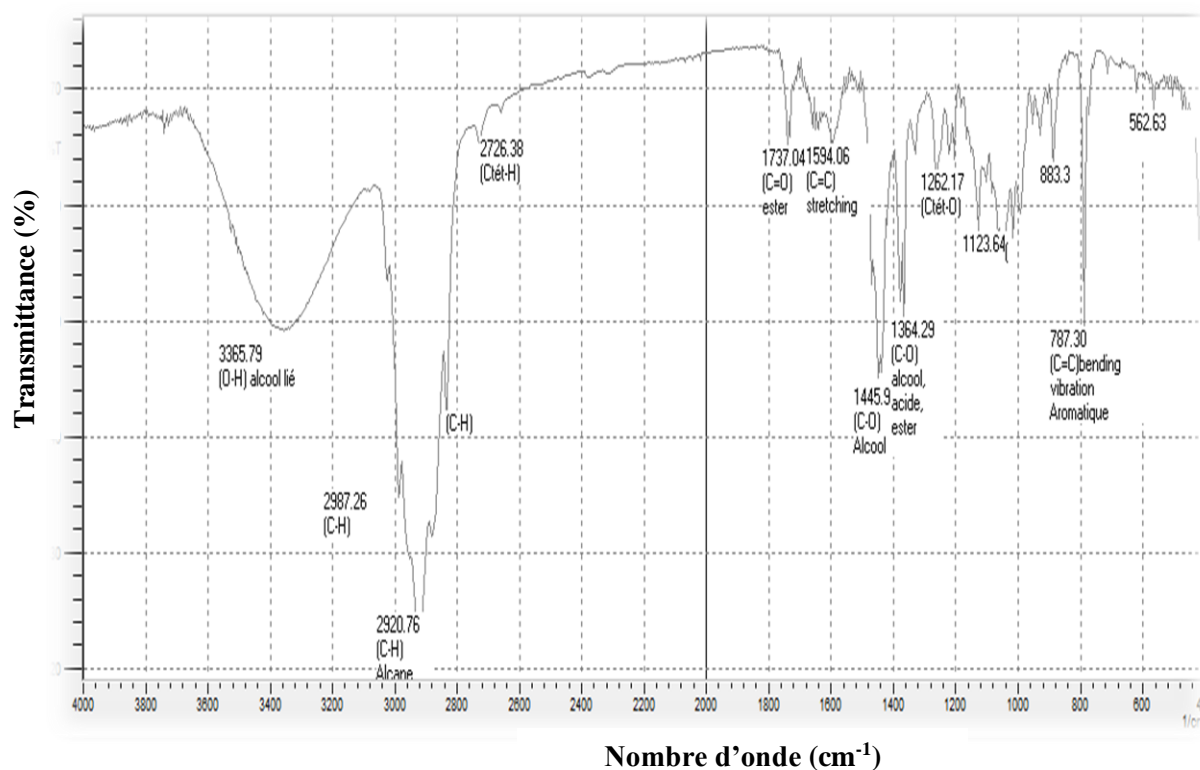


Figure IV.3 : Spectres FTIR de la HE des rameaux.

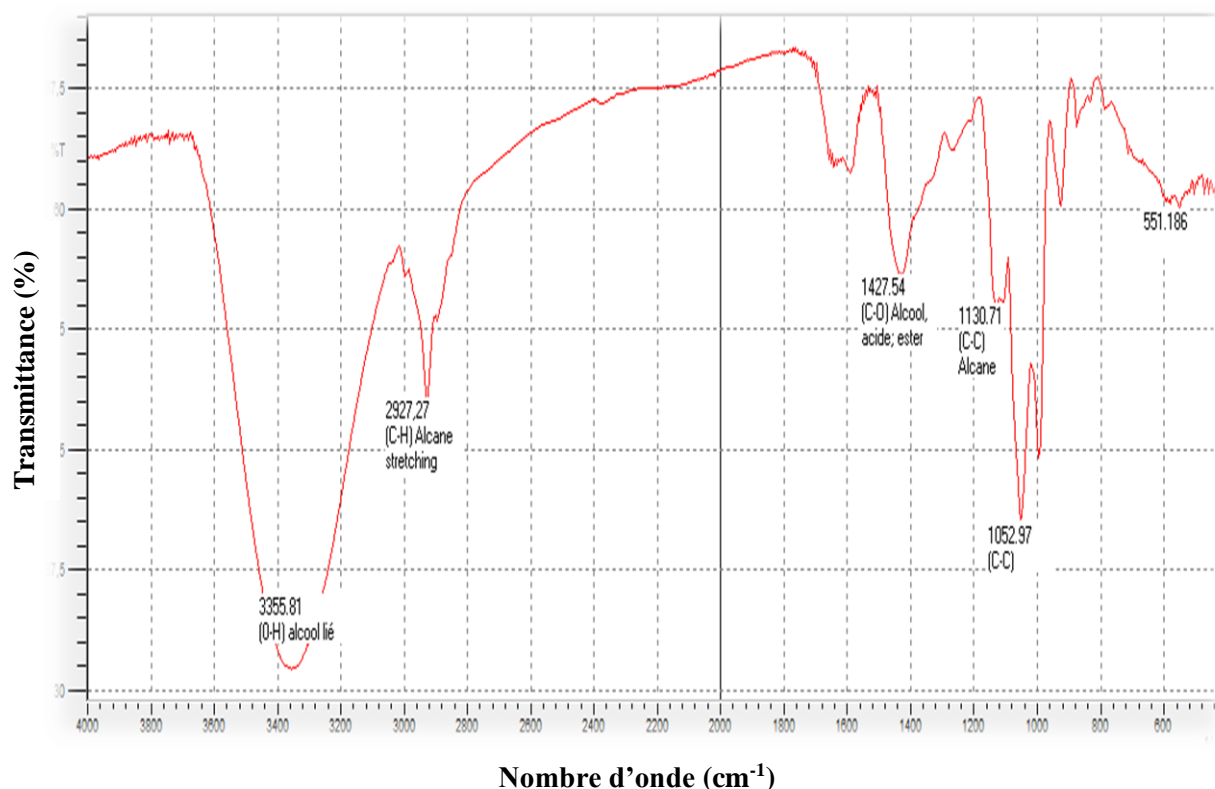


Figure IV.4 : Spectres FTIR de la HE des cônes.

On peut reconnaître les bandes d'absorption des principales fonctions sur les Figures (IV. 3- IV.4)

- Une bande large à $3365,79\text{cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation de la liaison (**O-H**) de fonction **alcool lié**.
- Elongation de la liaison (**C-H**) est entre $[2800-3000]\text{cm}^{-1}$ à $2835,44$ et $2987,26$, $2920,76\text{cm}^{-1}$ de la fonction **alcane** [8].
- Une bande située à $1737,04\text{cm}^{-1}$ intensité forte, caractéristique de élongation de la liaison (**C=O**) de la fonction **ester**, la présence de cette fonction justifiée par les deux pic à, $1262,17$, $1364,29$ et $1445,9\text{cm}^{-1}$ qui caractérise l'élongation de la liaison (**C-O**) d'un **ester**.
- Une bande située à $1566,56\text{cm}^{-1}$ entre $[1450-1600]\text{cm}^{-1}$ caractéristique d'élongation de la liaison (**C=C**) de la fonction **aromatique** et une bande située à $787,30\text{cm}^{-1}$ entre $[690-900]\text{cm}^{-1}$ de vibration de flexion de déformation de la fonction **aromatique**.
- Une bande dans $1045,9\text{cm}^{-1}$, a été attribuée à l'élongation de la liaison (**C-H**) entre $[1000-1275]\text{cm}^{-1}$, de la fonction **aromatique**. (Figure IV.3)
- Une bande entre $[800-860]$ liaison de déformation de la fonction **aromatique (C-H)**

- Si on fait une comparaison entre les spectres FTIR de référence des deux composés : α -Pinène β - Pinène (**Annexe II**) on remarque une grande ressemblance entre ces deux spectre et les notre.

IV.3 Caractérisation des aciers X70

En générale la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier dépendent beaucoup de la composition chimique, de son histoire thermique (trempe, revenu, recuit...) et mécanique (laminage, étirage, tréfilage...) [9].

Dans cette étude nos échantillons de travail est un acier de pipeline de type X70, mais notre choix est porté sur deux parties distinctes de pipeline une sans soudure et l'autre avec. En conséquence, nous avons intérêt à mettre en évidence l'influence de la soudure sur la microstructure, la microdureté et les modules élastiques ainsi de l'acier de base X70.

IV.3.1 Etude structurale

Notre échantillon de travail est un acier micro-alliés à basse teneur en carbone, dénommés X70 par la norme API 5, utilisé dans la fabrication des pipelines. Sa microstructure est principalement constituée de : ferrite proeutectoïde allotriomorphe (FPA) ferrite polygonale (PF), ferrite de Widmanstätten (WF), ferrite aciculaire (AF), bainite(B) et martensite (M) dans l'ordre des températures de transformation décroissantes [10-12].

Pour avoir une idée sur la microstructure de nos échantillons de travail (sans et avec soudure), une analyse par microscope électronique à balayage (MEB), a été réalisé après une attaque chimique au Nital. La Figure (IV.5) qui présentent la micrographie de l'acier X70 sans soudure, révèlent la présence d'une microstructure ferrito- perlitique où la ferrite est dominante et occupe presque la totalité de la surface, puisque notre acier contient un faible pourcentage de carbone (0.054-0.087).

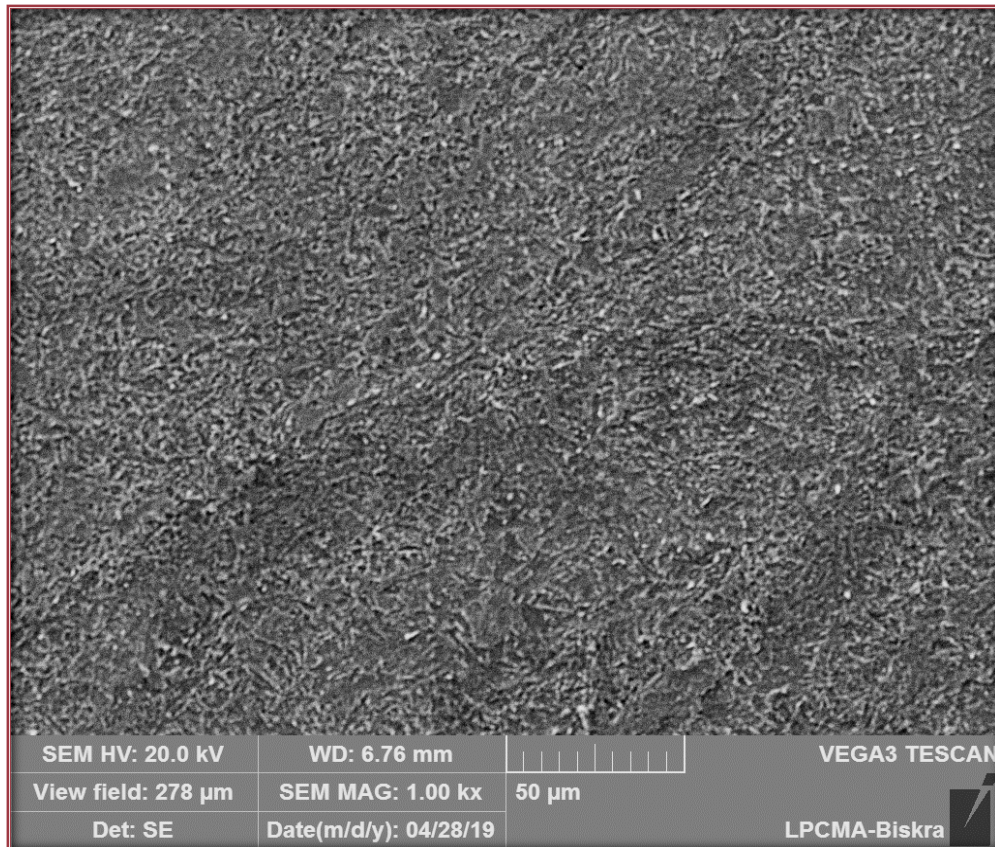


Figure IV. 5 : Micrographies MEB de l'acier X70 sans soudure.

En effet, la plus parts des études [13-16] réalisées sur le X70 ont montrées que la microstructure du métal de base est composée principalement de ferrite. Mais avec quelques différences qui dépendent forcément de la méthode de préparation de leur métal de base.

L'étude de H. Alipooramirabad et al ; a révélé une microstructure riche en ferrite aciculaire (FA) et de ferrite polygonale (FP) de bainite (B) et un faible pourcentage de perlite (P) [17].

Ainsi, **R, J, Fernández et al** ; a mis en évidence une nature imbriquée d'une ferrite aciculaire (FA) qui coexiste avec d'autres morphologies de ferrite telles que la ferrite polygonale (FP) et quasi polygonale (QFP), la ferrite de Widmanstätten (FW) et la ferrite proeutectoïde allotriomorphe (FPA) [18].

La présence de cette microstructure est typique des aciers utilisés dans les oléoducs car elle améliore leur ténacité et leur résistance aux chocs [18].

Dans notre étude on ne peut pas préciser la nature de la ferrite puisque la qualité de la micrographie ne le permet pas et il faut faire des micrographies avec un grossissement de 20 μm ou 10 μm .

En ce qui concerne le X70 avec soudure, on distingue quatre zones principales reconnaissables sur la figure (IV.6) : Le métal de base (MB) la zone affectée thermiquement (ZAT) et la zone fondue (ZF) séparé par une zone de liaison (ZL).

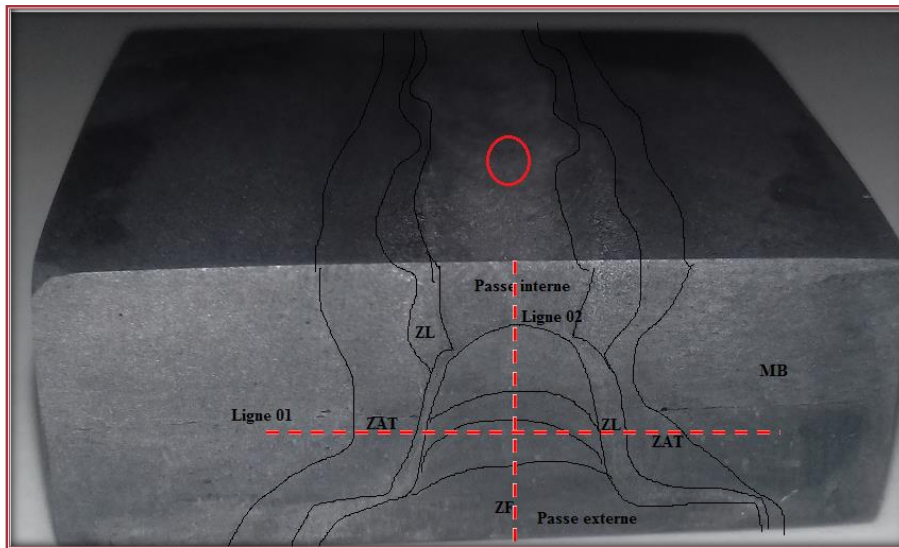


Figure IV. 6 : Indication des zones reconnaissables de l'acier X70 avec soudure.

La Figure (IV.7) présente la micrographie de la zone fondue du passe interne de la soudure : la zone encadrée de la figure précédente.

L'analyse de cette micrographie indique la présence de plusieurs formes de ferrite : des agrégats de (FP) et (FPA), des aiguilles en enchevêtrement formées à l'intérieur des grains d'austénite et présentant une limite de grains irrégulière qui représente le (FA) et une forme des lamellaires plus ou moins stratifiées initiales aux limites des grains de l'austénite qui indique le (FW).

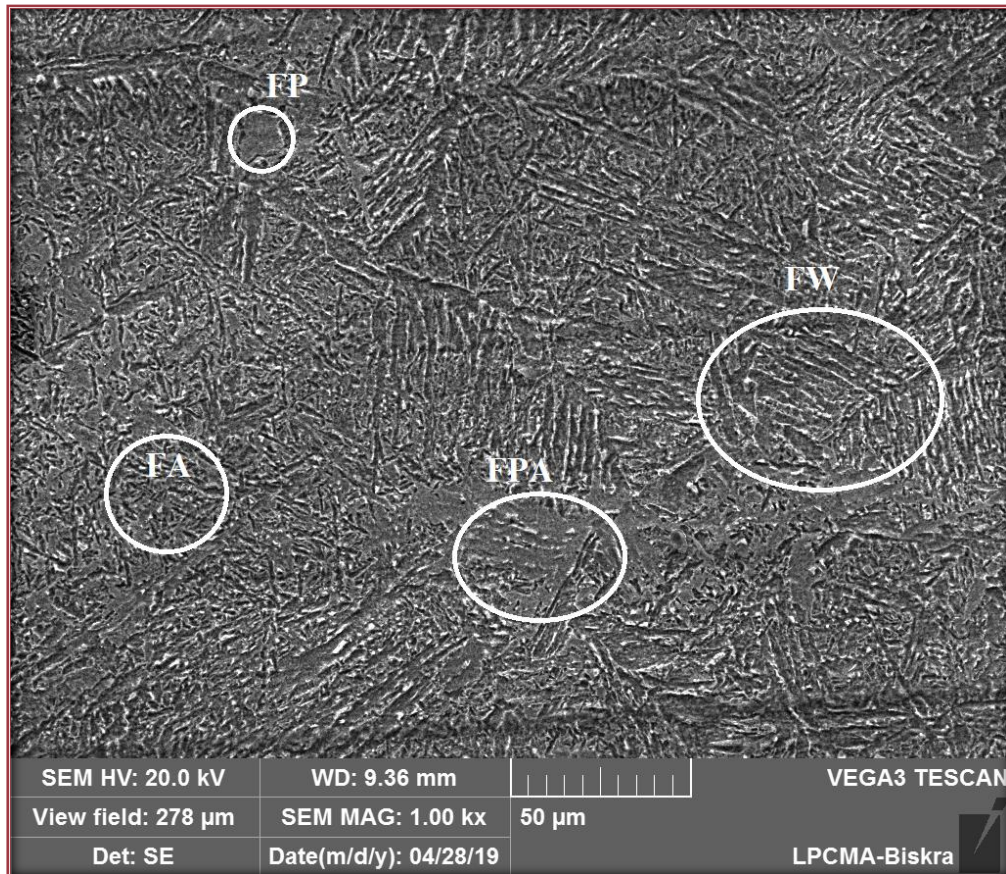


Figure IV.7 : Micrographies MEB de la zone fondue l'acier X70 avec soudure.

En réalité, la microstructure de la zone soudée dépend fortement de la vitesse de refroidissement. A faible vitesse, le carbone et le fer peuvent diffuser librement (par germination-croissance). A plus grande vitesse, seul le carbone peut diffuser, la transformation est en partie displastive. Effectivement, toutes les études réalisées sur la soudure de l'acier X70 ont montré que la ZAT comprend deux régions distinctes de microstructures à grains grossiers et à grains fins. Toutefois, la croissance des grains vers la zone de fusion est continue. La microstructure est principalement constituée de (FA) proche du métal de base qui se transforme en (FP) et en (B) à l'approche de la zone de fusion [17]. Tandis que la microstructure du métal fondu était essentiellement constituée de : (FA), (FP), (FW) et (FPA) situé aux joints de grains [16].


Cette microstructure améliore la résistance à la traction et la résistance aux chocs des soudures [18].

IV.3.2 Essai de la microdureté

Le tableau (IV.8) regroupe les valeurs des mesures de la microdureté $HV_{0.5/10}$ qui ont été effectués dans plusieurs points aléatoire de la surface de l'acier non soudé. La moyenne de ces mesures donne une valeur de 287.3 $HV_{0.5/10}$.

Tableau IV.8 : Les valeurs de la microdureté $HV_{0.5/10}$ de l'acier X70 non soudé.

mesures	1	2	3	4	5	6	7	8	Moyen
$HV_{0.5/10}$	276.6	277.8	280.9	296.6	292.1	290.2	294.7	289.4	287.3



En ce qui concerne le X70 soudé nous avons réalisé dans la partie latérale de l'échantillon deux séries de mesure suivant deux lignes 01(transversale) et 02 (le long de la zone fondue) (Figure IV. 6).

La première série de mesure va mettre en évidence l'évolution de la microdureté dans les différentes zones qui constituent la soudure et le métal de base. Tableau (IV.8)

Tableau IV.9 : valeurs de la microdureté $HV_{0.5/10}$ de la ligne transversale de X70 soudé.

Mesures	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.4	2.7	3.0
à (mm)										
$HV_{0.5}$	211.9	202.8	228.1	215.4	203.9	205.3	224.1	200.3	209.7	211.1
Zone	MB			ZAT		ZL	ZF			
Moyenne	210.9			201.55		226.1	208.2			

La microdureté montre une variation presque symétrique de part et d'autre de la zone fondue Figure (IV.8), où on note que les plus basses valeurs enregistrées sont dans le ZAT suivie d'une légère augmentation dans de la zone fondue et le métal de base avec presque les mêmes valeurs et les plus grandes valeurs sont attribuées à la zone de liaison.

Les valeurs de microdureté de cette soudure sont acceptables et ne présentent aucune anomalie. Elles sont conformes aux exigences de la norme API. La moyenne des résultats de microdureté relative au ZF et MB ont montré une uniformité, signe d'un soudage correct.

Nous avons remarqué que la zone de liaison correspond à une dureté très élevée. Cette zone est donc la plus fragile et risquent d'être soumises à rupture [19].

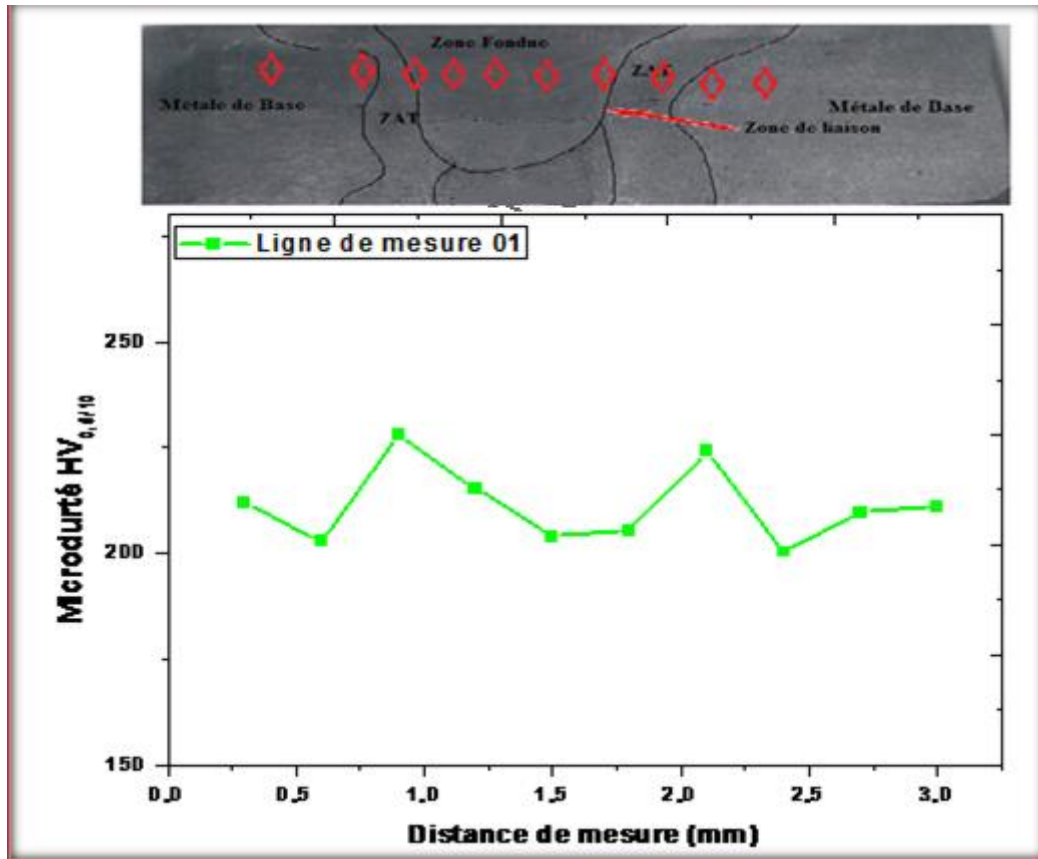


Figure IV.8 : L'évolution des valeurs de la microdureté $HV_{0.5/10}$ de l'acier X70 soudé.

Tableau IV.10 : Valeurs de la microdureté $HV_{0.5/10}$ de la zone fondue de X70 soudé.

Mesuré à (mm)	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
$HV_{0.5}$	187.3	185.1	203.9	209.6	212.2

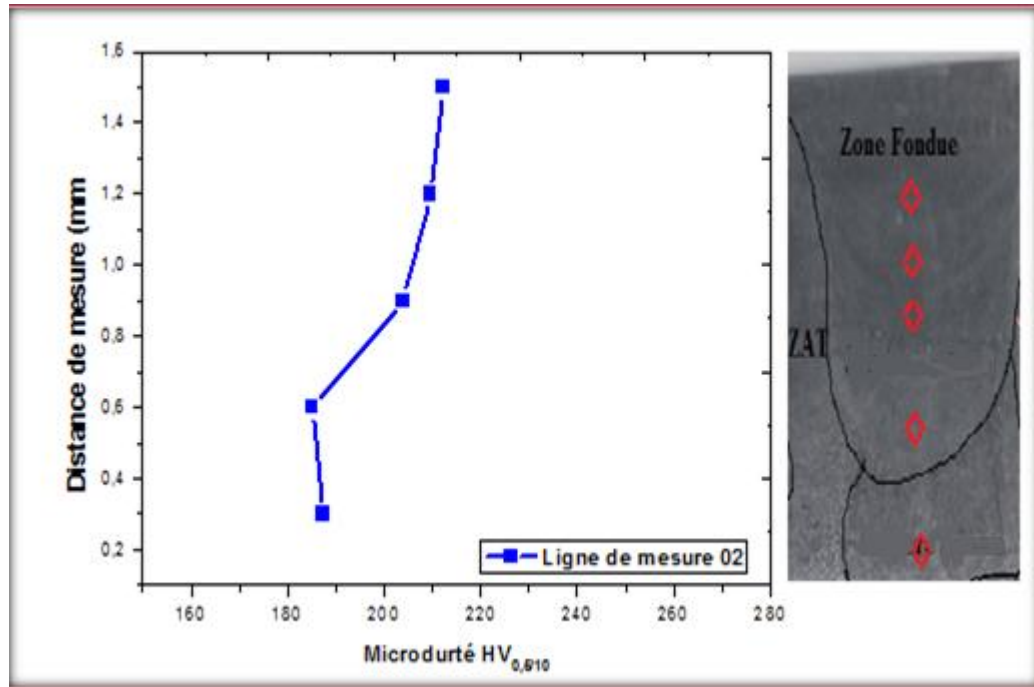


Figure IV.9. L'évolution de la microdureté $HV_{0,5/10}$ de la zone fondue de l'acier X70 soudé.

Les mesures de microdureté suivant la ligne 02 le long de la zone fondue (Tableau IV.10) ne sont pas symétriques. La passe externe possède des duretés un peu plus élevées que celles de la passe interne. (Figure IV.9) C'est le cas pour tous les soudages multi-passes [20].

La différence noté entre les valeurs de la microdureté entre les diverses parties de la soudure (ZAT, ZF, ZL et MB) peut s'expliquer par l'effet du gradient de température appliqué sur les différentes parties du matériau lors de soudage et la variation de la microstructure engendré lors du refroidissement, puisque les différentes partie de la soudure et le métal de base ne posséderons pas la même vitesse de refroidissement [15].

IV.3.3 Les modules élastiques E, ν

Les mesures de module d'Young E et le coefficient de poisson ν des échantillons soudé et non soudé est représenté dans le tableau ci-dessous le Tableau (IV.11).

Tableau IV.11 : Valeurs des modules élastiques E, ν de l'acier X70 sans et avec soudure.

Echantillon	e (mm)	ρ (g/cm ³)	τ_L (μ s)	$V_L \times (10^6)$ mm/s	τ_T (μ s)	$V_T \times (10^6)$ mm/s	E (GPa)	ν (%)
Sans soudure	11.58	7.58	3.86	6.00	7.40	3.13	201.9	0.31
Avec soudure	11.27	7.58	3.78	5.96	6.90	3.27	215.3	0.28

D'après ce tableau on note que les valeurs des modules élastiques E, ν sont légèrement plus élevés pour X70 du pipeline soudé par rapport à celui qui ne contient pas de soudure, avec une différence de 13.4 GPa pour le module de Young et de 0.03% pour le coefficient de poisson.

Cette légère différence entre les deux échantillons étudiés (soudé et non soudé) peut être expliqué par les modifications métallurgiques qui impactent la tenue mécanique du joint soudé.

En effet, les caractéristiques mécaniques qui sont notamment modifiées concernent la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture. En revanche le coefficient de Poisson et le module de Young ne sont que très peu modifiés. L'opération de soudage engendre de plus l'apparition de contraintes résiduelles dues au retrait créé par l'opération de soudage sur les pièces [21].

IV.4 Tests de corrosion

Dans cette partie de l'étude on va mettre en évidence l'effet inhibiteur des HE des rameaux et des cônes du Cyprès contre la corrosion de l'acier X70 (avec et sans soudure) dans une solution à 1M HCl. L'évaluation de l'efficacité inhibitrice de ces huiles a été réalisée au moyen de deux tests de corrosion les essais électrochimiques et la mesure de la masse perdue.

IV.4.1 Essais électrochimique de l'acier X70

IV.4.1.1 Les courbes d'impédance

La Figure IV.10 présente les courbes de Nyquist de l'interface acier / solution des échantillons de travail (X70 AS et SS), obtenus au potentiel d'abandon dans HCl 1M sans huiles essentielles après immersion de 10 mn.

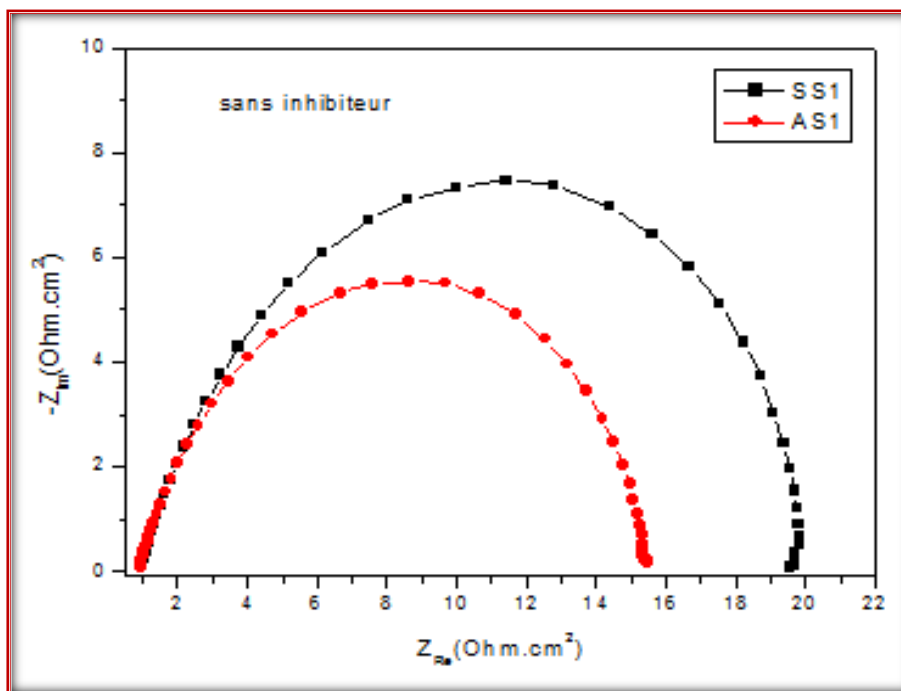


Figure. IV.10 : Diagrammes de Nyquist de l'acier X70 avec et sans soudure dans HCl 1M

SS1 : Sans soudure sans inhibiteur, AV1 : avec soudure sans inhibiteur.

La figure (IV.11) regroupe l'ensemble des diagrammes d'impédance de nos échantillons de travail en absence et en présence des HE suivant les deux représentations (Nyquist et Bode).

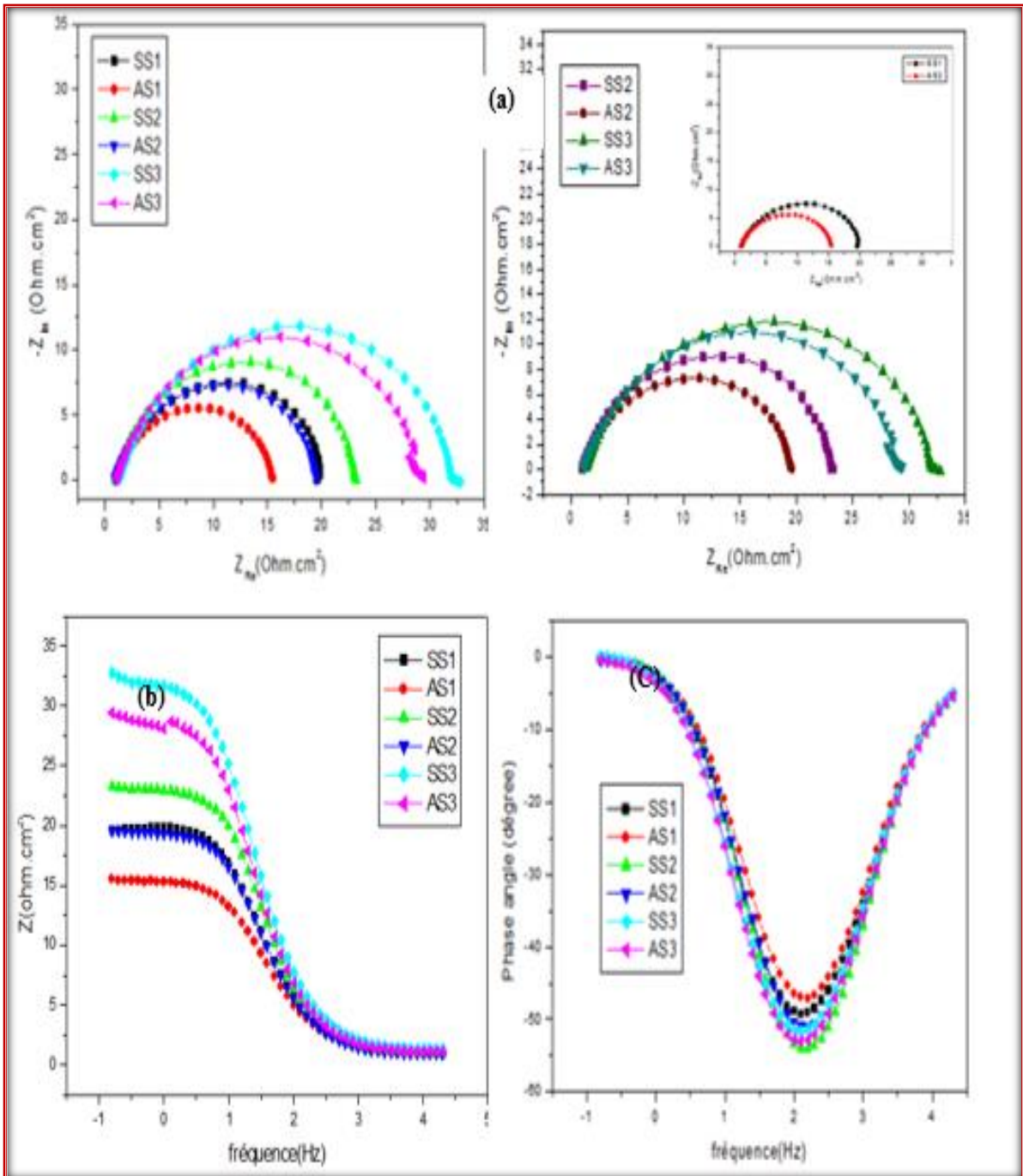


Figure. IV.11 : Diagrammes d'impédance de l'acier X70 avec et sans soudure dans HCl 1M en présence et en absence d'HE : a- représentation de Nyquist et b- représentation de Bode, SS2 : sans soudure avec inhibiteur (rameaux) SS3 : avec inhibiteur (cônes) AS2 : avec soudure (rameaux) AS3 : avec inhibiteur (cônes).

L'analyse des deux figure (IV.11) nous permet de faire les remarques suivantes:

- ☞ L'allure générale de toutes les courbes de Nyquist sont des demi-cercles indiquant un processus de transfert de charge sur une surface hétérogène.

- ☞ La boucle des diagrammes de Nyquist de toutes les solutions étudiées (sans et avec HE) augmente en présence de la soudure.
- ☞ L'addition des HE dans la solution corrosive donne des boucles avec un diamètre plus grand que les électrolytes sans inhibiteurs pour les deux aciers étudiés. Ces résultats expliquent l'effet inhibiteur des deux HE.
- ☞ Les diagrammes de Bode $|Z| = f(\text{Fréquence})$ montrent une augmentation de R_p en présence des HE des rameaux et des cônes dans l'électrolyte.
- ☞ Les diagrammes de Bode $|\text{l'angle de phase } \varphi| = f(\text{fréquence})$ nous remarquons, une seule constante.

IV.4.1.2 Les courbes potentiodynamique

Les courbes de polarisation des deux aciers X70 en absence des HE dans un milieu HCl 1M sont présentées sur la figure (IV.12)

A fin d'évaluer l'effet de l'addition des HE dans l'électrolyte HCl 1M sur la corrosion des deux aciers X70 nous avons regroupé sur la figure (IV.13) les courbes de Tafel des deux aciers dans la solution HCl 1M avec et sans inhibiteur.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{cor}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes des droites de Tafel cathodique et anodique (β_c et β_a), l'efficacité d'inhibition E (%), la résistance de polarisation R_p et la vitesse de corrosion pour les différentes courbes de la figure (IV.13) sont rassemblées dans le tableau (IV.12).

Tableaux IV.12 : Paramètres de polarisation de l'acier X70 en milieu HCl 1M en présence et en absence des HE.

$C_{inh}(g/l)$		E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p (Ωm^2)	η_{POI} %	$V_{corr} \times 10^{-4}$ (g/mm ² .h)	V_{corr} (g/cm ² .an)
SS1	0	-427.469	1024,620	95,6	127,6	23,191	-	0,010	0,038
SS2	1	-429.237	432.372	57,6	90,8	35,440	57.80	0,004	0,016
SS3		-414.180	552.126	69,6	103,1	32,720	46,114	0,006	0,020
AS1	0	-428.212	1276.642	95.4	131.8	18.848	-	0,013	0,047
AS2		-426.140	475.46	68.7	101.1	37.405	62.757	0,005	0,018
AS3		-424.015	891.404	87.3	123.1	24.913	30.176	0,009	0,033

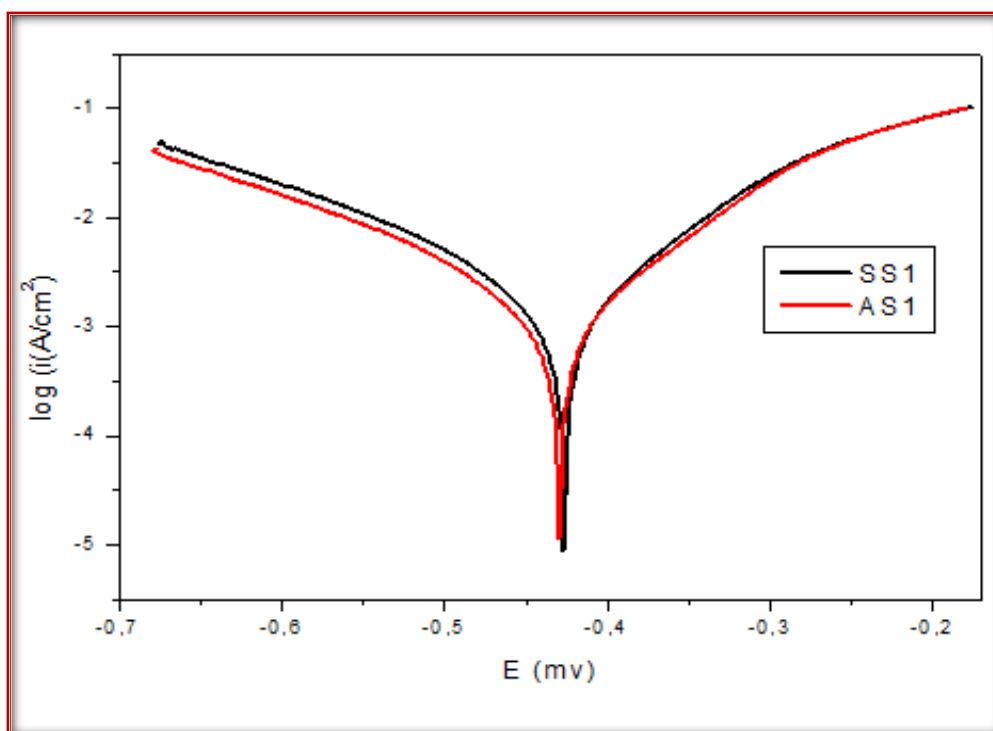


Figure. IV.12 : Les courbes de Tafel de l'acier X70 (SS1 et AS1) dans HCl 1M sans HE.

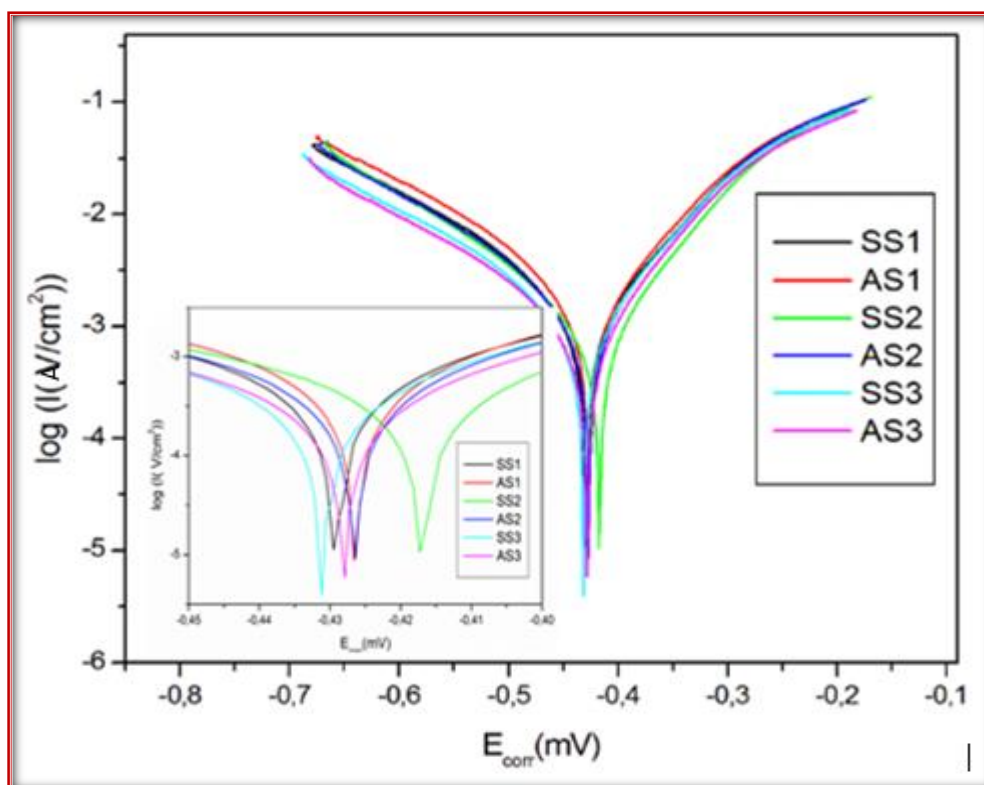


Figure. IV.13 : Les courbes de Tafel de l'acier X70 (SS et AS) dans HCl 1M sans et avec HE.

L'analyse des différents paramètres du tableau (IV.12) et des deux courbes (IV.12), nous a permis de faire les constatations suivantes :

- ☞ Une très légère augmentation dans la branche cathodique de l'acier soudé par rapport à l'acier sans soudure.
- ☞ L'addition des HE se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et/ou anodique en gardant presque la même allure.

IV.4.1.3 L'effet de la soudure et des HE sur la corrosion de X70.

Pour mettre en évidence l'effet des HE sur la corrosion de l'acier X70 nous présentons sur la figure (IV.14) les courbes de l'acier sans soudure et soudé séparément pour les deux techniques de mesure (impédance et polarisation).

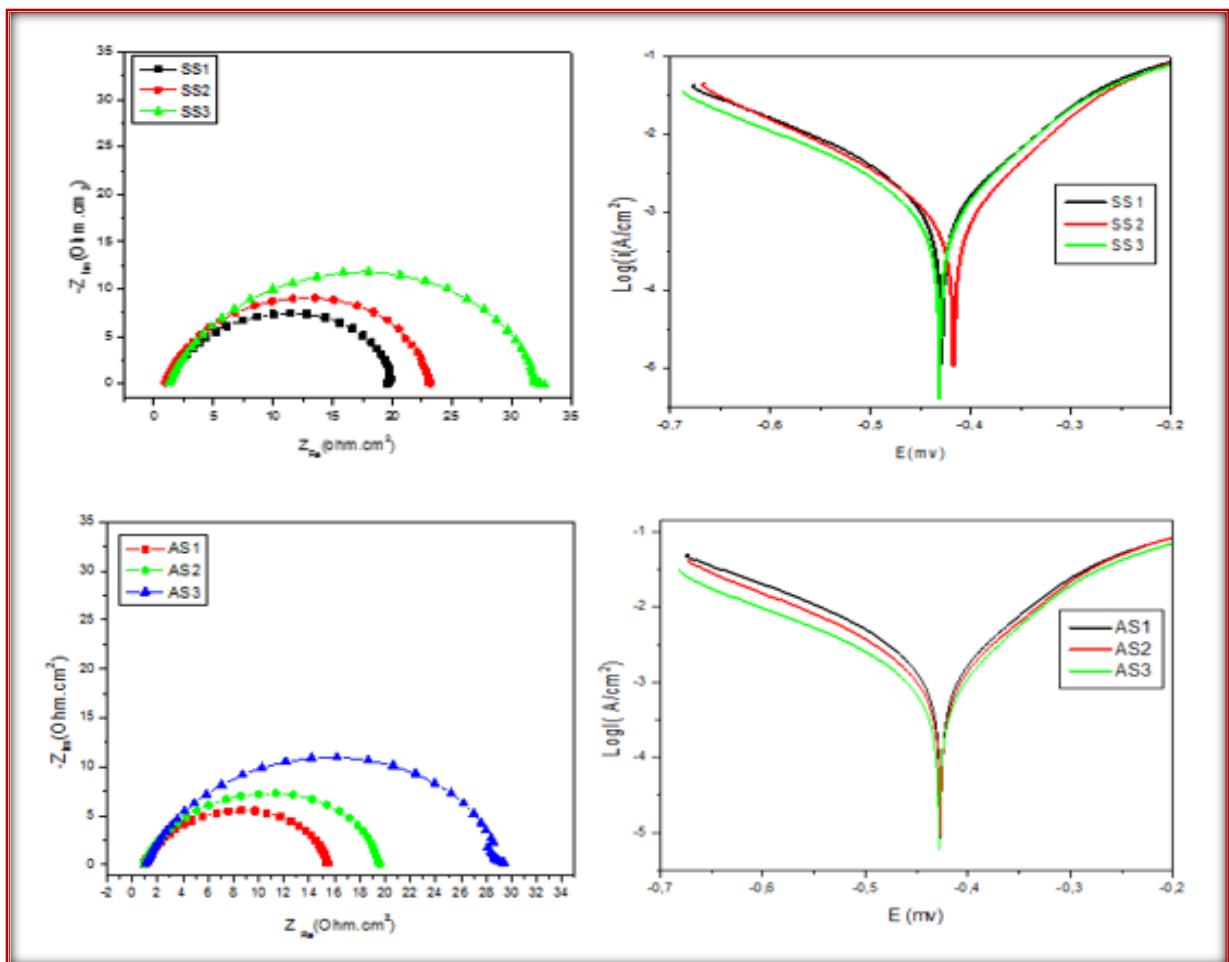


Figure IV.14 : Les courbes de polarisation (Tafel) et d'impédance de l'acier X70 : Soudé et sans soudure en milieu (1M) HCl en absence et en présence des HE.

Pour l'acier sans soudure, la présence de l'huile des rameaux dans la solution corrosive abaisse la branche anodique et décale le potentiel de corrosion légèrement vers la partie anodique alors que l'huile des cônes abaisse la branche cathodique.

En ce qui concerne l'acier soudé on remarque une baisse légère dans la branche cathodique quelque soit l'huile essentielle présente dans l'électrolyte où l'huile des cônes enregistre un abaissement plus marqué. Ce qui nous permet de dire que les deux huiles sont des inhibiteurs mixte.

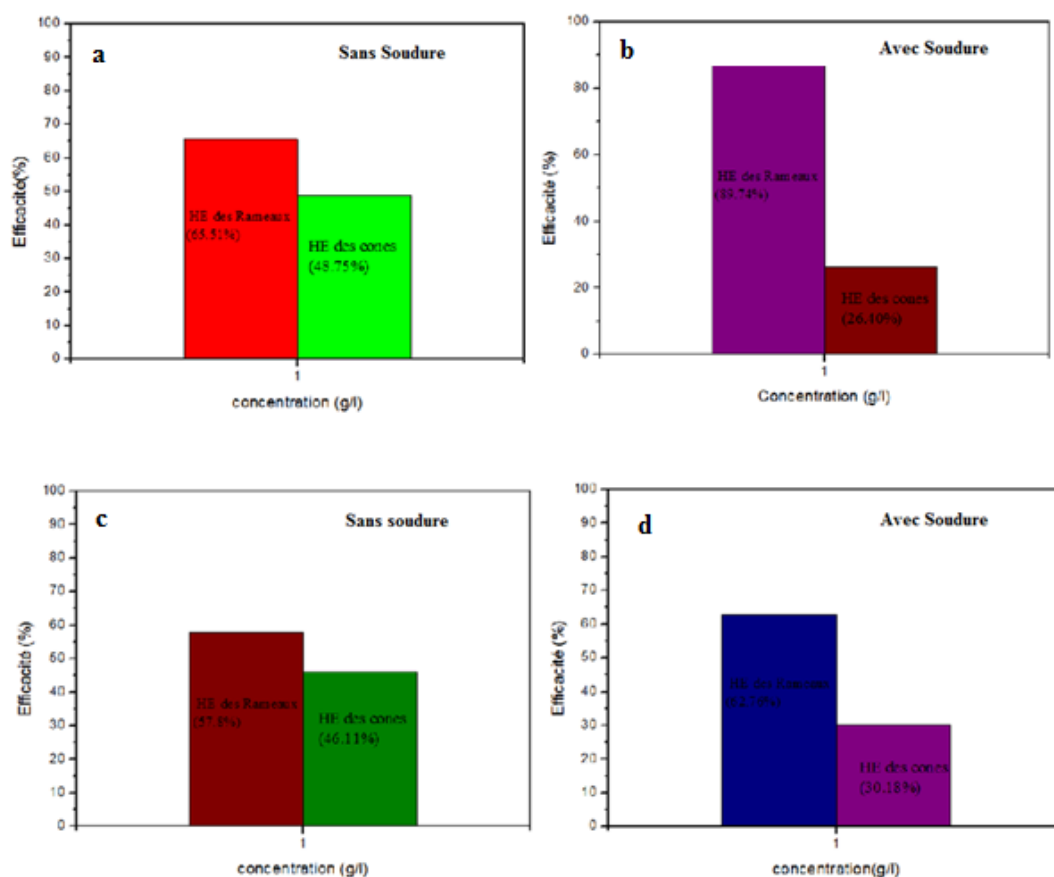


Figure IV.15 : L'efficacité des'HE contre la corrosion de X70 (avec et sans soudure) dans HCl (1M) : a et b par la méthode d'impédance, c et d par la méthode de polarisation.

La figure (IV.15) regroupe l'efficacité inhibitrice des HE L contre la corrosion de X70 (avec et sans soudure) dans HCl (1M) pour les deux méthodes électrochimique, où on note que:

- ☞ L'huile des rameaux enregistre toujours le meilleur taux d'efficacité.
- ☞ La soudure augmente l'efficacité en présence d'HE des rameaux et la baisse en présence d'HE des cônes.

☞ Le taux d'efficacité des deux méthodes sont plus rapproché pour l'acier sans soudure.

IV.4.2 Mesure de la masse perdue

Dans cette partie de l'étude nous avons calculé l'efficacité inhibitrice (E%) et la Vitesse de corrosion V_{corr} de l'acier X70 avec et sans soudure après un temps d'immersion de 24 heures en milieu très acide (1M) HCl, à une température ambiante en utilisant comme inhibiteur de corrosion les HE de *Cyprès Cupressus Sempervirens. L* (Rameau et Cône). Les différents résultats sont regroupés dans les tableaux (IV.13) et (IV.14)

Tableau IV.13: Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices en absence et en présence de l'inhibiteur d'HE des rameaux.

Sans Soudure						
C_{inh} (g/l)	Surface (mm ²)	Δm (g)	$V_{\text{corr}} * 10^{-4}$ (g/mm ² .h)	V_{corr} (g/cm ² .an)	E (%)	Θ
0	3045,0566	0,1603	0,0219	0,0801	00,000	-
0,1	3082,9168	0,0917	0,0124	0,0452	43,495	0,4350
0,25	3182,4040	0,0666	0,0087	0,0318	60,246	0,6025
0.5	3183,4326	0,0574	0,0075	0,0274	65,749	0,6575
1	3134,1410	0,0795	0,0010	0,0386	95,181	0,9518
Avec Soudure						
C_{inh} (g/l)	Surface (mm ²)	Δm (g)	$V_{\text{corr}} * 10^{-4}$ (g/mm ² .h)	V_{corr} (g/cm ² .an)	E (%)	Θ
0	3047 ,7442	0,1651	0,0226	0,0824	00,000	-
0,1	3155,3836	0,1320	0,0174	0,0636	22,776	0,22776
0,25	2935,7560	0,0643	0,0091	0,0333	59,568	0,59568
0.5	3101,3272	0,0625	0,0084	0,0306	62,798	0,62798
1	3077,0938	0,0900	0,0122	0,0445	46,008	0,46008

Tableau IV.14 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices en absence et en présence d'HE des Cônes.

Sans Soudure						
C_{inh} (g/l)	Surface (mm²)	Δm (g)	V_{corr}*10⁻⁴ (g/mm².h)	V_{corr} (g/cm².an)	E (%)	Θ
0	3045,0566	0,1602	0,0219	0,0801	00,000	-
0,1	3057,9518	0,1336	0,0182	0,0664	17,008	0,1700
0,25	3067,4068	0,1322	0,0180	0,0657	17,924	0,1726
0.5	3149,4844	0,1225	0,0162	0,0590	26,247	0,2625
1	3178,9464	0,0846	0,0150	0,0548	31,491	0,3149
Avec Soudure						
C_{inh} (g/l)	Surface (mm²)	Δm(g)	V_{corr}*10⁴(g/mm².h)	V_{corr}(g/cm².an)	E (%)	Θ
0	3047,7442	0,1651	0,0226	0,0824	00,000	-
0,1	2978,8576	0,1253	0,0175	0,0640	22,352	0,2235
0,25	3148,7568	5,5825	0,0171	0,0623	24,430	0,2443
0.5	2881,7302	0,1156	0,0167	0,0610	25,948	0,2595
1	3031,5322	0,1171	0,0163	0,0595	27,779	0,2778

Ainsi la variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'HE des rameaux et des Cônes dans 1(M) HCl sur les deux échantillons sont représentés sur les Figures (IV.16) et Figure (IV.17) respectivement.

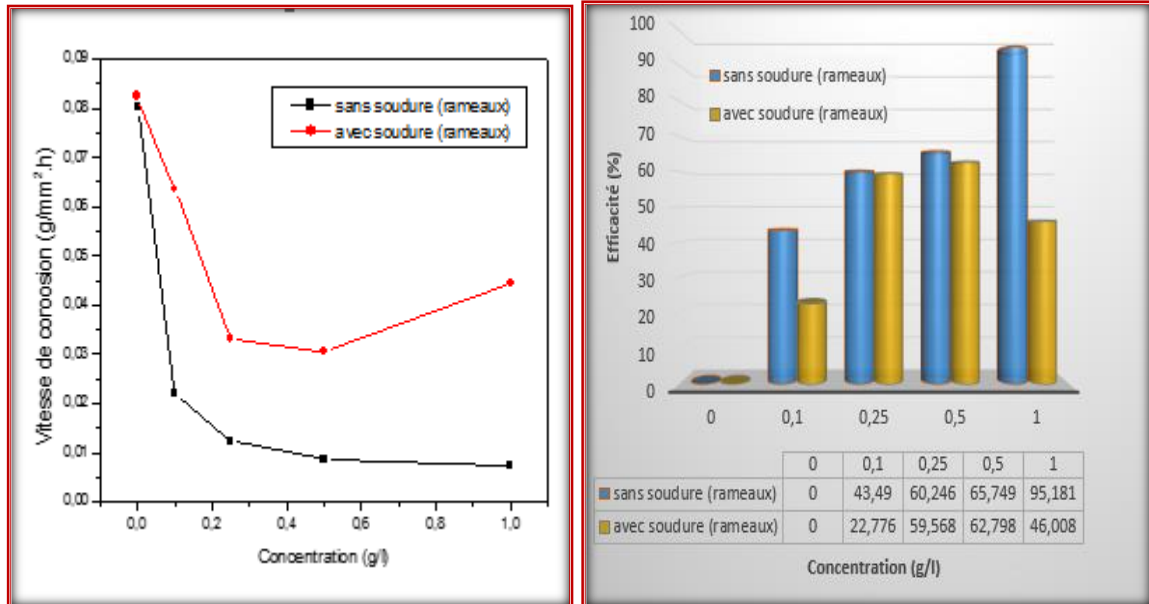


Figure IV.16 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'HE des rameaux dans 1(M) HCl sur les deux échantillons.

Les deux courbes de la vitesse de corrosion et de l'efficacité de cette figure présentent presque la même allure sauf à la dernière concentration.

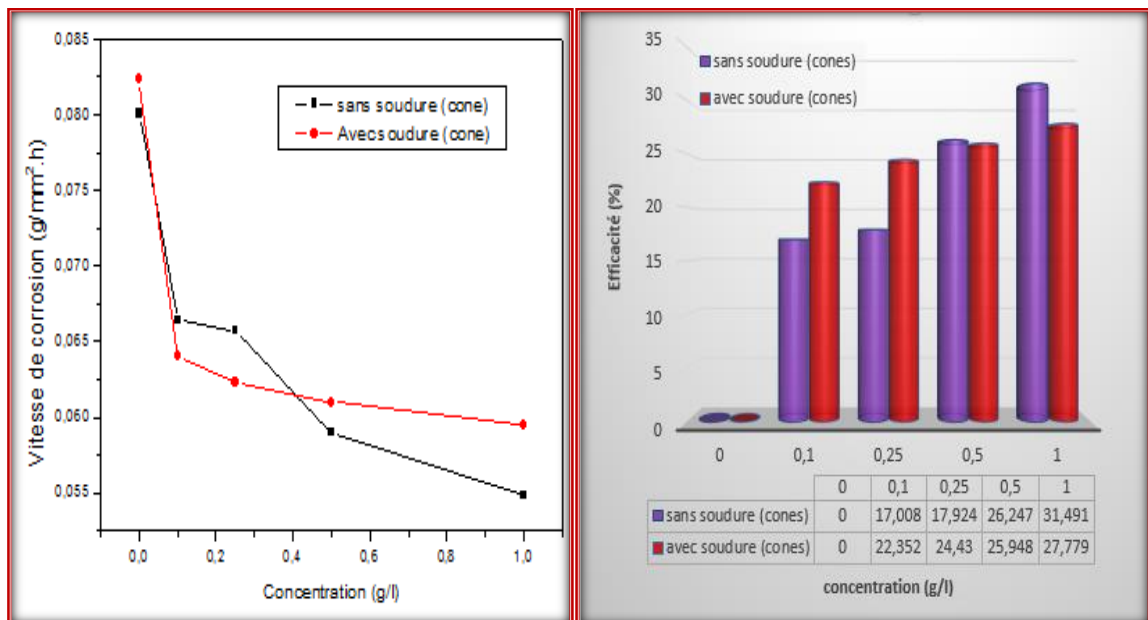


Figure IV.17 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'HE des cônes dans 1(M) HCl sur les deux échantillons.

En revanche pour l'HE des cônes on remarque que la vitesse de corrosion et l'efficacité change peu pour les deux aciers et se chevauche.

Pour faire une comparaison entre les différents paramètres étudiés nous avons regroupés dans la Figure (IV.18) la variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des deux HE dans 1(M) HCl sur les deux aciers étudiés.

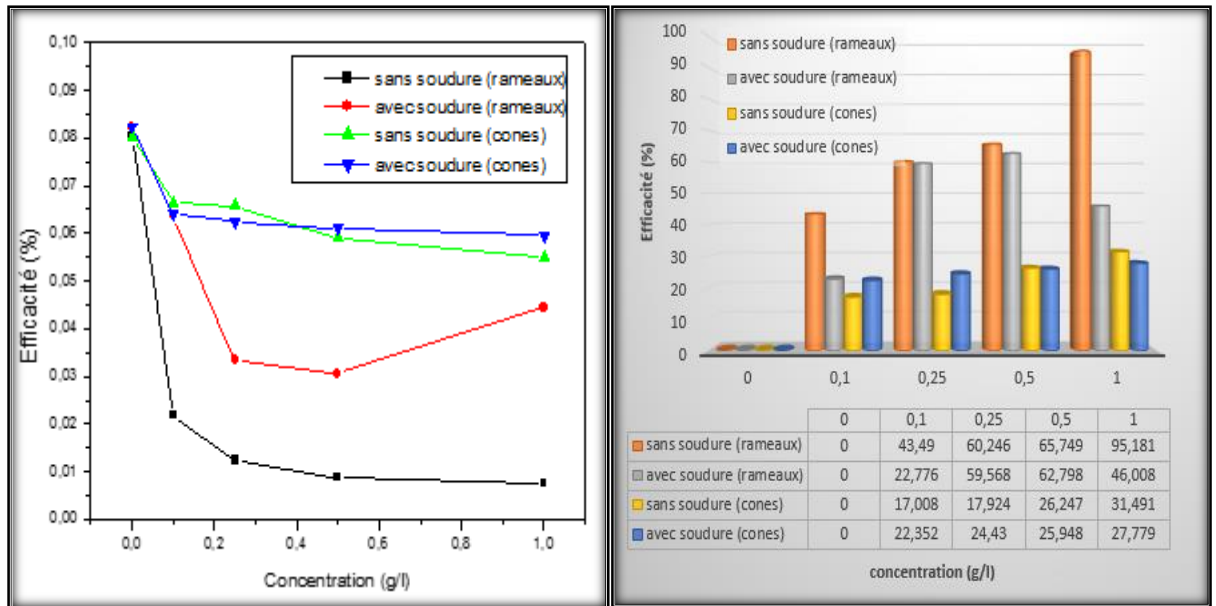


Figure IV.18 : Vu d'ensemble sur la variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité.

- ☞ L'ensemble des résultats indique que l'HE des rameaux de cette plante est plus efficace que celui des cônes.
- ☞ L'échantillon sans soudure se corrode moins que l'acier soudé et a montré un comportement stable en fonction de la concentration en présence des deux HE.
- ☞ L'acier avec soudure a montré une fluctuation dans la variation de l'efficacité en fonction de la concentration en présence d'HE des rameaux et elle est presque stationnaire en présence d'HE des cônes.

IV.4.2.1 Les isothermes de Langmuir

Plusieurs modèles d'isothermes sont étudiés pour décrire le comportement d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion, c'est une partie importante dans l'étude de la corrosion, car cela peut fournir des informations sur la nature de l'interaction entre le métal et l'inhibiteur. Dans la présente étude, notre choix est porté sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Donnant la meilleure description du comportement d'adsorption de l'inhibiteur

étudié. Une corrélation entre la couverture de surface ($\Theta = \eta_{pol} / 100$) et la concentration d'inhibiteur (C_{inh}) dans l'électrolyte peut être représentée par les courbes suivantes [17-18].

Langmuir : $\left(\frac{C_{inh}}{\Theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \right) \dots \dots \dots$ (Eq.I)

Ou :

K_{ads} : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur.

Tableaux. IV.15 : La valeur de R² et la constante d'adsorption K_{ads} de différentes isothermes.

	Régression linéaire R ²	K _{ads} (l/g)
Sans soudure (rameaux)	0.92226	1.01708
Avec soudure (rameaux)	0.93765	2.04377
Sans soudure (cones)	0.93908	3.00239
Avec soudure (cones)	0.99747	3.56553

D'après les valeurs de R² on peut dire que les HE des rameaux et des cônes de *Cyprès Cupressus Sempervirens. L.*

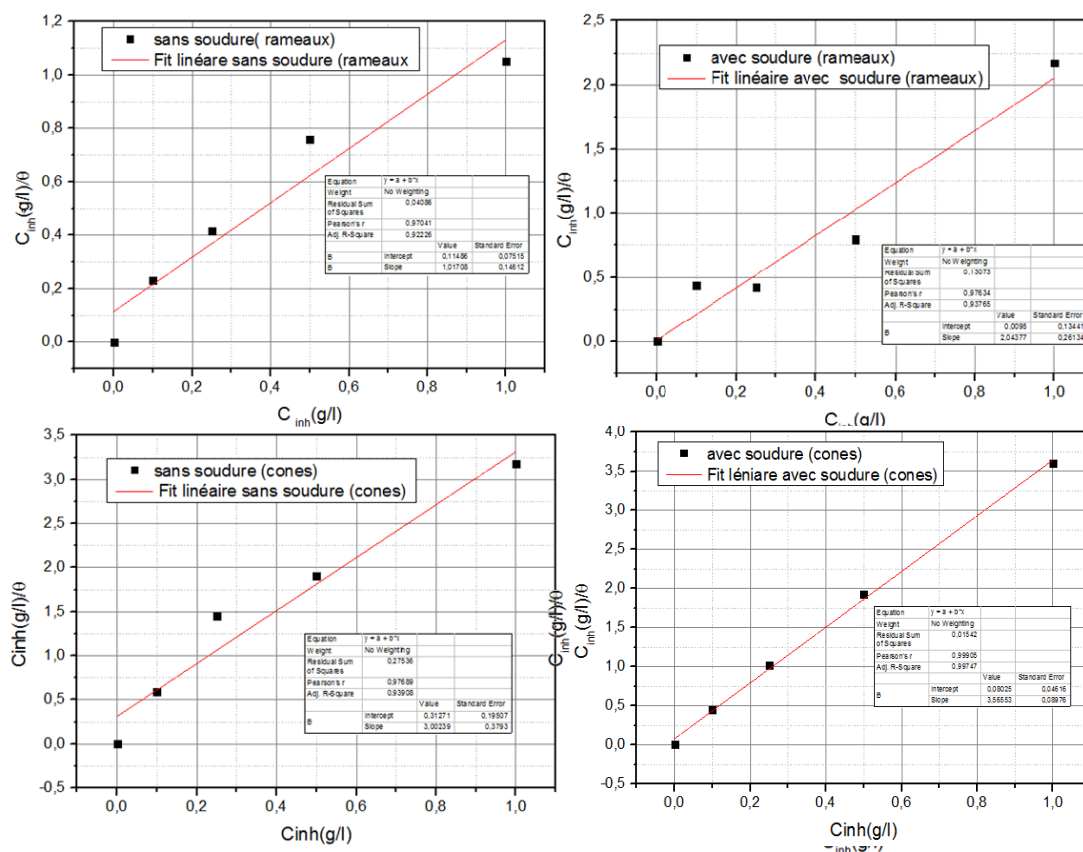


Figure IV.19 : Isothermes d’adsorption d’HE des rameaux et des cônes de X70 avec et sans soudure dans 1 M HCl selon le modèle de Langmuir.

L’inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d’adsorption, à savoir, l’adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d’électrolyte. Il est généralement admis, que le processus d’adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d’électrons entre les molécules de l’inhibiteur et les orbitales vacantes « d » de la surface du métal permettant de former, des liaisons de coordination. Le transfert d’électrons se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons non liants, comme il peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Les inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption. Dans le cas de composés aromatiques, comme les HE la densité électronique sera affectée par l’introduction de substituant, ce qui augmente ou diminue l’efficacité inhibitrice de la corrosion [24].

IV.5. Caractérisation des produit de corrosion

IV.5.1 Micrographie

La micrographie de la surface de l'acier X70 a été réalisée par microscopie électronique à balayage, pour les deux échantillons sans soudure et avec soudure après 24 heures d'immersion dans la solution à 1M HCl en absence et en présence d'inhibiteur d'HE du *Cupressus sempervirens. L.*

☞ Dans les Figure (IV. 20 (c)- (d)), nous remarquons que la surface tachée de piqûration.

☞ D'après l'état de surface des échantillons de l'acier après 24 h d'immersion dans (1M) HCl en présence des inhibiteur organique d'HE du *Cupressus Sempervirens.L* (rameaux et cônes), nous remarquons une diminution de piqûration.

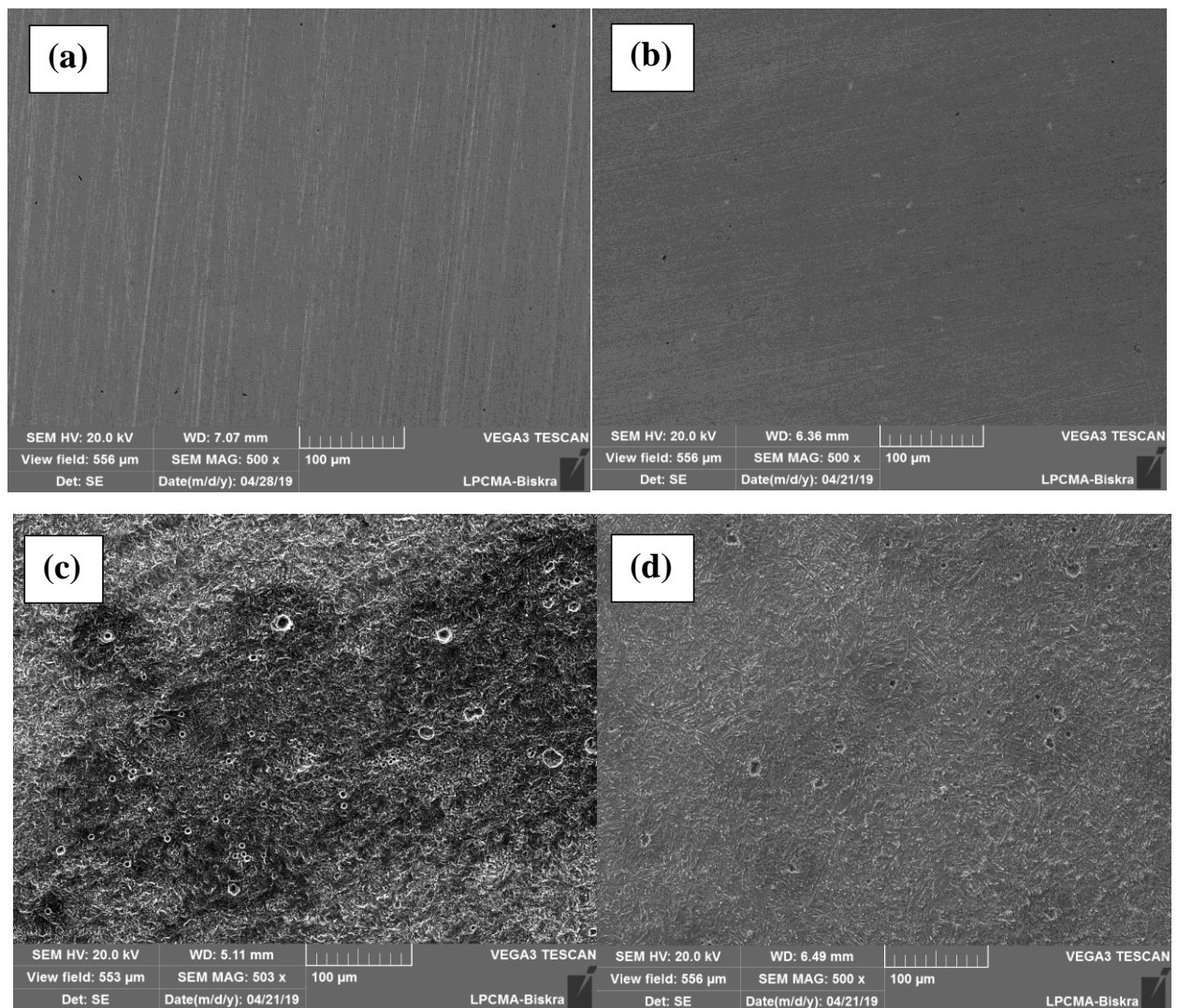


Figure IV.20 : La morphologie de la surface de l'acier X70 immergée dans (1M) HCl pendant 24h d'immersion. (a) l'acier sans soudure sans produit de corrosion, (b) l'acier soudure sans produit de corrosion, (c) l'acier sans soudure en absence d'inhibiteur, (d) l'acier soudé en absence d'inhibiteur.

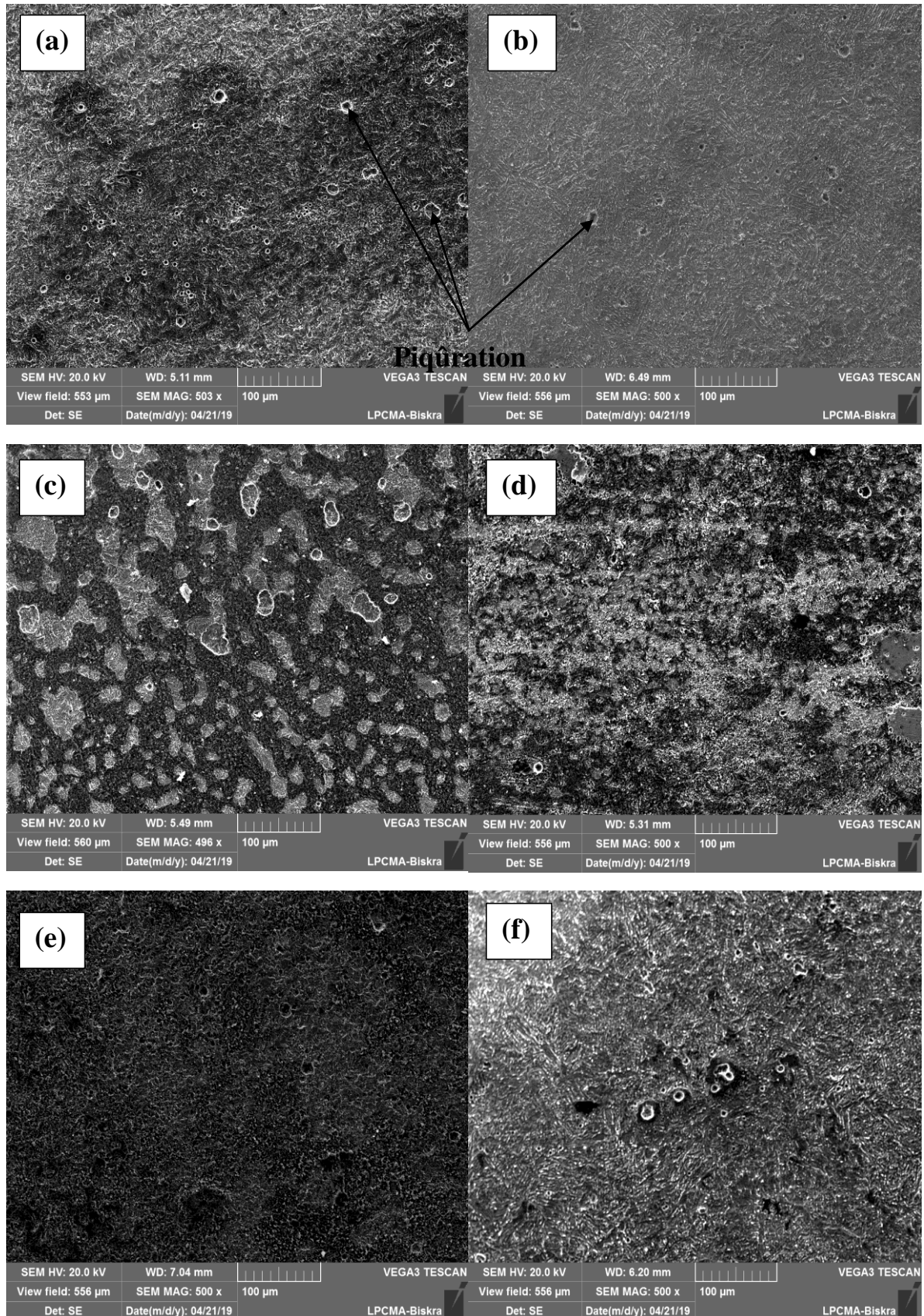


Figure IV.21 : La morphologie de la surface de l'acier X70 soudé immergée dans (1M)HCl pendant 24h d'immersion., (a) l'acier sans soudure en absence d'inhibiteur, (b) l'acier soudé en absence d'inhibiteur, (c), (d) l'acier sans soudure et soudé en présence l'inhibiteur (HE des rameaux), (e), (f) l'acier sans soudure et soudé en présence l'inhibiteur (HE des cônes).

Références bibliographiques
du chapitre IV

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] M. Becker, J. F. Picard, J. Tibai, “ *la rousse des arbres de arbustes de l’Europe Occidentale* ”, Ed : Larousse, Paris, (1982), p 330.
- [2] M. A. Bouyahyaoui, “*Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l’Atlas algérien*”, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie Département de Biologie, (2016-2017), pp 23-25.
- [3] K. Tuley de silva, “*A manual on the essential oil industry*”. United Nations industrial development organization. Vienna, Austria, (November 1995).
- [4] A. Esmail Al-Snafi, “*Medical importance of Cupressus sempervirens- A review*”, IOSR Journal of Pharmacy, Vol: 6, Version: 2 (June 2016), pp. 66-76.
- [5] F. F. Kassem, F. M. Harraz, N. A. El-Sebakhy, “*Composition of the Essential Oil of Egyptian Cupressus sempervirens L. Cones*”, Flavour and fragrance journal, vol: 6, (1991), pp 205-207.
- [6] Michaël MANSARD, “ *Le camphrier : étude botanique, chimique et biologique de ses huiles essentielles*”, le Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie, UNIVERSITE DE LORRAINE (2016).
- [7] Aberchane, Mohamed, et al. "Effet de l'infection du bois de Cèdre de l'Atlas par *Trametes pini* et *Ungulina officinalis* sur la composition chimique et l'activité antibactérienne et antifongique des huiles essentielles." *Acta botanica gallica* 150.2 (2003): 223-229.
- [8] Merry Pradhita Masruri MASRURIA, Mohammad Farid Rahman, “*Study Catalytic Oxidation of α -Pinene Using Hydrogen Peroxide Iron(III) Chloride*, Faculty of science and mathematics”, Satya wacana christian university, (2015).
- [9] Hwang, Byoungchul, et al. "*Correlation of microstructure and fracture properties of API X70 pipeline steels.*" *Metallurgical and materials transactions A* 36.3 (2005): 725-739.
- [10] Elodie BOUCARD, “*Étude de l’influence de l’état métallurgique de l’austénite sur la microstructure de transformation de phase dans les aciers bas carbone*”. Thèse doctorat (2014).
- [11] Sophie LUBIN , “*Etude des mécanismes de la transformation de phase bainitique dans les aciers bas carbone*”. Thèse doctorat (2009).
- [12] Sadahiro YAMAMOTO. Hiroyasu YOKOYAMA. Katsumi YAMADA and Masakazu NIIKURA “ *Effects of the Austenite Grain crystallized Austenite Region and Microstructure*”. ISIJ International, Vol. 35 1995, No.8, pp.1020-1026.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [13] Hao Yu. “Influences of microstructure and texture on crack propagation path of X70 acicular ferrite pipeline steel”. Journal of University of Science and Technology Beijing Volume 15, Number 6, December 2008, Page 683
- [14] J. R. YANG. H. K. D. H. BHADSHIA. “Acicular ferrite transformation in alloy-steel weld metals”, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 26 (1991) 839-845.
- [15] Chaowen Li • Yong Wang • Tao Han • Bin Han • Liying Li , “Microstructure and toughness of coarse grain heat-affected zone of domestic X70 pipeline steel during in-service welding”. J Mater Sci (2011) 46:727–733.
- [16] Forero*, Milagros .M.G. Núñez, I. S. Bott, “Analysis of the Corrosion Scales Formed on API 5L X70 and X80 Steel Pipe in the Presence of CO₂. A. B” . Materials Research 2012.
- [17] Houman Alipooramirabad, Anna Paradowska, Reza Ghomashchi, Mark Reid ; “Investigating the effects of welding process on residual stresses, microstructure and mechanical properties in HSLA steel welds”.. Journal of Manufacturing Processes. 28 (2017) 70–81.
- [18] Raúl Juan Fernández Tavitas¹, Rocío Saldaña Garcés¹, Victor Hugo López Cortes; Hybrid “Laser – Arc Welding Applied in Longitudinal Joints for Hydrocarbon Conduction Pipes”. Corporación Mexicana de Investigación en Materiales.2017.
- [19] Bouledroua, M. Ouled M bereick, M. Hadj Meliani, “Qualification d'un Acier API 5L X70 : Etude Expérimentale et Validation Numérique O. Revue « Nature & Technologie »”. A- Sciences fondamentales et Engineering, n° 13/ Juin 2015. P 34-39.
- [20] Bilat, Anne-Sophie. “Estimation du risque de rupture fragile de soudures de pipelines en aciers à haut grade: caractérisation et modélisation”. Diss. Paris, ENMP, 2007.
- [21] Touboul, Mathieu. “Étude du comportement mécanique à chaud de l'acier P91: vers la compréhension du rôle des mécanismes intra/intergranulaires sur la tenue en fluage. Application aux structures soudées. Diss. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [22] D. M. Basak, M. M. Erman, K. Gülfeza, Y. Birgül, “Anti-Corr”. Methods Mater. 2016, 63, 369.
- [23] B. M. Prasanna, B. M. Praveen, H. Narayana, T. V. Venkatesha, “Anti-Corr”. Methods Mater. 2016, 63, 47.
- [24] Olusogum K-Adiola, Tobun-Y, cocosnucifal, “water as green corrosion inhihibitor for acid corrosion of aluminuim in HCl”, solution chinese chemical letters, (2012) , 21 :1449-1452.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Pour lutter contre la corrosion dans le domaine industriel les exigences ne cessent pas de s'amplifier, actuellement ils sont à la recherche de composé anticorrosif avec des produits respectueux de l'environnement et à moindre coût.

En effet, depuis quelques années un intérêt tout particulier a été apporté à l'activité anticorrosive des huiles essentielles du fait de leur caractère non toxique et de leur bonne biodégradabilité. Les pouvoirs inhibiteurs de ces HE ont été très souvent déterminés en présence d'acide chlorhydrique comme solution corrosive.

Le **cyprès** (*Cupressus Sempervirens. L*) est un genre d'arbre originaire des régions tempérées chaudes de l'hémisphère nord. En Algérie cette plante, appelé (esserou), est largement rependu dans les forêts et souvent utilisé comme clôture des champs, arbre d'ornement ou brise vent. En revanche les HE des rameaux de cet arbre ont des vertus médicales tous comme les cônes qui sont riche en flavonoïde.

En conséquence, plusieurs recherches scientifiques ont été intéressées au caractéristique antioxydant de ces huiles et leurs efficacités dans le domaine médical. Mais à notre connaissance, aucun travail n'a été réalisé sur l'étude de l'activité anticorrosive de l'huile essentielle extraite des *Cupressus Sempervirens. L*.

Dans cette étude notre but été de : **mettre en évidence l'effet inhibiteur des huiles essentielles extraites de deux parties du (Cyprès Cupressus Sempervirens. L) : les rameaux et les cônes contre la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) en milieu acide Chlorhydrique 1M.**

Le déroulement de ce travail a été mené de la manière suivante : après l'extraction de l'huile essentielle par entrainement à la vapeur d'eau des rameaux et des cônes de cyprès, et la procuration des échantillons de travail du COSIDER CANALISATION Biskra, à l'aide de diverses techniques de mesure et méthodes de caractérisation on a effectué :

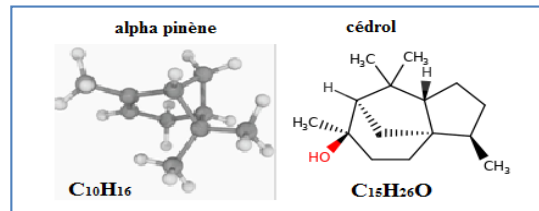
- Une caractérisation de nos HE par la chromatographie sur couche CCM et le FTIR.
- Une caractérisation de nos échantillons de travail par : MEB, microdureté et ultrason.
- Des mesures électrochimiques (impédance, polarisation) et la masse perdue pour mettre en évidence l'effet inhibiteur de nos HE sur la corrosion de l'acier X70 dans un électrolyte 1M HCl.

L'ensemble des résultats qui découle de ce travail sont les suivant :

Conclusion générale

→ Les paramètres organoleptiques et physico-chimiques de nos HE Cupressus sempervirens présentent un accord très acceptable avec celle de la littérature.

→ Les HE se composent principalement de cédrol et de α -pinène



→ L'acier X70 sans soudure, a une microstructure ferrito-perlitique où la ferrite est dominante, avec une microdureté de valeur moyenne de 287.3 **HV_{0.5/10}**.

→ La microstructure de la zone fondue de l'acier X70 avec soudure a montré la présence de plusieurs formes de ferrite : (FP) (FPA), (FA) et (FW).

→ Dans l'acier soudé le ZAT a noté la plus basse valeurs de microdurté suivie d'une légère augmentation dans la zone fodue et le métal de base avec presque les mêmes valeurs et les plus grandes valeurs sont attribuées à la zone de liaison.

→ La microdureté du passe externe a enregistré une valeur un peut plus élevées que celle du passe interne.

→ Les modules élastiques E, ν pour X70 avec et sans soudure ont noté une légère différence de 13.4 GPa pour le module de Young et de 0.03% pour le coefficient de poisson.

→ L'huile des rameaux enregistre toujours le milledure taux d'efficacité dans tous les méthodes de mesure utilisées.

→ Pour les mesures électrochimique la soudure augmente l'efficacité en présence d'HE des rameaux et là baisse en présence d'HE des cônes.

→ Pour la mesure de la masse perdue l'échantillon sans soudure se corrode moins que l'acier soudé et a montré un comportement stable en fonction de la concentration en présence des deux HE.

→ Ainsi, l'acier avec soudure a montré une fluctuation dans la variation de l'efficacité en fonction de la concentration en présence d'HE des rameaux et elle est presque stationnaire en présence d'HE des cônes.

Le mécanisme de corrosion de l'acier dans une solution se déroule de manière suivante :

Sur l'anode on a la dissolution de :



Sur la cathode on a la réduction du proton :



L'existence de plusieurs sites d'oxydation et de réduction augmente la vitesse de corrosion et incite la formation des produits de corrosion, se qui mène à la création d'une couche protectrice qui joue le rôle d'une barrière contre la dissolution de fer. Ce qu'explique le taux

Conclusion générale

d'efficacité élevée dans l'acier avec soudure puisque la surface de ce dernier présente le plus d'hétérogénéité (le joint soudé) par rapport à l'acier non soudé.

Ainsi, cette couche protectrice formée temporairement sur la surface de l'acier est plus au moins fragile et dépend de plusieurs facteurs, ce qu'explique la non reproductibilité des mesures de corrosion et l'irrégularité de l'allure générale de l'efficacité en fonction de la concentration dans l'acier soudé.

En ce qui concerne l'effet inhibiteur des HE de *Cupressus Sempervirens*. L il s'agit d'une adsorption des groupes polaire existant dans nos huiles comme le OH du Cédrol qui bloque les sites réactionnelle de la surface de l'échantillon. Ce résultat a été confirmé par l'étude des isothermes de Langmuir qui affiche une valeur de R^2 proche à 1.

Annexes

Annexe I

ALFAPIPE



Entreprise Nationale de Fabrication de Pipe

TUBERIE SPIRALE GHARDAIA

Certifiée API Q1 et ISO 9001

BP 78 Z.I. BOUNOURA. GHARDAIA, ALGERIA

Tel. : (213) 029.87.30.62 / (213) 029.87.34.42

Fax : (213) 029.87.33.00 Email : anabpipegaz@yahoo.fr

CERTIFICAT D'EXAMEN METALLURGIQUE

INSPECTION CERTIFICATE																			Code: 12.411								
TUBES A SOUDURE SPIRALE																			Révision: 2								
																			Date : 05/01/2016								
Organisme de contrôle			Client destinataire			N° commande client			N° commande usine			Nuances et spécifications			Etat de livraison			Fournisseur Acier:									
Organisation inspection			Purchaser consignée			Purchaser order Nr 12			Works order Nr			Quality and specifications			As delivred			THYSSEN & ARCELOR, SEVERSTAL									
Laboratoire Métallurgie & Métrologie			SONATRACH			PROJET : GR6						X 70M PSL2 - SAWH			TUBES RENETUS			1219,2mm (48") - 14,30 mm									
IDENTIFICATION PRODUIT			ANALYSE CHIMIQUE																ISO 6892-1			ISO 148-1					
PRODUCT IDENTIFICATION			CHEMICAL ANALYSIS																ESSAIS PHYSIQUES			RESILIENCE					
																			% X 10 ⁻³			Mpa			J/Cm ²		
ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)		
1	717088	4236841	B 1083	73	12	11	388	1662	34	52	43	5	5	10	56	5	0.2	100	76	178	534	650	0.82	38	304.2		
2	717261	4263451	B 989	58	12	10	390	1673	29	50	45	5	5	10	48	5	0.2	100	68	163	555	670	0.83	41	241.3		
3	748633	4237281	B 994	84	11	8	346	1623	32	56	36	5	5	10	29	5	0.1	97	49	183	538	651	0.83	41	247.2		
4	616837	4030381	D 1641	62	12	7	381	1551	30	51	42	7	5	10	40	5	0.1	100	60	160	557	676	0.82	43	223.4		
5	717081	4100851	D 1663	61	11	8	375	1561	26	50	43	5	5	10	35	5	0.2	98	55	160	541	664	0.82	41	245.9		
6	717084	4090871	A 2836	54	12	11	368	1539	35	52	43	6	5	10	34	5	0.2	101	54	151	540	661	0.82	38	292.9		
7	717090	4100721	B 1007	69	12	7	376	1674	42	60	36	6	5	10	48	5	0.1	102	68	173	564	680	0.83	38	252.3		
8	748463	4236601	D 1670	66	12	8	399	1597	35	53	44	5	5	10	32	5	0.1	102	52	167	557	676	0.82	43	220.7		
9	630040	5496511	C 7243	59	12	8	357	1577	32	53	45	5	5	10	43	5	0.2	103	63	158	528	655	0.81	42	154.9		

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
10	630091	5437051	C 7237	64	13	10	368	1575	28	53	44	3	5	10	37	5	0.2	100	57	163	526	649	0.81	40	314.3
11	630094	5436811	B 1133	62	12	9	361	1676	44	51	46	3	10	10	44	5	0.1	100	69	166	540	676	0.80	39	272.5
12	630033	5437161	A 2938	61	12	12	357	1640	33	53	46	5	5	10	54	5	0.2	104	74	164	565	687	0.82	39	278.4
13	630095	5436791	D 1777	65	12	9	330	1560	40	51	45	3	5	10	44	5	0.1	99	64	162	543	663	0.82	39	186.3
14	630097	5496641	D 1771	65	12	9	353	1619	48	53	46	4	15	10	41	5	0.2	103	71	166	529	649	0.81	38	266.4
15	630099	5496401	C 7230	65	12	9	384	1629	27	57	48	4	6	10	54	5	0.2	109	75	169	525	668	0.79	41	248.4
16	630100	5436631	B 1115	84	12	9	355	1558	32	50	41	5	5	10	58	5	0.1	96	78	182	543	671	0.81	37	251.4
17	630191	5497221	D 1753	62	12	8	363	1643	40	54	45	6	5	10	35	5	0.1	105	55	164	517	655	0.79	44	251.9
18	661404	5426471	C 7224	64	12	11	363	1635	37	59	48	4	7	10	39	5	0.2	111	61	167	582	704	0.83	39	190.1
19	661406	5426731	A 2914	64	12	10	351	1615	44	54	44	5	9	10	53	5	0.1	103	77	165	564	684	0.82	36	276.2
20	661412	5426891	D 1758	64	12	9	361	1534	40	51	42	6	5	10	58	5	0.2	99	78	162	581	692	0.84	37	276.1
21	661580	5497031	A 2920	65	12	10	352	1636	34	53	42	3	8	10	68	5	0.1	98	91	168	545	662	0.82	41	263.6
22	661469	5436291	B 1103	63	12	11	326	1586	50	52	41	3	5	10	51	5	0.1	96	71	161	572	691	0.83	40	270.5
23	630031	5437211	D 1746	69	12	9	365	1631	39	55	47	6	5	10	47	5	0.1	108	67	171	559	676	0.83	39	305.0
24	630102	5436551	D 1794	69	12	9	377	1642	38	52	42	4	5	10	38	5	0.2	98	58	172	563	678	0.83	42	275.3
25	630035	5437131	A 2932	68	12	8	385	1660	42	54	51	5	34	10	73	5	0.1	110	122	174	582	683	0.85	38	301.6
26	630093	5436921	B 1153	58	12	9	341	1609	43	51	43	4	5	10	38	5	0.1	98	58	157	560	674	0.83	42	256.3
27	661464	5436361	A 2949	61	12	7	349	1592	49	52	46	4	5	10	24	5	0.2	102	44	160	551	663	0.83	39	292.4
28	630192	5497141	B 1121	64	12	10	349	1558	32	48	48	4	5	10	36	5	0.3	100	56	163	564	689	0.82	41	296.2
29	630092	5436991	D 1789	65	12	9	367	1601	47	50	52	3	5	10	35	5	0.5	105	55	168	530	650	0.82	40	289.7
30	630396	5606521	B 1178	61	12	10	340	1568	35	54	46	5	5	10	35	5	0.4	105	55	160	545	657	0.83	43	245.7

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
31	661405	5426751	A 2927	56	12	9	371	1600	31	52	45	5	8	10	52	5	0.4	102	75	158	557	662	0.84	40	299.6
32	661410	5426641	B 1127	61	12	10	361	1588	39	55	45	5	5	10	55	5	0.4	105	75	163	514	616	0.84	40	273.4
33	661413	5426271	D 1783	59	12	11	381	1599	32	50	47	4	6	10	47	5	0.4	101	68	162	574	698	0.82	40	242.5
34	661623	5497021	D 1819	67	12	8	388	1694	48	53	45	5	5	10	45	5	0.5	103	65	175	565	680	0.83	38	236.0
35	647449	3607791	C 7286	76	12	11	339	1653	49	54	44	6	14	10	50	5	0.2	104	79	179	524	660	0.79	40	308.4
36	661415	5436411	B 1146	59	12	10	387	1619	44	50	35	7	5	10	43	5	0.2	92	63	160	559	668	0.84	41	291.0
37	630032	5426561	C 7255	81	12	11	360	1573	32	50	41	5	5	10	54	5	0.3	96	74	181	546	664	0.82	42	318.8
38	748374	4100331	B 1003	69	12	10	378	1624	47	54	35	7	5	10	43	5	0.3	96	63	171	556	675	0.82	43	286.6
39	648229	4030631	A 2981	69	12	9	380	1628	35	58	36	6	5	10	54	5	0.3	100	74	172	560	665	0.84	40	313.7
40	716995	4236941	A 2812	65	12	9	365	1621	32	53	37	5	22	10	44	5	0.4	95	81	167	592	667	0.89	40	243.7
41	630098	5496421	C 7272	68	12	8	338	1607	32	55	38	3	5	10	40	5	0.4	96	60	168	544	658	0.83	41	294.0
42	661626	5606361	D 1826	60	12	9	324	1614	31	56	35	5	5	10	49	5	0.4	96	69	160	561	674	0.83	38	259.3
43	717087	4090841	B 971	61	12	9	342	1589	18	55	34	5	5	10	42	5	0.4	94	62	160	548	652	0.84	44	266.0
44	648226	4030691	A 2974	65	12	10	315	1588	46	53	39	5	5	10	51	5	0.4	97	71	164	560	668	0.84	40	202.0
45	661627	5496831	B 1217	62	12	10	334	1608	32	58	36	5	5	10	37	5	0.3	99	57	161	548	666	0.82	41	279.9
46	630148	5606991	C 7327	61	12	8	311	1635	30	51	37	3	40	10	63	5	0.2	91	118	162	565	679	0.83	38	215.7
47	661624	5496921	C 7322	64	12	8	318	1632	37	52	37	5	5	10	47	5	0.2	94	67	164	545	668	0.82	42	232.5
48	661628	5606871	D 1868	65	12	8	312	1582	26	51	33	3	5	10	40	5	0.2	87	60	162	532	664	0.80	38	218.7
49	661833	5606831	A 3083	66	12	10	308	1564	36	53	35	4	5	10	46	5	0.2	92	66	162	544	681	0.80	39	292.1
50	647491	3607261	B 1030	60	12	10	333	1567	37	53	34	5	5	10	51	5	0.2	92	71	157	543	677	0.80	40	201.6
51	630150	5496781	B 1185	64	12	9	346	1661	32	54	39	4	16	10	65	5	0.2	97	96	168	549	669	0.82	39	254.2

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
52	630395	5606601	D 1932	67	12	9	320	1597	22	58	36	5	5	10	26	5	0.2	99	46	164	532	661	0.81	42	204.7
53	630196	5497071	B 1109	68	12	9	391	1590	34	53	35	4	5	10	36	5	0.2	92	56	168	558	676	0.83	41	284.0
54	647443	3607851	D 1628	64	12	7	399	1662	44	59	40	6	5	10	40	5	0.2	105	60	168	539	656	0.82	41	166.2
55	748465	4236561	A 2831	60	11	9	388	1589	37	54	38	5	5	10	40	5	0.3	48	60	161	537	646	0.83	42	200.6
56	660397	5606431	A 2962	68	12	8	357	1575	29	55	37	5	5	10	43	5	0.4	97	63	167	579	666	0.87	38	153.4
57	748634	4237191	A 2823	64	12	10	381	1606	31	52	36	4	5	10	36	5	0.4	92	56	165	559	665	0.84	41	218.8
58	747409	3606531	C 7679	61	12	10	341	1576	26	51	38	5	9	10	55	5	0.4	94	79	161	543	664	0.82	40	272.6
59	748370	4100441	D 1634	76	15	9	349	1580	40	50	47	1	5	41	73	5	0.2	98	124	178	564	679	0.83	42	280.2
60	748137	4713421	B 8879	63	12	7	333	1550	39	55	48	2	5	42	82	5	0.4	105	134	165	567	689	0.82	39	224.7
61	638976	4783451	C 5112	78	12	7	332	1550	44	60	46	4	5	28	79	5	0.2	110	117	178	549	676	0.81	40	292.0
62	639526	5137131	D 04	83	13	8	260	1441	26	50	46	8	5	14	42	5	0.4	104	66	174	572	692	0.83	39	314.2
63	639463	5094311	B 8869	87	12	13	260	1435	33	53	46	9	5	20	41	5	0.3	108	71	177	559	683	0.82	38	276.2
64	639527	5136781	D 9997	85	13	13	264	1474	20	51	48	8	5	19	37	5	0.2	107	66	177	552	688	0.80	39	217.4
65	639324	5093651	D 8866	83	13	9	260	1472	20	53	52	7	5	28	60	5	0.4	112	98	177	554	672	0.82	39	257.0
66	639464	5093611	D 08	80	13	8	334	1450	28	51	44	7	5	20	50	5	0.2	102	80	173	544	675	0.81	40	257.9
67	639398	5094241	D 20	81	13	8	335	1500	33	52	48	9	5	25	37	5	0.4	109	72	177	545	675	0.81	39	309.5
68	639397	5094511	C 5123	84	12	10	334	1478	30	55	46	8	5	29	44	5	0.1	109	83	178	542	671	0.81	39	256.0
69	639217	5093761	D 15	84	12	9	307	1525	19	53	48	8	5	21	44	5	0.2	109	75	180	541	665	0.81	42	273.0
70	639465	5094301	D 9992	82	13	9	303	1575	31	52	47	7	5	11	43	5	0.1	106	64	179	553	677	0.82	40	298.1
71	639466	5161011	A 1448	77	13	9	321	1543	37	51	50	9	5	17	32	5	0.2	110	59	174	539	663	0.81	41	264.5
72	639469	5136671	C 5117	80	12	9	304	1528	36	55	48	9	5	22	42	5	0.2	112	74	176	534	659	0.81	41	276.3

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
73	639471	5136861	C 5152	77	13	10	324	1494	18	53	50	8	5	24	53	5	0.2	111	87	173	539	671	0.80	40	282.5
74	680773	5093791	C 5128	76	13	10	355	1472	32	54	50	8	5	21	65	5	0.2	112	96	172	543	670	0.81	39	285.8
75	680690	4783391	D 27	77	12	10	344	1450	29	56	55	7	5	31	59	5	0.2	118	100	172	559	678	0.83	38	287.8
76	680768	5093971	B 8891	79	13	10	341	1500	28	55	50	8	5	36	48	5	0.1	113	94	175	558	675	0.83	38	277.8
77	740477	3398051	B 8885	78	13	10	316	1645	40	57	51	6	5	18	48	5	0.2	114	76	181	572	686	0.83	40	272.2
78	680775	5094421	D 34	83	13	9	379	1607	31	57	49	9	5	18	69	5	0.2	115	97	187	577	686	0.84	39	299.0
79	680136	5093591	D 42	78	13	10	345	1436	35	55	50	8	5	23	25	5	0.1	113	58	170	538	674	0.80	39	284.7
80	680900	5224361	A 1454	76	12	8	315	1502	35	52	45	8	5	22	62	5	0.1	105	94	171	544	681	0.80	42	271.5
81	639325	5094901	B 8860	80	14	11	380	1612	36	55	52	8	5	23	35	5	0.2	115	68	183	555	668	0.83	41	280.3
82	639470	5137161	C 5107	80	13	10	315	1645	42	55	51	6	5	21	44	5	0.1	112	75	182	534	668	0.80	40	284.3
83	740887	3336311	B 8907	83	12	10	315	1645	42	55	51	6	5	21	44	5	0.2	112	75	186	537	657	0.82	39	279.4
84	748027	4713781	C 5169	77	13	11	294	1653	34	55	56	5	5	20	41	5	0.1	116	71	179	568	696	0.82	38	317.3
85	740037	4763691	C 5174	85	13	9	324	1580	43	59	52	7	5	24	28	5	0.2	118	62	184	551	685	0.80	39	300.4
86	748037	4727091	A 1489	79	13	10	276	1592	44	60	56	6	5	26	46	5	0.1	122	82	178	568	692	0.82	38	249.3
87	470667	3826961	A 1497	77	13	11	304	1521	37	58	50	5	5	23	43	5	0.2	113	76	173	566	690	0.82	38	254.5
88	740647	3827051	D 80	81	13	11	299	1543	36	57	49	6	5	16	40	5	0.2	112	66	177	554	672	0.82	38	251.0
89	740547	3398001	B 8896	77	13	13	326	1542	35	57	56	5	5	21	43	5	0.1	118	74	175	557	686	0.81	41	251.3
90	680847	5160971	D 64	85	13	12	331	1463	18	56	52	8	5	22	42	5	0.2	116	74	179	542	673	0.81	40	261.5
91	639218	5136701	B 8853	79	13	11	324	1525	36	54	49	8	5	35	60	5	0.2	111	105	177	541	663	0.82	41	251.0
92	639532	5224461	A 1460	77	13	9	319	1576	35	52	53	7	5	28	60	5	0.2	112	98	178	548	683	0.80	38	242.5
93	680910	5224331	B 8901	80	13	11	332	1587	33	55	52	8	5	32	89	5	0.2	115	131	183	544	674	0.81	39	258.4

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
94	740677	3397991	C 5134	78	13	11	300	1619	33	59	50	6	5	23	43	5	0.1	115	76	178	558	671	0.83	40	250.6
95	740607	3827251	D 55	78	13	10	328	1613	35	58	50	6	5	26	29	5	0.2	114	65	179	565	678	0.83	40	238.7
96	742327	3826751	A 1508	79	13	10	316	1670	39	57	45	7	5	26	41	5	0.2	109	77	182	541	672	0.80	40	276.4
97	639407	5094091	B 8912	77	14	10	336	1581	29	56	58	8	5	46	70	5	0.2	122	126	180	542	688	0.79	39	249.4
98	639219	5093081	D 70	74	13	13	339	1549	28	54	54	7	5	30	73	5	0.1	115	113	174	545	672	0.81	39	282.8
99	740557	3893401	C 5185	75	13	10	331	1650	49	59	51	6	5	18	32	5	0.2	116	60	178	545	684	0.80	39	311.7
100	730415282	5964048	B 1190	59	12	11	256	1555	21	60	5	12	5	10	10	5	0.1	77	30	148	516	622	0.83	41	334.8
101	730423597	5045034	D 1616	72	14	6	214	1455	33	57	11	9	5	25	31	5	0.1	77	66	157	554	644	0.86	40	334.8
102	730423599	5645022	A 2806	60	12	8	206	1502	24	59	5	14	5	10	12	5	0.1	78	32	144	533	634	0.84	40	344.8
103	730322266	3352090	C 7663	62	12	10	227	1620	31	60	5	12	5	10	10	5	0.1	77	30	153	530	638	0.83	40	328.2
104	730322273	3447053	D 2205	62	12	10	248	1585	19	60	5	13	5	10	10	5	0.1	78	30	152	525	625	0.84	40	334.8
105	730322117	5810030	A 2801	63	12	6	273	1699	32	60	5	13	5	10	10	5	0.1	78	30	159	530	629	0.84	38	337.9
106	742337	3397901	D 100	78	12	8	337	1646	47	58	45	7	5	16	23	5	0.2	110	49	179	557	678	0.82	39	282.0
107	639529	5136761	C 5157	74	12	8	348	1562	31	53	48	10	5	17	45	5	0.2	111	72	173	532	659	0.81	39	282.7
108	639472	5136841	B 8936	79	13	10	343	1525	20	50	48	7	5	29	45	5	0.2	105	84	177	581	689	0.84	40	261.4
109	680770	5093891	A 1483	76	13	11	333	1507	35	51	47	7	5	18	49	5	0.2	105	77	172	549	670	0.82	38	273.4
110	680771	5094571	D 47	64	11	8	403	1571	49	58	43	4	5	10	36	5	0.4	105	56	165	544	668	0.81	38	331.8
111	680774	5094791	D 87	62	13	13	389	1654	40	58	44	2	5	10	41	5	0.2	104	61	166	563	694	0.81	38	235.8
112	740457	3826901	B 9013	57	13	7	381	1694	48	57	43	3	5	10	28	5	0.1	103	48	162	558	688	0.81	38	256.2
113	748631	4237131	A 2842	71	15	5	355	1641	50	55	43	1	5	10	30	5	0.1	99	50	172	541	655	0.83	37	296.8
114	748177	4713411	C 5140	69	14	17	383	1672	44	59	42	3	5	10	33	5	0.2	104	53	173	528	639	0.83	38	204.6

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
115	237837	4727101	C 5314	63	2	5	339	1640	32	51	45	3	5	10	53	5	0.2	99	73	165	562	689	0.82	37	163.8
116	237727	4726751	D 158	78	4	13	364	1638	49	59	44	2	5	10	46	5	0.2	105	66	181	559	681	0.82	37	237.0
117	680699	5094441	B 8988	79	9	5	380	1558	50	56	43	1	5	17	56	5	0.2	100	83	179	563	690	0.82	39	233.8
118	740617	3827201	C 5238	58	7	20	398	1499	21	50	49	2	5	10	51	5	0.1	101	71	155	555	677	0.82	37	271.7
119	680905	5094391	C 5349	70	12	20	339	1492	19	54	48	4	5	10	46	5	0.2	106	66	165	541	664	0.81	41	261.1
120	682462	6066551	D 306	78	1	2	399	1521	38	50	46	3	5	10	67	5	0.2	99	87	177	546	661	0.83	39	174.7
121	550072	5634551	B 9146	55	1	2	373	1481	36	50	47	5	5	10	57	5	0.1	102	77	150	534	653	0.82	39	261.3
122	581407	5251201	A 1721	54	10	8	363	1505	45	54	48	3	5	10	49	5	0.2	105	69	151	555	669	0.83	41	267.5
123	639531	5136741	C 5379	55	14	12	382	1539	37	56	49	4	5	10	59	5	0.1	109	79	154	540	669	0.81	41	259.3
124	651126	6066661	C 5391	52	10	2	374	1491	35	58	50	5	5	19	58	5	0.2	113	87	149	545	667	0.82	41	275.1
125	680570	5160941	A 1712	63	11	7	379	1513	47	52	48	3	5	10	50	5	0.2	103	70	161	546	671	0.81	42	271.5
126	681689	6066441	D 316	61	10	11	376	1533	48	58	48	3	5	10	51	5	0.1	109	71	159	564	685	0.82	40	259.0
127	682463	6066541	D 311	54	9	2	379	1507	38	57	45	4	5	10	58	5	0.2	106	78	151	532	669	0.80	39	241.8
128	639523	5160991	A 1739	61	12	15	372	1472	36	53	48	4	5	10	57	5	0.1	105	77	156	547	668	0.82	42	281.6
129	629564	6066481	D 334	74	14	14	371	1461	37	54	43	3	5	10	40	5	0.1	100	60	167	548	676	0.81	40	314.4
130	581408	5251191	A 1717	85	9	11	352	1476	34	51	47	3	5	15	64	5	0.2	101	89	181	535	658	0.81	40	302.3
131	639336	5251211	B 9150	50	11	9	392	1532	34	51	45	3	5	10	64	5	0.2	99	84	149	546	668	0.82	39	288.8
132	639528	5137121	C 5220	72	12	10	373	1607	35	56	47	3	5	10	58	5	0.2	106	78	174	541	664	0.81	42	298.3
133	748057	6066401	A 1822	60	13	10	359	1587	39	54	45	3	5	10	64	5	0.1	102	84	160	568	690	0.82	37	255.8
134	651127	6066631	A 1840	72	11	6	400	1593	49	58	44	5	15	10	81	5	0.2	107	111	176	580	680	0.85	40	242.4
135	681343	5251131	B 9247	87	12	8	375	1516	32	59	47	5	5	10	55	5	0.2	111	75	185	544	666	0.82	37	263.0

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
136	638971	4783481	C 5504	88	14	8	334	1507	35	55	46	2	5	38	53	5	0.3	103	101	186	545	676	0.81	38	244.5
137	681443	5474381	D 299	55	1	6	383	1637	45	58	56	2	5	10	31	5	0.2	116	51	159	551	661	0.83	41	185.1
138	747957	6066411	C 5516	61	12	7	377	1515	34	57	43	2	5	10	66	5	0.4	102	86	160	541	668	0.81	35	306.4
139	638621	4324121	D 476	54	15	6	321	1622	48	57	40	1	5	10	28	5	0.2	98	48	153	565	699	0.81	38	267.5
140	748007	4323781	C 5546	74	8	5	301	1610	49	55	42	1	5	10	25	5	0.4	98	45	173	561	692	0.81	38	235.9
141	748577	4323551	B 9286	56	3	5	356	1619	46	56	41	1	5	10	21	5	0.3	98	41	156	568	686	0.83	40	262.0
142	748167	4323691	B 9280	50	9	6	355	1686	50	60	40	1	5	10	21	5	0.4	101	41	154	564	695	0.81	40	309.2
143	237757	4370561	C 5557	56	9	5	354	1518	47	60	37	1	5	10	22	5	0.4	98	42	151	549	668	0.82	41	269.1
144	632874	3981311	D 481	59	11	6	400	1615	49	58	46	3	5	10	40	5	0.4	107	60	163	551	673	0.82	41	296.5
145	748017	4323361	D 486	61	8	6	328	1630	50	59	39	1	5	10	23	5	0.2	99	43	160	570	681	0.84	41	232.8
146	669937	4324011	C 5551	56	8	6	390	1618	44	51	41	2	5	10	48	5	0.2	94	68	158	552	692	0.80	39	201.8
147	638712	4371001	A 1890	56	7	5	372	1530	35	49	42	3	5	10	47	5	0.3	94	67	154	543	667	0.81	52	201.7
148	748247	4323591	A 1885	59	15	7	393	1628	48	54	39	1	5	10	27	5	0.2	94	47	161	557	685	0.81	41	259.1
149	717089	4236381	A 2819	51	8	6	427	1636	47	60	44	4	9	10	57	5	0.4	108	81	157	541	661	0.82	43	314.4
150	747406	3606451	D 1652	54	8	6	432	1625	50	55	47	3	17	10	65	5	0.2	105	97	160	563	690	0.82	44	207.3
151	742317	4237021	A 1896	55	10	7	402	1452	49	53	43	3	12	10	63	5	0.4	99	90	151	558	680	0.82	44	257.7
152	716996	4236911	B 1018	53	14	7	402	1656	49	54	38	1	5	10	22	5	0.4	93	42	157	557	669	0.83	45	263.2
153	650341	5490711	B 9297	61	13	7	373	1632	47	55	41	3	5	24	50	5	0.3	99	84	165	562	681	0.82	42	246.1
154	681501	5491311	D 492	70	8	6	308	1605	50	60	34	1	5	10	17	5	0.4	95	37	168	557	683	0.81	40	295.7
155	681782	5634591	D 503	63	11	6	350	1616	50	60	40	1	5	10	26	5	0.3	101	46	163	558	679	0.82	43	262.6
156	650435	5634461	D 497	65	10	6	376	1590	49	54	42	3	5	10	34	5	0.2	99	54	165	557	667	0.84	42	237.7

Annexe I

ANA	COULEE	ROBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
157	681783	5644101	A 1902	58	10	7	365	1582	48	51	43	2	5	10	37	5	0.4	96	57	158	578	692	0.84	39	291.8
158	650443	5634731	D 513	61	6	5	370	1619	47	51	45	2	5	10	45	5	0.2	98	65	163	549	664	0.83	43	293.9
159	681533	5474611	D 518	62	15	7	353	1671	49	58	43	1	5	10	26	5	0.4	102	46	166	575	696	0.83	39	262.3
160	681869	5634561	D 509	65	12	7	377	1578	38	50	45	1	5	42	48	5	0.3	96	100	167	562	681	0.83	43	254.3
161	681871	5634491	D 537	66	11	7	360	1587	40	58	42	2	5	28	51	5	0.4	102	89	168	544	668	0.81	40	222.8
162	650514	5634651	A 1908	54	10	6	327	1490	27	52	43	2	5	27	39	5	0.2	97	76	148	550	664	0.83	42	273.4
163	681787	5634501	D 524	61	13	7	376	1524	48	56	43	2	5	10	48	5	0.2	101	68	158	549	666	0.82	42	270.1
164	681690	5474841	D 530	60	12	7	336	1540	36	53	42	3	5	43	46	5	0.2	98	99	158	568	680	0.83	42	205.0
165	716993	4236981	B 976	61	6	7	350	1568	42	50	42	2	5	36	61	5	0.2	94	107	162	563	689	0.82	42	275.5
166	748462	4236331	A 2855	69	7	6	355	1579	24	52	43	1	5	40	40	5	0.1	96	90	169	535	653	0.82	44	300.9
167	650013	5474301	A 1934	56	15	7	374	1589	36	59	41	3	5	33	36	5	0.2	103	79	157	567	680	0.83	44	295.8
168	681684	5490931	B 9310	67	14	7	349	1576	46	56	42	1	5	24	35	5	0.2	99	69	166	584	696	0.84	41	331.2
169	639213	5474561	D 543	75	6	7	372	1598	40	57	39	1	5	16	40	5	0.2	97	66	175	554	673	0.82	41	250.1
170	354672	6359302	A 1872	74	14	8	181	1338	41	43	41	14	76	235	98	5	0.1	98	414	170	532	654	0.81	39	202.7
171	354681	6328908	B 9271	72	15	7	178	1330	26	46	40	13	97	240	115	5	0.2	99	457	169	542	666	0.81	38	242.5
172	154744	6334607	D 460	75	9	6	191	1365	32	41	45	14	72	225	117	5	0.1	100	419	173	556	670	0.83	38	186.4
173	354676	6359803	C 5535	85	14	7	191	1405	45	45	41	14	80	250	97	5	0.1	100	432	185	524	641	0.82	40	230.9
174	255044	6329002	B 9264	76	11	7	189	1384	42	43	43	14	76	250	103	5	0.2	100	434	176	555	671	0.83	38	207.9
175	154782	6397001	A 1865	76	8	6	251	1401	30	38	41	14	84	221	100	5	0.2	93	410	177	555	662	0.84	40	193.1
176	354673	6334901	D 456	65	5	6	188	1388	46	37	38	15	90	234	93	5	0.4	90	422	165	563	665	0.85	39	220.5
177	255043	6329403	C 5528	65	15	6	172	1375	42	39	38	15	85	214	95	5	0.2	92	399	161	558	657	0.85	41	247.7

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
178	730314163	5126087	D 1622	75	14	7	213	1466	20	59	5	9	5	11	28	5	0.2	73	49	159	517	616	0.84	40	256.0
179	748371	4236341	D 1658	71	11	7	359	1539	30	58	41	3	5	15	52	5	0.1	102	77	168	522	651	0.80	41	273.0
180	650196	5474571	D 553	71	13	7	339	1521	36	52	46	2	5	30	62	5	0.1	100	102	168	553	675	0.82	40	298.1
181	650157	5474461	A 1945	71	13	7	349	1587	39	52	48	2	5	37	79	5	0.4	102	126	175	560	686	0.82	41	262.0
182	650159	5491391	B 9315	79	11	7	349	1566	49	52	46	1	5	40	77	5	0.3	99	127	181	573	698	0.82	40	271.5
183	650517	5634601	D 562	77	15	7	340	1552	45	59	48	3	5	43	83	5	0.2	110	136	178	569	674	0.84	42	269.3
184	650158	5474651	D 574	78	11	7	353	1606	45	52	48	1	5	35	64	5	0.4	101	109	182	557	679	0.82	39	299.8
185	581404	5474241	A 1951	88	13	8	313	1442	33	55	49	2	5	28	68	5	0.4	106	106	183	548	675	0.81	43	245.2
186	616077	3608191	D 2190	53	10	7	355	1608	31	52	46	2	5	25	37	5	0.1	100	72	154	573	693	0.83	41	249.8
187	650115	5491061	A 1926	83	14	7	339	1552	46	51	46	3	5	18	66	5	0.4	100	94	183	566	699	0.81	42	265.3
188	650195	5474581	A 1928	86	13	7	325	1471	39	51	46	3	5	31	73	5	0.2	100	114	182	545	670	0.81	44	235.9
189	748464	4236591	B 983	61	4	7	364	1625	34	52	47	2	5	31	40	5	0.1	101	81	164	543	660	0.82	44	267.9
190	747410	3606431	D 1711	61	10	6	384	1591	34	57	46	3	5	10	32	5	0.2	106	52	161	581	691	0.84	43	234.1
191	748369	4090301	A 2868	56	15	7	348	1498	26	51	41	2	5	16	35	5	0.1	94	61	150	555	668	0.83	43	294.8
192	730330043	2128036	C 5161	55	10	7	223	1603	30	59	5	9	5	21	19	5	0.1	73	50	146	562	647	0.87	40	267.3
193	730414898	5551050	C 7674	79	8	7	229	1529	50	59	11	14	5	16	34	5	0.1	84	60	168	510	616	0.83	44	292.6
194	730419003	8246033	B 9334	66	13	6	216	1486	44	57	12	12	5	33	28	5	0.1	81	71	153	550	646	0.85	41	336.5
195	730418950	8213039	D 589	74	13	7	214	1435	50	51	11	12	5	22	35	5	0.1	74	67	158	552	647	0.85	40	316.7
196	730427463	8428050	A 1963	71	8	6	218	1484	44	59	11	12	5	16	33	5	0.1	82	59	157	522	628	0.83	42	303.1
197	730427563	8349012	B 9327	70	13	7	234	1480	27	52	10	9	5	27	40	5	0.1	71	77	157	534	640	0.83	41	328.4
198	730419121	8228023	D 584	68	13	8	229	1545	49	59	10	15	5	14	38	5	0.1	84	62	157	562	669	0.84	41	333.8

Annexe I

ANA	COULEE	BOBINE	TUBE	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm	E	Rm	E/R	A%	KV(moy)
199	730418951	8228021	A 1957	68	15	7	233	1508	44	56	13	12	5	26	36	5	0.1	81	72	156	534	639	0.84	38	310.8
200	656739	1316901	C 57	80	12	7	352	1592	39	59	41	1	5	13	23	5	0.4	101	46	180	542	656	0.83	41	319.5
201	238017	4713971	A 1852	65	7	6	363	1604	32	56	46	4	5	26	61	5	0.2	106	97	168	579	680	0.85	42	302.7

LE REPRESENTANT SONATRACH

LE CHEF SERVICE
Suivi Technique, Statistique&Expédition.
BOUHAÏS Abdelakader

Annexe II

[Back](#) [ChemicalBook Home](#)---> [CAS DataBase List](#)---> [7785-26-4](#) [More Spectrum](#)---> (1S)-(-)-alpha-Pinene(7785-4

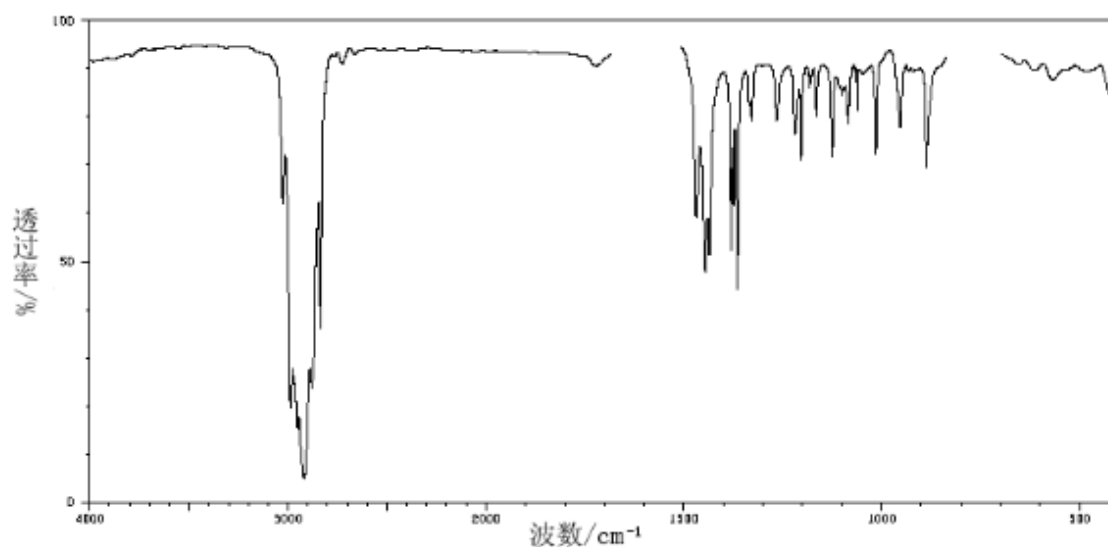
(1S)-(-)-alpha-Pinene(7785-26-4)IR2

Product Basic Information:

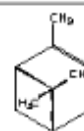
Product Name:(1S)-(-)-alpha-Pinene

CAS: 7785-26-4

CCl₄溶液法



3025	80	1448	48	1266	77	1086	77	611	86
2987	18	1438	49	1221	74	1063	79	568	84
2951	14	1381	50	1205	88	1047	85		
2919	4	1376	59	1182	81	1016	70		
2880	23	1365	43	1165	77	953	74		
2835	35	1338	78	1125	70	887	65		
1470	57	1328	77	1098	81	620	88		



Information Reference: [WinChembase](#)

Annexe II

[Back](#) [ChemicalBook Home](#)---> [CAS DataBase List](#)---> [7785-26-4](#)More Spectrum---> (1S)-(-)-alpha-Pinene(7785-26-4)

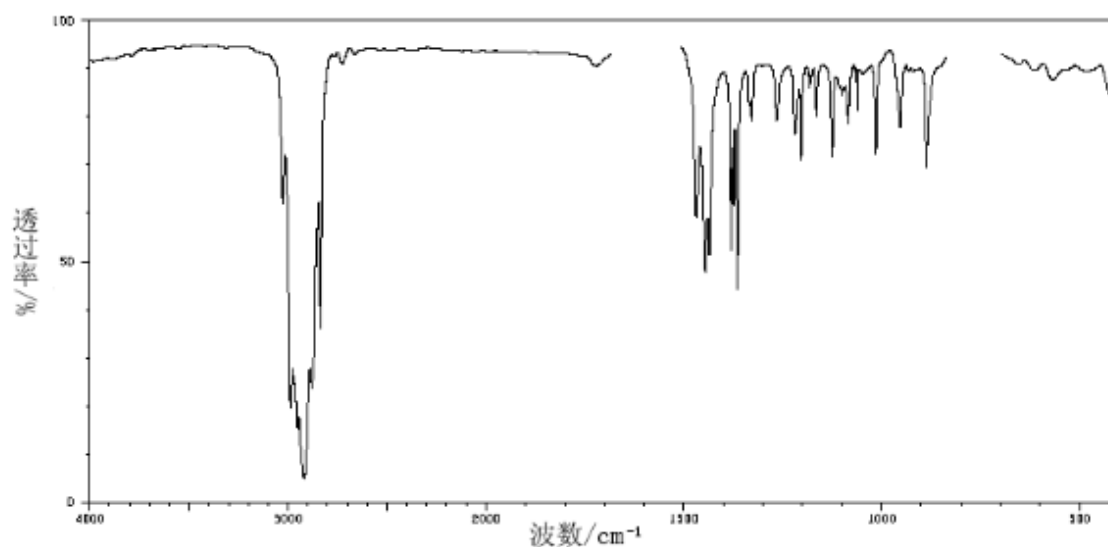
(1S)-(-)-alpha-Pinene(7785-26-4)IR2

Product Basic Information:

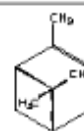
Product Name:(1S)-(-)-alpha-Pinene

CAS: 7785-26-4

CCl4溶液法



3025	80	1448	48	1266	77	1085	77	611	86
2987	18	1438	49	1221	74	1063	79	568	84
2951	14	1381	50	1205	88	1047	85		
2919	4	1376	59	1182	81	1016	70		
2880	23	1365	43	1165	77	953	74		
2835	35	1338	78	1125	70	887	65		
1470	57	1328	77	1098	81	620	88		



Information Reference:[WinChembase](#)

Annexe II

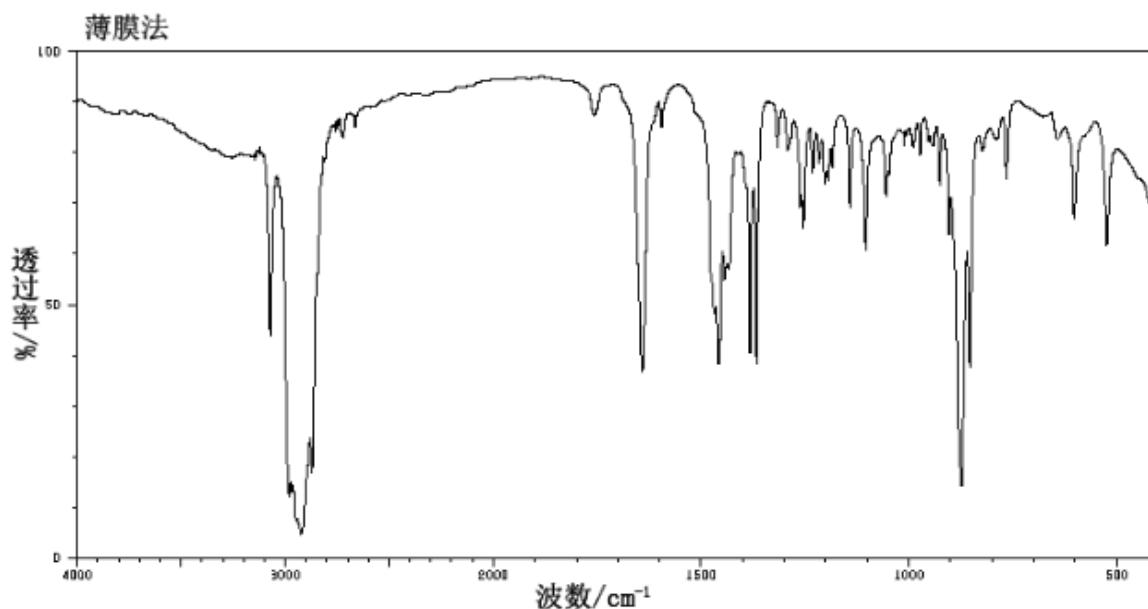
[Back ChemicalBook Home](#)---> [CAS DataBase List](#)---> [18172-67-3More Spectrum](#)---> (1S)-(1)-beta-Pinene(18172-67-3)

(1S)-(1)-beta-Pinene(18172-67-3)IR1

Product Basic Information:

Product Name:(1S)-(1)-beta-Pinene

CAS: 18172-67-3



3071	43	1642	36	1367	37	1196	72	926	70
3058	66	1476	53	1293	77	1185	74	904	62
2979	12	1469	47	1261	60	1143	60	874	14
2966	13	1458	37	1256	64	1104	58	864	36
2948	7	1444	53	1232	74	1055	70	785	72
2923	4	1433	55	1217	74	1048	72	603	54
2869	16	1383	30	1202	72	973	77	625	60

C[C@H]1C=CC[C@@H]2C[C@@H]1C2

Information Reference: [WinChembase](#)

ملخص

جاء هذا العمل بهدف دراسة فعالية تثبيط الزيوت العطرية لأوراق وبذور شجرة السرو كمثبطات عضوية ضد التآكل والفرق بينها، على عينات مختلفة (ملحمة وغير ملحمة) من الفولاذ X70 المستخدم في نقل المحروقات، في وسط حمض هيدروكلوريك HCl 1M، حيث استخدمنا تقنية التبخير بطريقة التقطير لاستخراج الزيوت، والد (CCM) وطيف الأشعة تحت الحمراء FTIR لدراسة بعض خصائصها، كذلك استخدمنا المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) واختبارات الذبذبات الصوتية والصلادة (HV) لدراسة خصائص الـ X70. وأجرينا اختبار التآكل بتقنيتين مختلفتين (الفقدان الكتلي والكهروكيميائي) إضافة إلى المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لدراسة حالة السطح بعد التآكل. حيث أظهرت أهم النتائج أن الزيوت المدروسة متقاربة من ناحية الخصائص، كما انها تحتوي على نفس العناصر (المركبات) الكيميائية، حيث يشكل α -Pinène العنصر الكيميائي الغالب فيها، إضافة الى عدم وجود اختلاف كبير في الخواص الميكانيكية للعينات الملحمة وغير الملحمة.

كما أشارت نتائج اختبارات التآكل لكلا التقنيتين إلى أن فعالية تثبيط زيت الأوراق أكبر منها في زيت البذور، غير أن فعالية تثبيط هذه الزيوت سجلت بنسب عالية في العينات الملحمة مقارنة بنظيرتها غير الملحمة في اختبار الفقدان الكهرو كيميائي، على عكس ما أظهرته نتائج اختبار الفقدان الكتلي، حيث جاءت نسبة فعالية كلا المثبطين في العينات غير الملحمة أكبر منها في العينات الملحمة.

الكلمات المفتاحية: الزيوت العطرية، السرو، خطوط الأنابيب، ملحمة، غير ملحمة، تآكل.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet d'inhibition des huiles essentielles (rameaux et cônes) du *C. sempervirens. L.* contre la corrosion d'acier X70 (soudés et non soudés) dans un milieu d'acide HCl (1M).

Pour ce faire, nous avons utilisé la chromatographie sur couche CCM et le FTIR pour caractériser les HE, issu par la méthode d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, la caractérisation de l'acier X70 a été réalisé par MEB pour la microstructure, la microdureté et ultrason pour les modules élastiques. Ainsi que l'utilisation de la technique (perte de masse et potentiodynamique) pour le test de corrosion de l'acier en absence et en présence d'inhibiteurs organiques et leur efficacité d'inhibition.

Les résultats ont montré que les deux huiles ont presque la même nature et se compose essentiellement de α -Pinène. Les résultats de la microdureté a montré que la zone soudée est moins dure que la zone non soudée, avec une similitude des propriétés mécaniques. L'efficacité de l'inhibition des huiles essentielles pour *les cupressus Sempervirens. L* est supérieur à celle des huiles des cônes. Nous avons constaté une contradiction dans la vitesse de corrosion donnée par les deux tests. Le test électrochimique a montré que la vitesse de corrosion des échantillons non soudées et plus grandes que celle des échantillons soudés contrairement au test basé sur la perte de masse qui donne le résultat inverse.

Mots clés : Huile essentiel, *C. sempervirens. L.*, pipeline, soudé, non soudé, corrosion.